

NGHIÊN CỨU PHÂN HỦY THUỐC BẢO VỆ THỰC VẬT, ĐÃ HẾT HẠN SỬ DỤNG BẰNG XÚC TÁC PHỨC CỦA Co(II) VỚI AXETYLAXETON

Lê Văn Huỳnh*, Trương Thị Thủy, Trần Thị Hà

Trường Đại học Kinh tế – Kỹ thuật Công nghiệp

Đến Toà soạn 20-4-2015; Chấp nhận đăng 20-12-2015

Abstract

The living environment is severely contaminated by the toxic wastes discharged into the environment, which polluted land, water and air environments. The waste is a direct threat to human living environment, as well as living organisms on Earth. There have been many methods are to handle the hazardous waste such as: Processing of domestic wastewater, industrial wastewater, process waste gas and solid waste. Especially the handling of plant protection drugs used in agriculture has expired is extremely difficulties, requiring the cost of handling very expensive. This paper presents the result of applied research, catalysis, complex, created by ion Co(II) with Axetylaxeton (Acac), to the destruction of pesticide DDT (dichloro-diphenyl-trichloroethane) has expired use duration, must be destroyed. The results DDT the destruction of time 120 minutes achieved 90.4 % performance. The obtained results are the scientific basis for the use of catalytic complex [Co(Acac)]⁺ in the production process technology.

Keywords. Handling of plant protection drugs, pollution, waste discharge, environment.

1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Hợp chất thuốc trừ sâu dichloro-diphenyl-trichloroetan DDT, có công thức phân tử C₁₄H₉Cl₅ là một hỗn hợp nhiều đồng phân, gồm hai vòng thơm có chứa Clo, trong đó đồng phân para có độ độc tính cao nhất đối với côn trùng, do nhà sinh hoá học Paul Muller người Thụy sĩ tìm ra, đã được sử dụng nhiều trong nông, lâm nghiệp, nhất là trong lĩnh vực y tế, được sử dụng để phun muỗi, diệt côn trùng [1, 2, 4, 7].

Trong quá trình sử dụng DDT, ngoài tính chất tích cực là tiêu diệt sâu bọ phá hại mùa màng, mang lại năng suất cho cây trồng, khử trùng và diệt muỗi kiểm soát mầm mống gây bệnh sốt rét. Song cũng gây ra những ảnh hưởng tiêu cực tới môi trường sống, khi bị DDT thâm nhập vào cơ thể con người, qua các con đường khác nhau, nó phá hủy các cơ quan nội tạng của con người, gây ra các bệnh về thần kinh, rối loạn chức năng gan, gây ra các bệnh ung thư, ảnh hưởng nghiêm trọng đến sức khỏe con người [3, 4].

DDT cho đến nay đã bị cấm sử dụng, song bằng nhiều con đường khác nhau, người ta vẫn tiếp tục sử dụng, do giá thành rẻ, dễ sản xuất đặc biệt là nhập lậu từ Trung Quốc. Còn tồn đọng một lượng lớn thuốc bảo vệ thực vật DDT đã quá hạn sử dụng tại Việt Nam, cần phải thu gom tiêu hủy. Song, việc tiêu hủy DDT là vô cùng tốn kém về thời gian, cũng như chi phí cho quá trình tiêu hủy, sao cho không

phát sinh ra các chất độc hại cho môi trường sống của các loài sinh vật. Bằng nhiều phương pháp khác nhau như: phương pháp đốt, chôn lấp và phương pháp hóa học [1, 4, 7].

Phương pháp đốt phải tiêu tốn nhiều năng lượng, song lại phát sinh ra các chất khí độc hại hơn đặc biệt là khí Clo cũng cần phải xử lý. Phương pháp chôn lấp cũng rất tốn kém, đòi hỏi một chu trình khép kín hoàn toàn trong bể chứa, nếu bể chứa bị rò rỉ đó là nguy cơ chất độc hại ngấm vào môi trường đất, sẽ ảnh hưởng trực tiếp đến nguồn nước ngầm. Phương pháp hóa học dùng phản ứng hóa học để tạo ra các sản phẩm ít độc hại hơn [2, 5, 6].

Bài báo này là kết quả nghiên cứu ứng dụng xúc tác phức đồng thể của Co(II) với Axetylaxeton, để tiêu hủy xử lý chất thải độc hại thuốc trừ sâu DDT. Kết quả xử lý DDT trong khoảng thời gian 120 phút đạt hiệu suất 90,4 %. Ưu điểm của phương pháp này là phản ứng xảy ra ở điều kiện thường, với tốc độ và độ chọn lọc cao. Kết quả nghiên cứu là cơ sở khoa học cho việc ứng dụng xúc tác phức vào trong các quá trình công nghệ sản xuất.

2. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

Các hóa chất được sử dụng có độ sạch PA. Tạo nguồn ion Co(II) từ dung dịch CoSO₄; Axetylaxeton (Acac) đóng vai trò là ligand tạo phức với ion Co(II); H₂O₂ là chất oxi hoá; Hydroquinon (Hq) được sử

dụng là chất ức chế; pH của dung dịch phản ứng được đo trên máy KEN-AT-500N của Mỹ; NaOH và HClO₄ được sử dụng để điều chỉnh pH của dung dịch phản ứng.

Nhiệt độ được duy trì ở nhiệt độ 30 °C nhờ máy ổn nhiệt U10. DDT đóng vai trò là cơ chất cần phải phân hủy.

Phương pháp được sử dụng để nghiên cứu là sắc ký khí khối phổ GC/MS (Gas Chromatography Mass Spectrometry) là một trong những phương pháp sắc ký hiện đại nhất hiện nay, với độ nhạy và độ chọn lọc cao, được sử dụng trong các nghiên cứu và phân tích kết hợp, có thể đánh giá, phân tích định tính và định lượng các mẫu cần nghiên cứu.

Phân sắc ký khí (GC) dùng để phân tích hỗn hợp các chất và tìm ra chất cần phân tích.

Phân khối phổ (MS) dùng để xác định khối lượng của phân tử hợp chất, hay từng phần tách riêng của nó, xác định cấu trúc của một hợp chất và nồng độ các chất trong mẫu, dựa trên tỷ lệ khối lượng trên điện tích của ion (M/Z). Từ đó, có thể xác định được thành phần hóa học của mẫu.

Phương pháp GC/MS dùng để xác định các sản phẩm chuyển hoá cơ chất bằng hệ xúc tác phức, phát hiện sự xuất hiện cũng như biến mất của các sản phẩm trung gian. Độ chuyển hóa cơ chất theo thời gian phân hủy tính theo công thức sau:

$$\alpha = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100\% \quad (1)$$

Trong đó: C₀ là nồng độ cơ chất trong dung dịch

phản ứng trước khi phản ứng; C là nồng độ cơ chất còn lại sau những khoảng thời gian chuyển hóa.

Xác định phần trăm DDT bị chuyển hóa, xây dựng đường chuẩn định lượng DDT theo tín hiệu sắc đồ tổng ion phổ khối TIC, rồi định lượng nồng độ DDT còn lại theo thời gian phản ứng bằng đường chuẩn này.

Xác định lượng DDT còn lại theo thời gian và định danh các sản phẩm phân hủy của DDT theo thời gian, bằng kỹ thuật sắc ký khí khối phổ 6890GC Plus - 5973N MSD của hãng Agilent Technologies (USA). Các mẫu nghiên cứu đều có thể tích bằng nhau, sau những khoảng thời gian nhất định, ngay lập tức đưa toàn bộ mẫu đi xử lý, chiết tách, làm sạch và phân tích trên hệ thống GC/MS.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Nghiên cứu độ chuyển hóa DDT

Hệ phản ứng được sử dụng để nghiên cứu là:

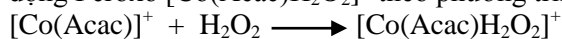


Phức tạo bởi ion Co²⁺ với Axetylaxeton (Acac) đóng vai trò là chất xúc tác [Co(Acac)]⁺ cho quá trình phân hủy cơ chất có nồng độ 10⁻⁵ M; nồng độ [H₂O₂]₀ = 10⁻² M. Nhiệt độ được duy trì ở 30 °C. Tiến hành phân hủy các mẫu, sau những khoảng thời gian khác nhau, từ 0 đến 120 phút, dùng phản ứng bằng chất ức chế Hq để phân tích mẫu.

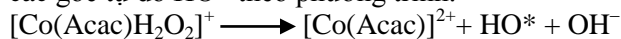
Bảng 1: Độ chuyển hóa cơ chất DDT theo thời gian phản ứng

Thời gian (phút)	0	10	20	40	60	80	100	120
Nồng độ C (mg/l)	1	0,773	0,587	0,346	0,215	0,149	0,105	0,096
α (%)	0	22,7	41,3	65,4	78,5	85,1	89,5	90,4

Kết quả nghiên cứu được thể hiện trên bảng 1 và hình 1 cho thấy: diện tích pic của cơ chất DDT giảm dần theo thời gian. Nguyên nhân là do, trong cầu nội của phức xúc tác [Co(Acac)]⁺ còn nhiều vị trí còn trống, nên phân tử H₂O₂ đã thâm nhập vào cầu nội của phức, tạo thành phức trung gian hoạt động Peroxo [Co(Acac)H₂O₂]⁺ theo phương trình:



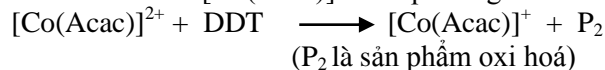
Lúc này trong phân tử phức Peroxo diễn ra quá trình phân hủy H₂O₂ ngay trong cầu nội, tạo thành các gốc tự do HO* theo phương trình:



Các gốc tự do HO* sinh ra, đã oxi hoá ngay cơ chất DDT, tạo thành các sản phẩm oxi hóa khác có khối lượng phân tử nhỏ hơn theo phương trình:



Mặt khác, ion Co(III) trong phức [Co(Acac)]²⁺ cũng khử một phần cơ chất DDT, để tạo ra các sản phẩm oxi hóa khác, đồng thời phục hồi dạng phức xúc tác ban đầu [Co(Acac)]⁺ theo phương trình:



Quá trình cứ lặp đi, lặp lại, cơ chất DDT dần dần bị phân hủy thành các sản phẩm oxi hóa có khối lượng phân tử nhỏ hơn, ít độc hại hơn và phức xúc tác luôn được phục hồi sau phản ứng.

Nhìn vào đồ thị trên hình 1 cho thấy, nồng độ của cơ chất DDT giảm dần theo thời gian và hiệu suất của quá trình chuyển hóa DDT, tăng dần theo thời gian được thể hiện trên hình 2, sau khoảng thời

gian 120 phút, đạt 90,4 %.

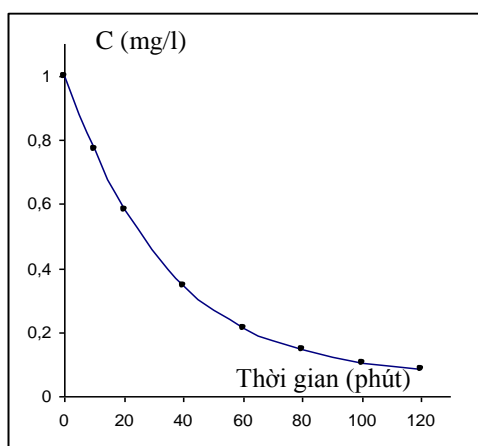
3.2. Xác định các sản phẩm oxi hóa DDT

Bằng phương pháp GC/MS (Gas Chromatography Mass Spectrometry) để phân hủy DDT theo thời gian cho thấy:

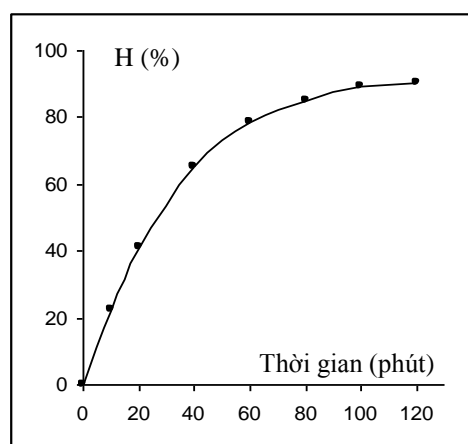
Dưới tác dụng của xúc tác phức $[\text{Co}(\text{Acac})]^+$, cơ chất DDT đã bị phân hủy, tạo thành các sản phẩm trung gian khác nhau. Phân tử DDT bị phân cắt thành nhiều mảnh, thời gian càng dài, thì sự phân cắt

thành nhiều mảnh nhỏ hơn, có thể bị oxi hóa sâu đến CO_2 , H_2O và Cl_2 . Bằng phương pháp GC/MS đã định danh được một số sản phẩm, các sản phẩm đặc trưng được thể hiện trên bảng 2.

Như vậy, dưới tác dụng của xúc tác phức mà phân tử DDT đã bị phân hủy, diện tích pic của DDT giảm dần, nồng độ DDT đã giảm dần theo thời gian, do bị phân hủy thành nhiều mảnh phân tử khác nhau có khối lượng phân tử càng nhỏ dần, xuất hiện nhiều sản phẩm trung gian khác nhau.



Hình 1: Sự phụ thuộc của C vào thời gian



Hình 2: Hiệu suất xử lý DDT theo thời gian

Bảng 2: Sự phụ thuộc của diện tích pic TIC của các chất vào thời gian phản ứng

Thời gian (min)	10	20	40	60	80	100	120
Sản phẩm							
DDT $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{Cl}_5$	$3,228 \times 10^6$	$1,813 \times 10^6$	$1,651 \times 10^6$	$1,109 \times 10^6$	$0,807 \times 10^6$	$0,582 \times 10^6$	$0,307 \times 10^6$
$(\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl})_2\text{CH}_2$	$1,952 \times 10^5$	$3,998 \times 10^5$	$5,027 \times 10^5$	$5,861 \times 10^5$	$6,364 \times 10^5$	$6,835 \times 10^5$	$6,568 \times 10^5$
p-clorotoluen $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}-\text{CH}_3$	$2,092 \times 10^5$	$3,993 \times 10^5$	$5,015 \times 10^5$	$5,847 \times 10^5$	$6,441 \times 10^5$	$6,623 \times 10^5$	$6,519 \times 10^5$
Chlorobenzen $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	$1,878 \times 10^5$	$2,137 \times 10^5$	$2,529 \times 10^5$	$2,532 \times 10^5$	$2,743 \times 10^5$	$2,912 \times 10^5$	$2,837 \times 10^5$
1,1,1-tricloroethan CH_3-CCl_3	1791	1835	$6,089 \times 10^4$	$8,036 \times 10^5$	$9,157 \times 10^5$	$9,985 \times 10^5$	$1,024 \times 10^6$
Cloroform CHCl_3	1897	1934	$1,327 \times 10^4$	$1,742 \times 10^4$	$2,519 \times 10^4$	$4,647 \times 10^4$	$7,219 \times 10^4$

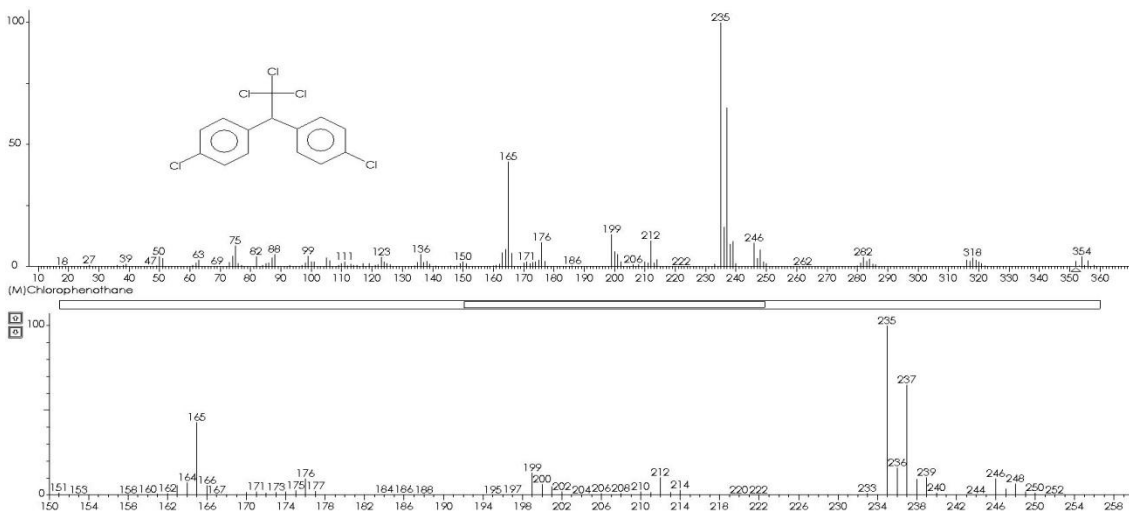
Các giá trị đặc trưng của phổ khối lượng (M/Z) của các sản phẩm oxi hóa được thể hiện trên bảng 3 cho thấy: Dưới tác dụng của xúc tác phức $[\text{Co}(\text{Acac})]^+$, mà từ phân tử lớn DDT, đã bị phân cắt thành nhiều mảnh có khối lượng phân tử nhỏ hơn, tạo thành các hợp chất ít gây độc hại hơn đối với sinh vật sống. Điều này chứng tỏ, vai trò của xúc tác phức $[\text{Co}(\text{Acac})]^+$ đã xúc tác cho quá trình phân hủy

các hợp chất hữu cơ, xử lý các chất thải độc hại bảo vệ môi trường.

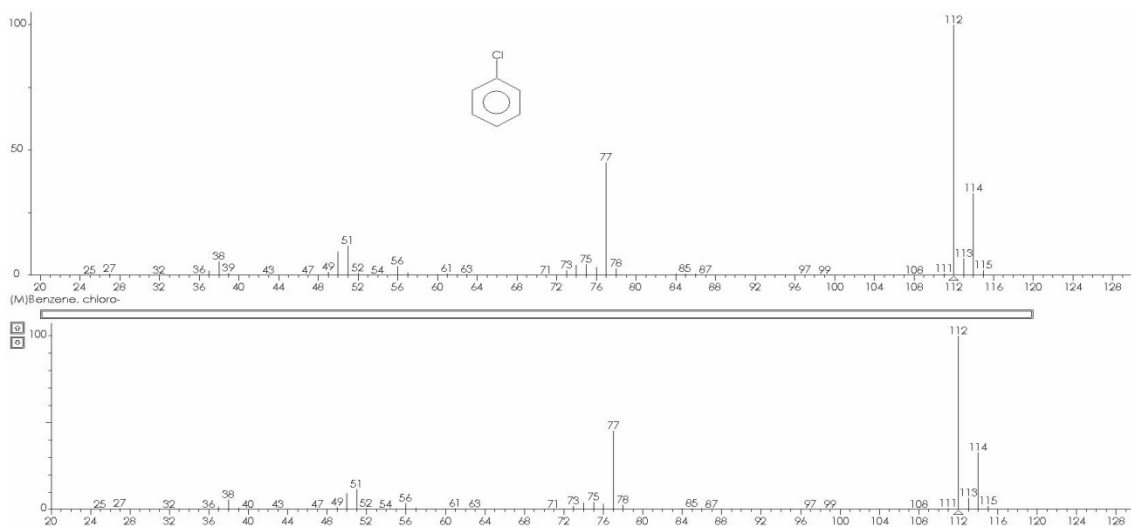
Bằng phương pháp GC/MS đã chỉ ra rằng, quá trình phân hủy phân tử DDT dưới tác dụng của xúc tác phức $[\text{Co}(\text{Acac})]^+$, đã sinh ra các sản phẩm khác, có khối lượng phân tử nhỏ hơn, các kết quả nghiên cứu được thể hiện trên hình 3 đến hình 6.

Bảng 3: Các giá trị đặc trưng trong phổ khối lượng của các sản phẩm phân hủy (M/Z)

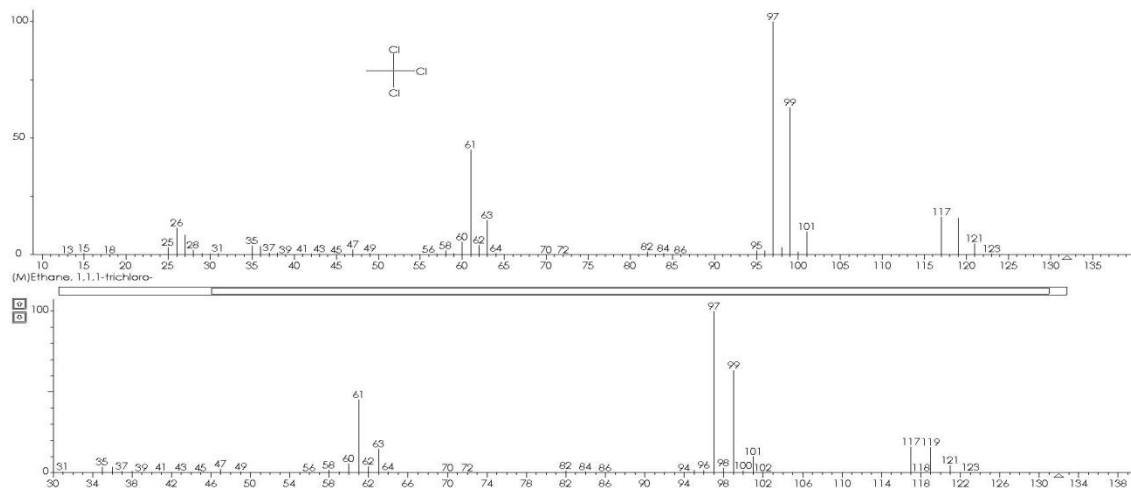
DDT C ₁₄ H ₉ Cl ₅			<i>p</i> -Chlorotoluen C ₆ H ₄ Cl-CH ₃			Chlorobenzen C ₆ H ₅ Cl			1,1,1-Trichloetan CH ₃ -CCl ₃			Chloroform CHCl ₃		
M/Z	Tỷ lệ %	Công thức	M/Z	Tỷ lệ %	Công thức	M/Z	Tỷ lệ %	Công thức	M/Z	Tỷ lệ %	Công thức	M/Z	Tỷ lệ %	Công thức
265	43,1	C ₁₄ H ₉ - Cl ₅ ⁺	39	10,8	CH ₂ Cl -H ⁺	38	5,7	C ₆ H ₅ ⁺	26	11,8	C ₂ H ₃ - Cl ₂ ⁺	35	18,6	CH- Cl ⁺
276	10,0		50	4,7		50	9,6		27	8,8		37	5,8	
292	13,4		51	5,5		51	12,0		60	5,8		47	35,1	
316	10,7		63	11,2		56	3,9		61	45,3		48	16,0	
355	100		65	15,6		74	4,3		63	14,9		49	12,2	
356	16,3		89	7,5	75	4,6	97	100	50	5,1				
357	65,1		91	100	C ₇ H ₇ ⁺	77	45,3	C ₆ H ₅ ⁺	99	63,4	82	3,8		
358	9,5		92	8,4		112	100	C ₆ H ₅ ⁺	101	10,1	83	100	CH- Cl ₂ ⁺	
359	10,5		126	20,8	C ₇ H ₇ ⁻	113	6,9	-Cl ⁺	117	16,4	CCl ₃ ⁺	85	63,6	
361	9,9		128	6,1	Cl ⁺	114	32,9		119	16,0		87	9,5	



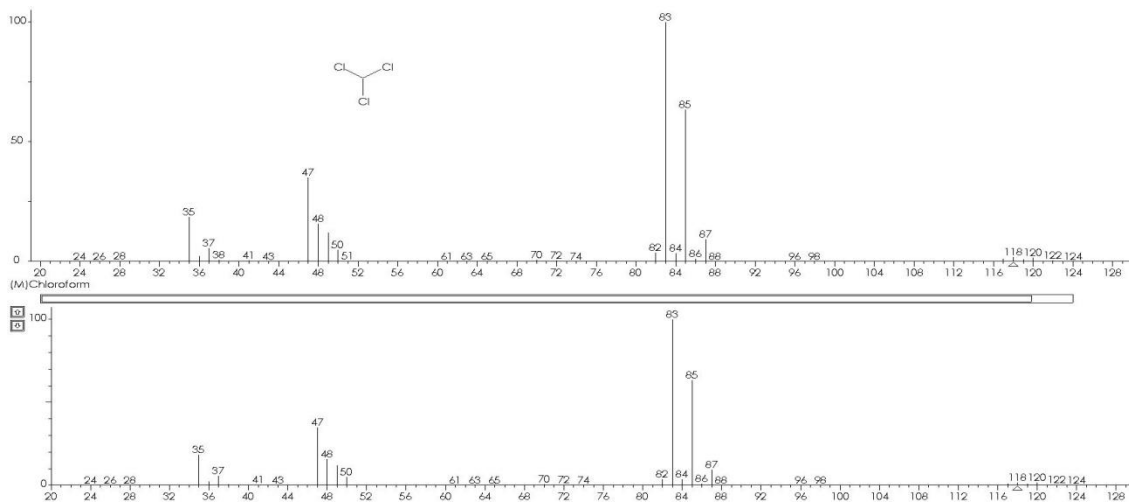
Hình 3: Khối phổ của phân tử DDT



Hình 4: Khối phổ của phân tử chlorobenzen



Hình 5: Khối phổ của phân tử 1,1,1-trichloroetan



Hình 6: Khối phổ của phân tử chloroform

Các sản phẩm sinh ra trong quá trình phân hủy DDT chủ yếu là *p*-chlorotoluen, chlorobenzen, 1,1,1-trichloroetan và chloroform, thời gian càng dài thì quá trình phân hủy càng sâu, tạo ra các sản phẩm có khối lượng phân tử nhỏ hơn và ít gây độc hại hơn đối với môi trường sống.

Chứng tỏ xúc tác phức $[\text{Co}(\text{Acac})]^+$, đóng vai trò là chất xúc tác cho quá trình phân hủy các chất thải độc hại như thuốc trừ sâu DDT bảo vệ môi trường.

4. KẾT LUẬN

Phức $[\text{Co}(\text{Acac})]^+$ là chất xúc tác, trong quá trình phân hủy chất thải độc hại thuốc trừ sâu DDT (dichloro-diphenyl-trichloroetan), sau thời gian 120 phút xử lý, đạt hiệu suất là 90,4 %, chứng tỏ khả năng ứng dụng xúc tác phức vào quá trình tiêu hủy các chất thải độc hại, đạt kết quả tốt, nhằm giảm thiểu tác hại gây ô nhiễm môi trường.

Kết quả nghiên cứu là cơ sở khoa học, cho việc ứng dụng xúc tác phức $[\text{Co}(\text{Acac})]^+$, vào trong các quá trình công nghệ sản xuất.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. D. Weismann, M. Lohse. *Sulfid-Praxishandbuch der Abwassertechnik; Geruch, Gefahr, Korrosion verhindern und Kosten beherrschen*, Auflage, VULKAN-Verlag, Deutschland (2007).
2. Michael Röper. *Homogene Katalyse in der chemischen Industrie*. In: *Chemie in unserer Zeit*, Jg. 40, Heft 2, S. 126-135 (2006).
3. Hans-Jürgen Leist. *Wasserversorgung in Deutschland - Kritik und Lösungsansätze*, oekom, München (2007).
4. Đặng Đình Bạch, Nguyễn Văn Hải. *Hoá học môi trường*, Nxb. Khoa học và Kỹ thuật Hà Nội (2006).
5. Lê Văn Huỳnh, Nguyễn Văn Xuyên, Nguyễn Minh Tuyền. *Nghiên cứu sự tạo thành và phân hủy gốc tự*

do HO^* , xác định hằng số tốc độ oxi hoá Indigocarmin (Ind) bằng phương pháp dùng các chất ức chế (In) trong hệ: $H_2O-Co(II)-Axetylxeton (Acc)-Ind-In-H_2O_2$, Tạp chí Khoa học và Công nghệ các trường Đại học kỹ thuật, số 85, 126-131 (2011).

6. Lê Văn Huỳnh. Nghiên cứu xử lý nước thải ngâm tre nứa bằng H_2O_2 dưới tác dụng của xúc tác phức $[Co(Acac)]^+$, Tạp chí Hoá học, **50(4)**, 471-475 (2012).
7. Lê Văn Khoa. *Khoa học môi trường*, Nxb. Giáo dục (2007).

Liên hệ: Lê Văn Huỳnh

Trường Đại học Kinh tế - Kỹ thuật Công nghiệp
Số 353, Trần Hưng Đạo, Thành phố Nam Định hoặc
Số 456, Minh Khai, Quận Hai Bà Trưng, Hà Nội
E-mail: lehuynh1058@gmail.com; Điện thoại: 0912208709.