

ĐẠI HỌC QUỐC GIA HÀ NỘI
TRƯỜNG ĐẠI HỌC KHOA HỌC TỰ NHIÊN

Phạm Việt Đức

**NGHIÊN CỨU ỨNG DỤNG Fe^0 NANO ĐỂ XỬ LÝ 2,4-D
VÀ 2,4,5-T TRONG ĐẤT NHIỄM CHẤT ĐỘC HOÁ HỌC**

DỰ THẢO LUẬN ÁN TIẾN SĨ KHOA HỌC MÔI TRƯỜNG

HÀ NỘI - 2020

Công trình được hoàn thành tại: Bộ môn Tài nguyên và Môi trường đất, khoa Môi trường, trường Đại học Khoa học Tự nhiên.

Người hướng dẫn khoa học: PGS TS Lê Đức

PGS TS Đinh Ngọc Tấn

Phản biện:

.....

Phản biện:

.....

Phản biện:

.....

Luận án sẽ được bảo vệ trước Hội đồng cấp Đại học Quốc gia chấm luận án tiến sĩ họp tại

vào hồi giờ ngày tháng năm 20...

Có thể tìm hiểu luận án tại:

- Thư viện Quốc gia Việt Nam

- Trung tâm Thông tin - Thư viện, Đại học Quốc gia Hà Nội

MỞ ĐẦU

1. Tính cấp thiết của đề tài luận án

Trong cuộc chiến tranh ở miền Nam Việt Nam, từ năm 1961 đến năm 1972, để hủy diệt, phát quang thảm thực vật trên chiến trường, Mỹ đã sử dụng hơn 76,9 triệu lít chất độc diệt cây, trong đó có chứa thành phần chủ yếu là 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) và 2,4,5-Trichlorophenoxyacetic acid (2,4,5-T).

Sân bay Biên Hòa là một căn cứ chính của hai chiến dịch Ranch Hand và chiến dịch Pacer Ivy tại miền Nam Việt Nam. Trong chiến dịch Ranch Hand, theo các số liệu do quân đội Mỹ cung cấp, tại đây có khoảng hơn 98.000 thùng phuy (loại 208 lít) chất da cam, 45.000 thùng chất trắng và 16.000 thùng chất xanh đã được lưu trữ và sử dụng. Hậu quả cho đến nay, hàm lượng chất da cam/dioxin tồn lưu trong đất với hàm lượng lên đến hàng trăm ngàn ppt-TEQ [27]. Hội Chữ Thập đỏ Việt Nam ước lượng khoảng 1 triệu nạn nhân đã bị tàn phế hoặc bệnh tật vì chất độc da cam [25]. Do vậy, cuộc chiến tranh đã đi qua hơn 40 năm nhưng hậu quả đã và đang để lại rất nặng nề và lâu dài đối với sức khoẻ con người, thiên nhiên và môi trường Việt Nam.

Ngoài nguồn nhiễm 2,4-D; 2,4,5-T từ chất độc hóa học sau chiến tranh, không thể không kể đến nguồn nhiễm từ hoá chất bảo vệ thực vật (BVTV) được sử dụng trong nông nghiệp. Trong 03 năm gần đây, hàng năm Việt Nam đã nhập và sử dụng từ 70.000 - 100.000 tấn hóa chất BVTV (Cục Bảo vệ thực vật, 2015).

Trên thế giới đã có nhiều công nghệ xử lý chất độc da cam/dioxin được nghiên cứu và áp dụng thử nghiệm. Ở Việt Nam, đến nay đã cho phép xử lý thử nghiệm nhiều công nghệ như: công nghệ giải hấp nhiệt, công nghệ rửa đất, công nghệ chôn

lắp cô lập, ... Tuy nhiên, đến nay vẫn chưa có công nghệ nào áp dụng xử lý triệt để nhằm loại bỏ hoàn toàn chất da cam/dioxin một cách an toàn mà chủ yếu là áp dụng phương pháp ngăn chặn lan tỏa ô nhiễm bằng công nghệ chôn lấp cô lập.

Hiện nay, đã có nhiều công trình trên thế giới và ở trong nước nghiên cứu về khả năng của Fe^0 nano trong việc xử lý ô nhiễm môi trường như: xử lý nước thải có chứa các hợp chất hữu cơ khó phân huỷ POPs, xử lý kim loại nặng, xử lý hoá chất bảo vệ thực vật trong đất và nước, xử lý các hợp chất cơ clo, ... [8,24,30,..]. Theo các tài liệu này, Fe^0 nano hoàn toàn không độc và an toàn với môi trường, việc sử dụng Fe^0 nano trong xử lý ô nhiễm môi trường đạt hiệu suất rất cao và với giá thành hợp lý.

Vấn đề đặt ra là làm thế nào để ứng dụng công nghệ vật liệu nano để xử lý 2,4-D và 2,4,5-T ô nhiễm trong môi trường đất cho phù hợp với điều kiện của Việt Nam.

Với những lý do trên nghiên cứu sinh đã lựa chọn đề tài **“Nghiên cứu ứng dụng Fe^0 nano để xử lý 2,4-D và 2,4,5-T trong đất nhiễm chất độc hoá học”**.

2. Ý nghĩa khoa học và thực tiễn của luận án

Luận án góp phần làm sáng tỏ vai trò của Fe^0 nano trong việc xử lý các hợp chất cơ clo bền vững trong môi trường nói chung và 2,4-D; 2,4,5-T nói riêng.

Kết quả thực hiện luận án góp phần bổ sung thêm phương pháp xử lý đất nhiễm chất độc da cam, góp phần làm sạch đất nhiễm 2,4-D và 2,4,5-T ở sân bay Biên Hòa.

Đề tài nghiên cứu thực hiện luận án có triển vọng thực tiễn cao, tiếp nhận được công nghệ tiên tiến, góp phần vào việc xử lý các chất ô nhiễm POPs và sự nghiệp bảo vệ môi trường.

3. Mục tiêu của luận án

Nghiên cứu ứng dụng vật liệu Fe^0 nano để xử lý đất nhiễm 2,4-D và 2,4,5-T.

Nghiên cứu xử lý 2,4-D và 2,4,5-T trong đất nhiễm chất độc da cam tại sân bay Biên Hòa.

4. Tính mới của luận án

Đã xác định được cơ chế phân hủy 2,4-D và 2,4,5-T trong dung dịch bằng Fe^0 nano là phản ứng khử clo và phản ứng oxy hóa trong điều kiện có oxy. Xác định được sản phẩm trung gian của quá trình xử lý 2,4-D và 2,4,5-T bằng Fe^0 nano là 2,4-DCP; 2,4,5-TCP và Parachlorophenol.

Đã xác định được các điều kiện kỹ thuật để xử lý hợp chất 2,4-D và 2,4,5-T trong môi trường nước và đất. Ứng dụng Fe^0 nano để xử lý hiệu quả 2,4-D và 2,4,5-T trong đất nhiễm chất độc da cam tại sân bay Biên Hòa ở qui mô phòng thí nghiệm.

CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN

1.1. Chất độc da cam, chất diệt cỏ và ảnh hưởng tới con người và môi trường

Chất độc da cam là chất độc làm rụng lá cây được quân đội Hoa Kỳ sử dụng tại Việt Nam. Axit 2,4-Dichlorophenoxyacetic (2,4-D) và axit 2,4,5-Trichlorophenoxyacetic là những hợp chất được sử dụng phổ biến nhất trong số các chất diệt cỏ chlorophenoxy. Trong chiến tranh ở Việt Nam, nó được Mỹ sử dụng như một chất khai quang, nhằm phá hủy thảm thực vật khi kết hợp giữa 2,4,5-T với 2,4-D theo tỉ lệ 1:1 tạo thành chất độc da cam.

Đến nay, ngày càng nhiều hợp chất hóa học được dùng trong nông nghiệp để trừ cỏ dại. Đến năm 1972, số loại thuốc trừ cỏ dùng trong nông nghiệp đã tăng lên tới 140 các loại hóa chất và từ đó đã chế ra 5.000 đến 6.000 chế phẩm thuốc trừ cỏ khác nhau [13]. Số lượng thuốc nhập khẩu từ năm 2010 đến 2014 tăng từ 72.560 tấn đến 116.582 tấn, trong đó thuốc trừ cỏ chiếm tỷ lệ cao từ năm 2010 đến 2012 [6].

Trong cuộc chiến tranh ở Việt Nam, hơn hai triệu ha rừng nội địa và đất trồng trọt bị tác động ở nhiều mức khác nhau, phá hoại nặng nề sinh thái rừng phong phú ở miền Nam Việt Nam [25]. Theo NAS (2003) và Stelman (2003), trong số 20.585 làng mạc được ghi nhận trong cơ sở dữ liệu, có 3.181 làng bị phun rải trực tiếp, với số dân trong đó bị phơi nhiễm vào khoảng 2,1- 4,8 triệu người [93]. 2,4-D và 2,4,5-T gây nhiều bệnh tật đối với động vật và người như: ung thư, các bất thường về sinh sản, dị dạng, dị tật bẩm sinh, rối loạn tâm thần, ... Các cơ quan y tế ở Việt Nam ước tính khoảng 400.000 người đã bị chết hoặc tàn tật, khoảng 500.000 trẻ em sinh ra bị dị dạng, dị tật bởi chất độc hóa học này [25].

1.2. Các phương pháp xử lý hợp chất cơ clo khó phân hủy

Đến nay, trên thế giới đã nghiên cứu và ứng dụng nhiều công nghệ xử lý hợp chất hữu cơ clo khó phân hủy, như: phương pháp ô xy hóa, thủy phân, ô xi hóa bằng khí ứôt, hấp phụ, phân hủy nhiệt, rửa đất, cô lập, giải hấp nhiệt, xử lý bằng vật liệu nano. Tuy nhiên, mỗi phương pháp đều có những ưu điểm, nhược điểm và phù hợp với từng đối tượng xử lý. Tùy thuộc vào trình độ phát triển khoa học công nghệ và điều kiện kinh tế của mỗi nước mà có thể chọn một phương pháp cụ thể nào đó phù hợp. Trong đó, phương pháp sử dụng Fe⁰ nano là một hướng đi mới, đã và đang

được các nhà khoa học trên thế giới nghiên cứu và ứng dụng. Theo các tài liệu nghiên cứu cho thấy, việc sử dụng Fe^0 xử lý ô nhiễm thuốc bảo vệ thực vật nói riêng và xử lý ô nhiễm môi trường nói chung không những đạt được hiệu quả kinh tế, kỹ thuật cao mà còn an toàn với môi trường.

CHƯƠNG II

ĐỐI TƯỢNG, NỘI DUNG VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Đối tượng nghiên cứu

- Fe^0 nano tự điều chế trong phòng thí nghiệm
- Đất nhiễm chất độc da cam ở sân bay Biên Hoà.

2.2. Hóa chất và thiết bị

2.2.1 Hóa chất

Hóa chất sử dụng cho nghiên cứu thực nghiệm gồm:

Các loại chất chuẩn, hóa chất phân tích có độ tinh khiết phân tích (PA) của hãng Merck, Sigma sản xuất, $FeCl_3$ 96% và $NaBH_4$ 98%.

2.2.2 Thiết bị

Thiết bị sử dụng cho nghiên cứu thực nghiệm gồm:

Máy sắc ký lỏng hiệu năng cao (HPLC) HP - 1100 của hãng Agilent; Máy sắc ký khí GC - 6890 và bộ ghi nhận tín hiệu MS 5973i của hãng Agilent; Máy quang phổ hấp thụ nguyên tử AAS - 300 của hãng Perkin Elmer; Máy sắc ký ion S150 hãng Sykam, Đức,...

2.3. Nội dung nghiên cứu

- Khảo sát, lấy mẫu đánh giá chất lượng môi trường đất tại khu vực nghiên cứu ở sân bay Biên Hoà, tỉnh Đồng Nai;
- Nghiên cứu điều chế vật liệu Fe^0 nano;
- Nghiên cứu các yếu tố ảnh hưởng trong quá trình xử lý dung dịch mẫu ô nhiễm 2,4-D và 2,4,5-T nhân tạo bằng Fe^0 nano; Nghiên cứu ảnh hưởng của pH đến quá trình xử lý; Nghiên cứu

ảnh hưởng của thời gian đến quá trình xử lý; Nghiên cứu ảnh hưởng của hàm lượng Fe⁰ nano đến quá trình xử lý; Nghiên cứu ảnh hưởng của hàm lượng chất hữu cơ đến quá trình xử lý; Nghiên cứu ảnh hưởng của hàm lượng Cu²⁺ đến quá trình xử lý; Nghiên cứu cơ chế phản ứng và xác định sản phẩm trung gian của quá trình xử lý 2,4-D và 2,4,5-T bằng Fe⁰ nano; Nghiên cứu đánh giá hiệu quả xử lý với mẫu đất ở khu vực nghiên cứu nhiễm 2,4-D và 2,4,5-T bằng Fe⁰ nano; Đề xuất mô hình công nghệ xử lý đất nhiễm 2,4-D và 2,4,5-T bằng Fe⁰ nano ở quy mô phòng thí nghiệm.

2.4. Phương pháp nghiên cứu

2.4.1. Điều chế vật liệu Fe⁰ nano

Sử dụng các phương pháp như: XRD, SEM, TEM, BET để xác định đặc điểm, cấu trúc của Fe⁰ nano.

2.4.2. Tách axit humic từ than bùn

2.4.3. Điều tra, khảo sát lấy mẫu tại khu vực nghiên cứu

Phương pháp lấy mẫu tuân thủ theo Tiêu chuẩn Việt Nam TCVN 7538-2 :2005 – Chất lượng đất - Lấy mẫu – Phần 2 : Hướng dẫn kỹ thuật lấy mẫu. Các mẫu được mã hiệu là MĐ01; MĐ02; MĐ03; MĐ04. Mẫu trộn đồng nhất của 04 mẫu trên có kí hiệu là MĐ05.

2.4.4. Các phương pháp phân tích

2.4.4.1. Phương pháp xác định đặc tính vật liệu

Sản phẩm Fe⁰ nano chế tạo được xác định đặc tính của vật liệu bằng các phương pháp sau: XRD, EDS, TEM, SEM, BET.

2.4.4.2. Phương pháp phân tích 2,4-D và 2,4,5-T trên thiết bị sắc ký lỏng hiệu năng cao (HPLC), các sản phẩm trung gian trên thiết bị GC-MS, phân tích kim loại nặng trên thiết bị AAS và nhiều thiết bị công cụ phân tích khác.

CHƯƠNG III

KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU VÀ THẢO LUẬN

3.1. Kết quả nghiên cứu mẫu đất tại sân bay Biên Hòa

- Giá trị pH đo được trong các mẫu tương đối thấp và có sự khác biệt không đáng kể, nằm trong khoảng từ 5,4 (mẫu MĐ 01) đến 5,8 (MĐ 04).

- Thành phần cát thô trong các mẫu có sự khác biệt rất lớn, từ 12,91% trong mẫu MĐ 04 đến 48,92% trong mẫu MĐ 01.

- Thành phần cát mịn trong các mẫu có sự biến đổi tương đối, với 24,92% trong mẫu MĐ 01 và 46,03% trong mẫu MĐ 04.

- Thành phần limon trong các mẫu cũng có sự khác biệt rất lớn, từ 4,78% trong mẫu MĐ 01 đến 7,56% trong mẫu MĐ 03.

- Thành phần sét trong các mẫu có sự chênh lệch rõ rệt, với 21,38% trong mẫu MĐ 01 và 36,26% trong mẫu MĐ 04.

- Dung lượng trao đổi cation (CEC) trong đất và trong sét cũng có sự khác biệt rất lớn giữa các mẫu phân tích. CEC đất của mẫu MĐ 01 có giá trị 4,32 me/100 g, trong khi đó ở mẫu MĐ 03 có giá trị là 9,92 me/100 g. Tương tự như vậy, đối với CEC sét của mẫu MĐ 01 có giá trị 5,96 me/100 g, còn đối với mẫu MĐ 03 có giá trị là 14,84 me/100 g.

- Hàm lượng 2,4-D và 2,4,5-T trung bình dao động rất lớn giữa các mẫu, tương ứng từ 4,83 đến 87,98 ppm đối với 2,4-D và từ 6,25 đến 148,37 ppm đối với 2,4,5-T.

- Hàm lượng 2,4-DCP tương đối thấp từ 0,14 ppm đến 0,43 ppm; hàm lượng 2,4,5-TCP tương ứng từ 0,79 ppm đến 18,5 ppm.

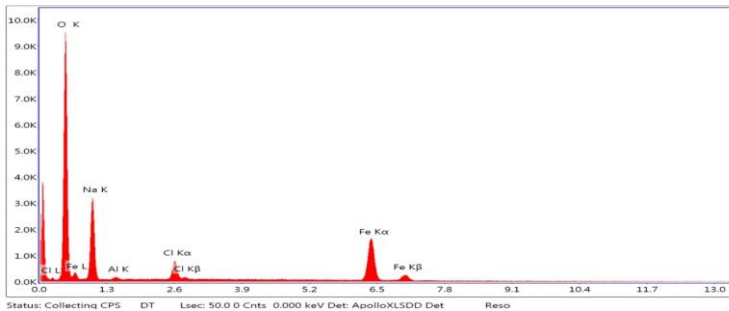
3.2. Kết quả điều chế vật liệu Fe⁰ nano

Theo kết quả chụp EDS cho thấy:

- Mẫu Fe⁰ nano điều chế được có tỉ lệ khối lượng đối với sắt chiếm 22,26%; clo chiếm 2,44%; nhôm chiếm 0,41%; natri chiếm 27,44%; oxi chiếm 47,45%.

- Theo tỉ lệ nguyên tử thì sắt chiếm 8,59%; clo chiếm 1,48%; nhôm chiếm 0,33%; natri chiếm 25,71%; oxi chiếm 63,89%.

Theo kết quả đo đạc phổ nhiễu xạ tia X cho thấy: trong khoảng 2-theta từ 20-90° có các đỉnh đặc trưng của nano Fe⁰ xuất hiện tại điểm 2-theta là 44,90° với cường độ rất lớn đó là đỉnh đặc trưng cho Fe⁰ nano có cấu trúc tinh thể dạng khối và với 2 đỉnh phân tán tại 2 điểm 2-theta 65,22° và 82,50° với cường độ nhỏ hơn có cấu trúc tinh thể dạng lưới. Điều này cho thấy trong mẫu nghiên cứu hàm lượng Fe⁰ nano là chủ yếu và bị lẫn không đáng kể các thành phần khác như FeO hay Fe₂O₃.



Hình 3.5. Kết quả chụp EDS sản phẩm Fe⁰ do tác giả điều chế

3.3. Nghiên cứu ảnh hưởng của một số yếu tố tới quá trình xử lý 2,4-D và 2,4,5-T bằng Fe⁰ nano trong dung dịch

3.3.1. Nghiên cứu ảnh hưởng của pH tới hiệu quả xử lý 2,4-D và 2,4,5-T bằng Fe⁰ nano trong dung dịch

Trong thí nghiệm này, luận án tiến hành nghiên cứu ảnh hưởng của pH tới hiệu quả xử lý 2,4-D và 2,4,5-T bằng Fe⁰ nano ở các giá trị pH = 3; pH = 4, pH = 5 và pH = 7 sau 24 giờ phản ứng, kết quả thu được như sau:

Ở khoảng pH = 3 đến pH = 7, hiệu quả xử lý giảm dần. Hiệu quả xử lý thấp nhất đối với 2,4-D là 13,28% và đối với 2,4,5-T là 11,62% tại pH = 7. Kết quả nghiên cứu trên đây cũng hoàn toàn phù hợp với Adriana Correia de Velosa và cộng sự (2013) khi nghiên cứu hiệu quả xử lý đối với 2,4-D trong trường hợp sử dụng hệ Fe⁰/O₂, với hàm lượng 0,5% (w/v) Fe⁰ nano kích thước trung bình 75,6 nm, 1 mM 2,4-D ở các giá trị pH khác nhau là pH = 3, pH = 5, pH = 7, giữ pH = 3 ổn định trong quá trình phản ứng và không điều chỉnh pH. Kết quả là sau 120 phút, ở điều kiện pH=7 cho hiệu quả xử lý thấp nhất khoảng 16%, ở điều kiện giữ pH=3 ổn định trong suốt quá trình phản ứng cho hiệu quả xử lý cao nhất khoảng 47% [30].

3.3.2. Nghiên cứu ảnh hưởng của thời gian phản ứng tới hiệu quả xử lý 2,4-D và 2,4,5-T bằng Fe⁰ nano

Các mẫu trước và sau khi xử lý 1 giờ; 8 giờ; 24 giờ và 01 tuần. Với tỉ lệ 50 mg Fe⁰ nano so với lượng 2,4-D (50 ppm) và 2,4,5-T (50 ppm) trong mẫu nước nhân tạo. Hiệu suất xử lý 2,4-D và 2,4,5-T như sau:

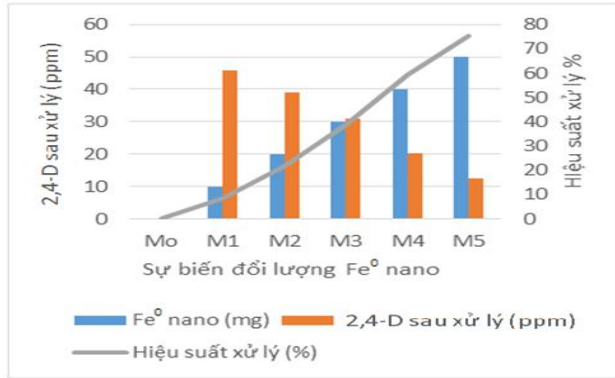
- Đối với 2,4-D sau 1 giờ; 8 giờ; 24 giờ và 01 tuần phản ứng, hiệu suất đạt tương ứng là 18,66 %; 35,74%; 42,44%; 75,28%.

- Đối với 2,4,5-T, 1 giờ; 8 giờ; 12 giờ, 24 giờ và 01 tuần phản ứng, hiệu suất đạt tương ứng là 16,76 %; 31,26%; 40,28%; 71,7%, thấp hơn so với hiệu suất xử lý đối với 2,4-D.

3.3.3. Nghiên cứu ảnh hưởng của hàm lượng Fe⁰ nano tới hiệu quả xử lý 2,4-D và 2,4,5-T

Kết quả thí nghiệm được thể hiện ở bảng 3.5 cho thấy, sau 01 tuần hiệu suất xử lý ở nồng độ Fe⁰ nano 20% đạt 8,28% đối với 2,4-D và 7,32% đối với 2,4,5-T; ở nồng độ Fe⁰ nano 40% hiệu suất xử lý đạt 21,27% đối với 2,4-D và 20,16% đối với 2,4,5-T; ở nồng độ Fe⁰ nano 60% hiệu suất xử lý đạt 38,44% đối với 2,4-D và 37,06% đối với 2,4,5-T; ở nồng độ 80% Fe⁰ nano hiệu suất xử lý đạt 59,38% đối với 2,4-D và 54,7% đối với 2,4,5-T; ở nồng độ 100% Fe⁰ nano hiệu suất xử lý đạt 75,28% đối với 2,4-D và 71,7% đối với 2,4,5-T, được thể hiện rõ trong hình 3.13.

Kết quả này cũng phù hợp với kết quả thí nghiệm khử clo trong thuốc diệt cỏ bằng bột sắt của Angela Volpe và cộng sự (2004) [32].



Hình 3.13. Ảnh hưởng của hàm lượng Fe⁰ nano tới hiệu quả xử lý 2,4-D sau 1 tuần

3.3.4. Nghiên cứu ảnh hưởng của Cu²⁺ tới hiệu quả xử lý 2,4-D và 2,4,5-T bằng Fe⁰ nano

Hàm lượng 2,4-D sau xử lý khi không có mặt của Cu²⁺ là 3,115 ppm tương ứng với hiệu quả xử lý 68,85% sau 01 ngày và 0,24 ppm tương ứng với hiệu quả xử lý 97,6% sau 13 ngày. Trong khi đó, khi có mặt của Cu²⁺ hàm lượng 2,4-D sau xử lý là 5,677 ppm tương ứng với hiệu quả xử lý là 43,23% sau 01 ngày và 1,034 ppm tương ứng với hiệu quả xử lý 89,66% sau 13 ngày.

Hàm lượng 2,4,5-T sau xử lý khi không có mặt của Cu²⁺ là 3,97 ppm tương ứng với hiệu quả xử lý 60,3% sau 01 ngày và 0,63 ppm tương ứng với hiệu quả xử lý 93,7% sau 13 ngày. Trong khi đó, khi có mặt của Cu²⁺ hàm lượng 2,4,5-T sau xử lý là 6,556 ppm tương ứng với hiệu quả xử lý là 34,44% sau 01 ngày và 2,414 ppm tương ứng với hiệu quả xử lý 75,86% sau 13 ngày.

3.3.5. Khảo sát ảnh hưởng của axit humic tới hiệu quả xử lý 2,4-D và 2,4,5-T trong dung dịch bằng Fe⁰ nano

Luận án tiến hành thử nghiệm ảnh hưởng của hàm lượng axit humic tới hiệu quả xử lý với tỉ lệ hàm lượng axit humic/nồng độ chất ô nhiễm là 50%; 100%; 200%; 300%.

Đối với 2,4-D, khi hàm lượng axit humic có tỉ lệ 50% so với 2,4-D, hiệu suất xử lý giảm từ 75,25% xuống 74,1% trong thời gian 1 tuần và hiệu suất này giảm dần đến 66,05% khi hàm lượng axit humic có tỉ lệ 300% so với 2,4-D.

Đối với 2,4,5-T khi hàm lượng axit humic có tỉ lệ 50% so với 2,4,5T, hiệu suất xử lý giảm từ 71,6% xuống 70,4% trong thời gian 1 tuần và hiệu suất giảm dần đến 61,35% khi hàm lượng axit humic có tỉ lệ tăng lên 300% so với 2,4,5T.

Theo Hui Chen và các cộng sự (2008), axit humic trong đất có các nhóm chức như nhóm cacboxyl và phenyl, do đó chúng có thể tạo liên kết các cation và tạo phức. Khi thêm axit humic vào đất, nó có thể hoạt động như chất đệm có khả năng ngăn cản sự thay đổi pH của dung dịch đất. Axit humic còn có dung lượng hấp phụ lớn đối với các hợp chất hữu cơ và có khả năng tạo phức rất mạnh đối với các kim loại [64]. Ngoài ra, DDT trong đất ẩm ướt và nhiều axit humic tồn tại bền vững hơn so với DDT trong đất rừng khô [31]. Do đó, có thể axit humic có ảnh hưởng nhất định tới quá trình xử lý DDT cũng như 2,4-D và 2,4,5-T trong đất bằng Fe⁰ nano do các chất ô nhiễm hữu cơ bị axit này hấp phụ chất ô nhiễm làm giảm diện tích tiếp xúc của các chất ô nhiễm hữu cơ với Fe⁰ nano.

3.4. Nghiên cứu đánh giá hiệu quả xử lý đối với mẫu đất ở khu vực nghiên cứu

So sánh hiệu quả xử lý 2,4-D và 2,4,5-T trong 02 mẫu đất MĐ 04 và MĐ 05 (bảng 3.10 và 3.11) tại sân bay Biên Hòa cho ta thấy, ở cùng điều kiện thí nghiệm tỉ lệ Fe⁰ nano/tổng hàm lượng 2,4-D và 2,4,5-T là 1:1, hiệu suất xử lý đối với 2,4-D và 2,4,5-T trong mẫu MĐ 05 (tối đa từ 83,08 % đến 91,03%) cao hơn mẫu MĐ 04 (tối đa đạt từ 80,2% đến 87,86%), trong khi đó tỉ lệ thành phần cát thô của mẫu MĐ 05 (37,73%) cao hơn nhiều so với mẫu MĐ 04 (12,91%) và tỉ lệ thành phần sét của mẫu MĐ 05 (36,26 %) thấp hơn nhiều so với mẫu MĐ 04 (25,72 %). Như vậy, có thể giải thích rằng tỉ lệ thành phần cấp hạt trong mẫu đất có ảnh hưởng tương đối tới hiệu quả xử lý 2,4-D và 2,4,5-T trong đất bằng Fe⁰ nano, do làm giảm khả năng tiếp xúc của chất ô nhiễm với chất xử lý. Với đất có tỉ lệ hạt thô thấp và tỉ lệ sét cao sẽ cho hiệu quả xử lý thấp hơn so với đất có tỉ lệ hạt thô cao và tỉ lệ sét thấp.

Bảng 3.10. Kết quả khảo sát hiệu quả xử lý đất nhiễm 2,4-D và 2,4,5-T (MĐ 04) tại sân bay Biên Hòa bằng Fe⁰ nano

STT	Ký hiệu mẫu	Hàm lượng Fe zero nano (mg)	2,4-D txl (ppm)	2,4-D sxl (ppm)	H%	2,4,5-T txl (ppm)	2,4,5-T sxl (ppm)	H%
1	MĐ04.B	0	87,98	87,98	0	148,38	148,38	0
2	MĐ04.A1	236	87,98	39,67	54,91	148,38	72,56	51,09
3	MĐ04.A4	236	87,98	24,53	72,11	148,38	46,82	68,44
4	MĐ04.A8	236	87,98	15,82	82,01	148,38	34,79	76,55
5	MĐ04.A12	236	87,98	10,68	87,86	148,38	29,37	80,20

Bảng 3.11. Kết quả khảo sát hiệu quả xử lý đất nhiễm 2,4-D và 2,4,5-T (MĐ 05) tại sân bay Biên Hòa bằng Fe⁰ nano

STT	Ký hiệu mẫu	2,4-D txl	2,4-D sxl	H%	Ký hiệu mẫu	2,4,5-T txl	2,4,5-T sxl	H%
1	MĐ05.B	39,31	39,36	0	M5.0	78,60	67,85	0
2	MĐ05.A1	39,31	15,83	59,78	M5.1	78,60	31,47	53,61
3	MĐ05.A4	39,31	9,72	75,30	M5.4	78,60	19,15	71,77
4	MĐ05.A8	39,31	5,88	85,06	M5.8	78,60	12,54	81,51
5	MĐ05.A12	39,31	3,53	91,03	M5.12	78,60	8,48	87,50

Kết quả thí nghiệm cũng cho thấy: đối với cả 2,4-DCP và 2,4,5-TCP đều có hiện tượng tăng hàm lượng trong tuần đầu tiên và giảm dần ở thời gian sau (bảng 3.19), điều này có thể giải thích rằng song song với quá trình xử lý 2,4-D và 2,4,5-T thì quá trình xử lý 2,4-DCP và 2,4,5-TCP cũng xảy ra đồng thời.

3.5. Cơ chế phản ứng của Fe⁰ nano với 2,4-D và 2,4,5-T

3.5.1. Khảo sát sự hình thành Fe²⁺ và Fe³⁺ trong quá trình phản ứng

Kết quả khảo sát sự hình thành Fe²⁺ và Fe³⁺ trong khi Fe⁰ nano phản ứng với 2,4-D và 2,4,5-T trong dung dịch nhân tạo cho thấy: nồng độ Fe²⁺ ở ngày thứ nhất là 20,9 ppm, đến ngày thứ 3 tăng lên 23,4 ppm và có sự giảm dần từ ngày thứ 3 đến ngày cuối cùng. Điều này có thể giải thích như sau: trong quá trình phản ứng giữa Fe⁰ nano với 2,4-D và 2,4,5-T, Fe²⁺ được hình thành do hiện tượng khử trên bề mặt Fe⁰ nano và liên tục khử 2,4-D và 2,4,5-T sau đó chuyển thành Fe³⁺ dẫn đến hiện tượng liên tục suy giảm nồng độ Fe²⁺ từ ngày thứ 3 đến ngày cuối cùng, đồng thời dẫn đến hiện tượng nồng độ Fe³⁺ tăng liên tục từ ngày

thứ nhất là 16,07 ppm và có nồng độ 18,65 ppm ở ngày khảo sát cuối cùng. Điều này càng khẳng định thêm nhận định của Paul Tratnyek và Matheson (1994).

Bảng 3.13. Kết quả khảo sát sự hình thành Fe²⁺ và Fe³⁺ trong quá trình Fe⁰ nano phản ứng với 2,4-D và 2,4,5-T

Nồng độ	Thời gian (ngày)				
	01	03	06	09	13
Fe ²⁺ (ppm)	20,9	23,4	22,95	22,1	19,7
Nồng độ	Thời gian				
	01	03	06	09	13
Fe ³⁺ (ppm)	16,07	16,6	17,3	17,95	18,65

3.5.2. Khảo sát sự hình thành clorua trong quá trình phản ứng

Sự hình thành clorua trong quá trình phản ứng giữa Fe⁰ nano với 2,4-D và 2,4,5-T trong dung dịch nhân tạo được thực hiện trong thời gian 13 ngày, với sự hình thành và biến đổi nồng độ như sau (xem bảng 3.14):

Bảng 3.14. Kết quả khảo sát sự hình thành clorua trong quá trình Fe⁰ nano phản ứng với 2,4-D và 2,4,5-T

Nồng độ	Thời gian (ngày)				
	01	03	06	09	13
Cl ⁻ (ppm)	8,6	12,8	17,9	21,6	26,5

Kết quả nghiên cứu cho thấy, clorua được tạo thành và tăng liên tục từ 8,6 ppm ở ngày thứ nhất đến ngày thứ 13 nồng độ tương ứng là 26,5 ppm. Điều này cho thấy trong quá trình phản ứng lượng clo trong các hợp chất hữu cơ nhận electron để tạo thành clorua tan vào trong dung dịch và hàm lượng tăng dần.

3.5.3. Khảo sát nồng độ 2,4-D và 2,4,5-T và hiệu quả xử lý trong quá trình phản ứng với Fe⁰ nano

Kết quả khảo sát được thể hiện ở bảng 3.15 dưới đây, theo đó, sau 01 ngày phản ứng nồng độ 2,4-D còn trong mẫu là 3,115 ppm tương ứng với hiệu suất xử lý là 68,85% và sau 13 ngày phản ứng nồng độ 2,4-D còn trong mẫu là 0,24 ppm tương ứng với hiệu quả xử lý là 97,6%.

Đối với 2,4,5-T, sau 01 ngày phản ứng, nồng độ còn trong mẫu là 3,97 ppm tương ứng với hiệu suất xử lý là 60,3% và sau 13 ngày phản ứng nồng độ 2,4,5-T còn trong mẫu là 0,63 ppm tương ứng với hiệu quả xử lý là 93,7%.

Kết quả nghiên cứu này phù hợp với trường hợp nghiên cứu của Paul Tratnyek và Matheson vào năm 1994, Fe⁰ nano là một chất khử mạnh. Tuy nhiên, hiện tượng ăn mòn sắt kim loại tạo ra ion sắt và H₂, cả hai sản phẩm này cũng đều có khả năng tham gia phản ứng khử, tùy thuộc vào chất ô nhiễm như là các chất khử trùng có khả năng hoà tan.

Bảng 3.15. Kết quả khảo sát nồng độ 2,4-D và 2,4,5-T và hiệu quả xử lý trong quá trình phản ứng với Fe⁰ nano

Nồng độ sau xử lý (ppm)	Thời gian (ngày)				
	01	03	06	09	13
2,4-D	3,11	2,42	1,31	0,62	0,24
2,4,5-T	3,97	2,84	1,69	1,05	0,63
Hiệu suất xử lý (%)	Thời gian				
	01	03	06	09	13
2,4-D	68,85	75,79	86,9	93,8	97,6
2,4,5-T	60,3	71,58	83,1	89,5	93,7

Kết quả nghiên cứu này phù hợp với trường hợp nghiên cứu của Paul Tratnyek và Matheson vào năm 1994, Fe⁰ nano là một chất khử mạnh. Tuy nhiên, hiện tượng ăn mòn sắt kim loại tạo ra ion sắt và H₂, cả hai sản phẩm này cũng đều có khả năng tham gia phản ứng khử, tùy thuộc vào chất ô nhiễm như là các chất khử trùng có khả năng hoà tan.

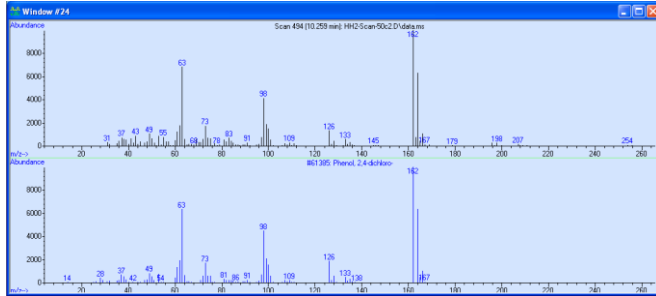
Như vậy, từ các kết quả nghiên cứu khảo sát sự hình thành, biến đổi nồng độ Fe²⁺, Fe³⁺, clorua, 2,4-D; 2,4,5-T; 2,4-DCP và 2,4,5-TCP; sự hình thành các sản phẩm trung gian là 2,4-DCP; 2,4,5-TCP và Parachlorophenol trong mẫu thí nghiệm nhân tạo có thể khẳng định rằng: Phản ứng của Fe⁰ nano với 2,4-D và 2,4,5-T trong dung dịch mẫu ô nhiễm nhân tạo là phản ứng oxi hóa - khử trong đó Fe⁰ nano và Fe²⁺ là chất khử, clo trong các hợp chất hữu cơ là chất oxi hóa.

3.6. Nghiên cứu sản phẩm trung gian của quá trình xử lý 2,4-D và 2,4,5-T bằng Fe⁰ nano

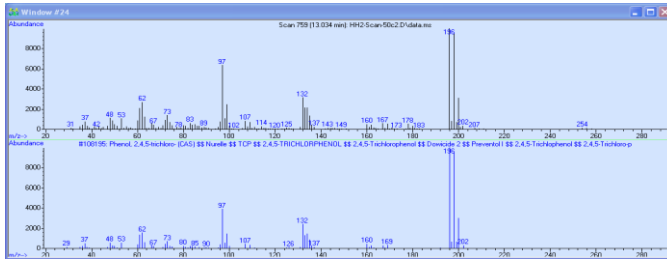
3.6.1. Nghiên cứu sản phẩm trung gian của quá trình xử lý 2,4-D và 2,4,5-T bằng Fe⁰ nano trong dung dịch

Kết quả phân tích phổ của mẫu trước và sau khi xử lý 2,4-D và 2,4,5-T trong dung dịch bằng Fe⁰ nano được thể hiện trong hình 3.31, 3.32, 3.33 và bảng 3.16 cho ta thấy: Sản phẩm trung gian của quá trình xử lý 2,4-D và 2,4,5-T trong dung dịch bằng Fe⁰ nano bao gồm những chất sau 2,4 Dichloro phenol; 2,4,5 Trichloro phenol và Parachlorophenol.

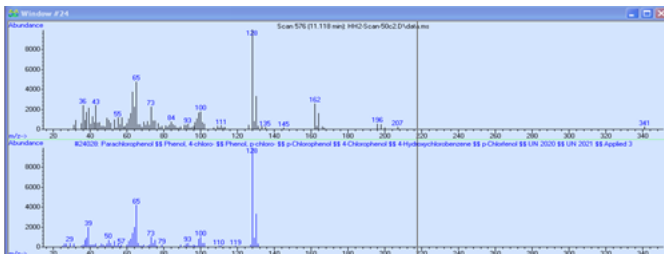
Sản phẩm tạo thành của quá trình xử lý các hợp chất hữu cơ chứa clo bao gồm những chất đã được khử clo và lượng vết các chất có chứa clo, tuy nhiên những sản phẩm này là những chất ít độc hơn nhiều lần so với các chất ban đầu trước khi xử lý.



Hình 3.31. Phổ khối của 2,4-DCP trong mẫu HH₂ so sánh với thư viện phổ






Hình 3.32. Phổ khối của 2,4,5-TCP và trong mẫu HH₂ so sánh với thư viện phổ



Hình 3.33. Phổ khối của parachlorophenol trong mẫu HH₂ so sánh với thư viện phổ

Bảng 3.16. Sản phẩm trung gian của quá trình xử lý 2,4-D và 2,4,5-T trong dung dịch bằng Fe⁰ nano

Pic	Cấu trúc	Công thức hoá học, danh pháp
Pic 4.9		C ₆ H ₄ Cl ₂ O 2,4 Dichloro phenol
Pic 7.9		C ₆ H ₃ Cl ₃ O 2,4,5 Trichloro phenol
Pic 11.18		C ₆ H ₅ ClO Parachlorophenol

3.6.2. Nghiên cứu sản phẩm trung gian của quá trình xử lý 2,4-D và 2,4,5-T trong đất nhiễm chất da cam tại sân bay Biên Hòa bằng Fe⁰ nano.

Kết quả phân tích hàm lượng 2,4-DCP và 2,4,5-TCP là 02 sản phẩm trung gian chính trong quá trình xử lý 2,4-D và 2,4,5-T trong mẫu đất MĐ 05 bằng Fe⁰ nano (xem bảng 3.19).

Bảng 3.19. Kết quả khảo sát hàm lượng 2,4-DCP và 2,4,5-TCP trong mẫu đất nhiễm dacam/dioxin tại sân bay Biên Hòa sau khi xử lý bằng Fe⁰ nano

STT	Ký hiệu mẫu	2,4-DCP	2,4,5-TCP
1	MĐ05.B	0,356	8,227
2	MĐ05.A1	14,57	30,76
3	MĐ05.A4	6,81	15,43
4	MĐ05.A8	2,54	6,52
5	MĐ05.A12	0,89	3,47

Đối với cả 2,4-DCP và 2,4,5-TCP đều có hiện tượng tăng hàm lượng trong tuần đầu tiên và giảm dần ở thời gian sau.

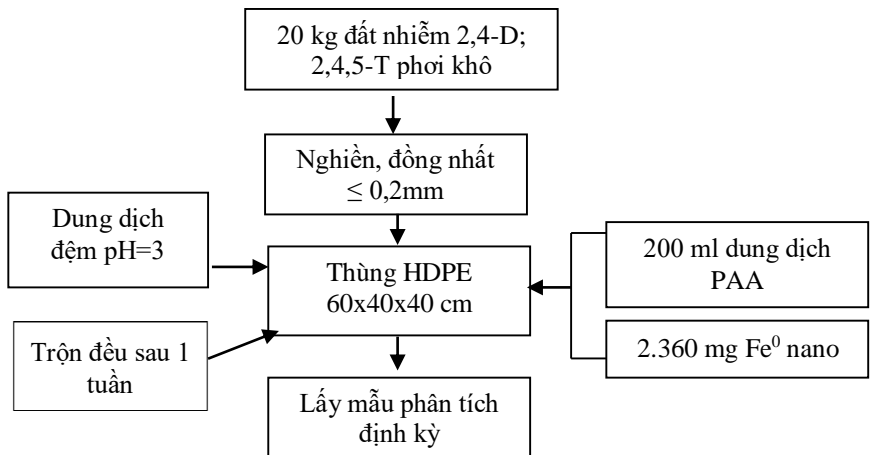
Kết quả nghiên cứu trên phù hợp với nghiên cứu của Adriana Correia de Velosa và cộng sự (2013) nghiên cứu sự biến đổi nồng độ 2,4-DCP trong quá trình phản ứng của 2,4-D khi sử dụng hệ Fe^0/O_2 với sự có mặt của 1 mM EDTA, 1 mM 2,4-D, 1% Fe^0 nano kích thước trung bình 75,6 nm ở các giá trị pH khác nhau. Kết quả thu được như sau: ở tất cả các giá trị pH đều có xu hướng hàm lượng 2,4-DCP tăng đột biến trong khoảng 30 phút đầu tiên, sau đó giảm dần về giá trị không sau 150 phút. Ở điều kiện pH = 5 cho tốc độ giảm hàm lượng 2,4-DCP chậm nhất còn khoảng 7%, ở điều kiện pH = 3 cho tốc độ giảm hàm lượng 2,4-DCP về giá trị 0 nhanh nhất sau 120 phút [30].

Như vậy, khi sử dụng Fe^0 nano điều chế trong phòng thí nghiệm để thử nghiệm xử lý 2,4-D và 2,4,5-T trong dung dịch cho ta thấy: Sản phẩm trung gian của quá trình phân hủy 2,4-D và 2,4,5-T trong dung dịch và trong mẫu đất nhiễm chất dacam/dioxin là các chất đã được cắt mạch, khử 1, 2 nguyên tử clo trong phân tử và có độ độc thấp hơn nhiều lần so với chất ban đầu. Song song với quá trình xử lý 2,4-D và 2,4,5-T, các sản phẩm trung gian tiếp tục được xử lý đồng thời và hàm lượng giảm dần trong thời gian sau. Đối với 2,4-DCP và 2,4,5-TCP là hai sản phẩm trung gian chính trong quá trình xử lý, hàm lượng của chúng tăng trong thời gian ngày đầu tiên và bắt đầu giảm xuống từ ngày thứ 2 đối với mẫu dung dịch; tăng trong thời gian 7 ngày đầu và bắt đầu giảm xuống sau đó đối với mẫu đất.

3.7. Đề xuất qui trình xử lý đất nhiễm 2,4-D và 2,4,5-T qui mô phòng thí nghiệm

Từ kết quả nghiên cứu xử lý 2,4-D; 2,4,5-T trong đất và trong dung dịch, đề xuất mô hình xử lý đất nhiễm 2,4-D; 2,4,5-T ở qui mô phòng thí nghiệm như sau:

Lấy 20 kg đất MĐ 04 nhiễm chất dacam/dioxin tại sân bay Biên Hòa đã được phơi khô, đồng nhất bằng thiết bị trộn chuyên dụng sau đó đưa vào thùng nhựa HDPE có kích thước 60x40x40 cm, bổ sung dung dịch đệm pH=3, tiếp theo bổ sung 200 ml dung dịch PAA nồng độ 0,05% và 2.360 mg Fe⁰ nano (tỉ lệ chất dacam/Fe⁰ nano = 1/1), trộn đều bằng thiết bị trộn chuyên dụng trong khoảng 5 phút, sau đó đưa hỗn hợp trở lại thùng nhựa HDPE, sau 01 tuần đảo trộn đều 01 lần, quá trình thử nghiệm trong 12 tuần, trong quá trình thử nghiệm theo dõi và bổ sung dung dịch đệm pH=3.



Hình 3.37. Sơ đồ qui trình xử lý đất nhiễm 2,4-D; 2,4,5-D ở qui mô phòng thí nghiệm

KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ

KẾT LUẬN

Từ những kết quả nghiên cứu thu được của luận án, có thể rút ra một số kết luận như sau:

1. Đất khu vực nghiên cứu tại sân bay Biên Hòa (khu Pacer Ivy) là đất chua, cát pha thịt, hàm lượng chất hữu cơ nghèo, dung lượng trao đổi cation ở mức trung bình, hàm lượng 2,4-D cao hơn từ 48 đến 878 lần so với QCVN 15:2008/BTNMT, hàm lượng 2,4,5-T nằm trong khoảng từ 6,25 đến 148,38 ppm.

2. Vật liệu Fe⁰ nano điều chế từ nguồn hóa chất công nghiệp, sản phẩm Fe⁰ nano tạo thành là những hạt hình cầu dẹt, kết chuỗi hạt, có hơn 95% số hạt có kích thước nhỏ hơn 100 nm, khoảng 50% số hạt có kích thước từ 11 đến 20 nm.

3. Đã xác định được pH tối ưu cho quá trình dechlor hóa 2,4-D và 2,4,5-T bằng Fe⁰ nano trong dung dịch là ở pH=3. Điều kiện pH, thời gian phản ứng và tỉ lệ Fe⁰ nano so với hàm lượng 2,4-D và 2,4,5-T có ảnh hưởng chủ yếu tới khả năng dechlor hóa 2,4-D và 2,4,5-T bằng Fe⁰ nano trong dung dịch cũng như trong môi trường đất. Ảnh hưởng này đối với chất hữu cơ, Cu²⁺ là không lớn.

4. Cơ chế của quá trình xử lý 2,4-D và 2,4,5-T bằng Fe⁰ nano trong dung dịch mẫu ô nhiễm nhân tạo là phản ứng oxi hóa - khử trong đó Fe⁰ nano và Fe²⁺ là chất khử, clo trong các hợp chất hữu cơ là chất oxi hóa. Bước đầu xác định sản phẩm trung gian của quá trình xử lý 2,4-D và 2,4,5-T bằng Fe⁰ nano trong dung dịch là 2,4 Dichloro phenol; 2,4,5 Trichloro phenol và Parachlorophenol. Song song với quá trình xử lý 2,4-D và 2,4,5-T thì quá trình xử lý các sản phẩm trung gian xảy ra đồng thời.

5. Ở điều kiện pH =3,0, thời gian phản ứng là 12 tuần, tỉ lệ hàm lượng Fe⁰ nano so với 2,4-D và 2,4,5-T là 1,0:1,0, hiệu quả xử lý đạt 87,86% đối với 2,4-D và 80,2% đối với 2,4,5-T trong đất nhiễm chất độc hóa học mẫu MĐ 04 tại sân bay Biên Hòa; hiệu quả xử lý đạt 90,03% đối với 2,4-D và 87,5% đối với 2,4,5-T trong đất nhiễm chất độc hóa học mẫu MĐ 05 tại sân bay Biên Hòa. Mẫu đất có tỉ lệ hạt thô nhiều và tỉ lệ sét ít sẽ cho hiệu quả xử lý 2,4-D và 2,4,5-T cao hơn so với mẫu có tỉ lệ hạt thô ít và tỉ lệ sét nhiều.

KIẾN NGHỊ

1. Trong môi trường đất còn nhiều nguyên tố kim loại có thể gây ảnh hưởng tới hiệu suất xử lý chất độc da cam, do vậy cần tiếp tục nghiên cứu các nguyên tố kim loại khác ảnh hưởng tới quá trình xử lý 2,4-D; 2,4,5-T bằng Fe⁰ nano.

2. Trong khuôn khổ của luận án chưa đủ điều kiện về kinh phí và thời gian để nghiên cứu sản phẩm cuối cùng của quá trình xử lý 2,4-D và 2,4,5-T trong đất, do vậy cần tiếp tục nghiên cứu nội dung này, để có đầy đủ cơ sở khoa học hoàn thiện công nghệ trong tương lai.

3. Khi thi công xử lý ô nhiễm môi trường đất tại thực địa với khối lượng lớn, đặc biệt với đối tượng ô nhiễm là các hợp chất cơ clo trong đất, kỹ thuật, công nghệ cũng như thiết bị thi công rất phức tạp. Do vậy, cần tiếp tục nghiên cứu thử nghiệm tại thực địa để hoàn thiện công nghệ, kỹ thuật thi công xử lý chất độc da cam cũng như hóa chất bảo vệ thực vật cơ clo trong đất bằng Fe⁰ nano.

DANH MỤC NHỮNG CÔNG TRÌNH KHOA HỌC CỦA TÁC GIẢ LIÊN QUAN ĐẾN LUẬN ÁN

1. Lam Vinh Anh, Pham Viet Duc, Hoang Kim Hue, Pham Thi Hoa, Tran Van Cong and Nguyen Ngoc Tien (2015), “A suitable intergrated technology for the complete treatment of orange/dioxin in soils and sediments in Vietnam”, *35th International symposium on halogenated persistent organic pollutants*, SaoPaulo-Brazil, pp. 50-55.
2. Phạm Việt Đức, Lê Đức, Đỗ Đăng Hưng, Phạm Quốc Việt (2018), “Nghiên cứu ảnh hưởng của một số yếu tố tới quá trình xử lý 2,4-D và 2,4,5-T trong dung dịch bằng Fe⁰ nano”, *Tạp chí Khoa học và Công nghệ Việt Nam* 60, tr. 58-62.
3. Phạm Việt Đức, Lê Đức, Đinh Ngọc Tấn, Đặng Đức Khanh, Phạm Quốc Việt (2019), “Nghiên cứu sản phẩm trung gian của quá trình xử lý 2,4-D; 2,4,5-T bằng Fe⁰ nano trong dung dịch và trong đất nhiễm dacam/dioxin tại sân bay Biên Hòa”, *Tạp chí Nông nghiệp và Phát triển nông thôn*, tr. 95-101.
4. Phạm Việt Đức, Lê Đức, Đinh Ngọc Tấn, Đỗ Đăng Hưng, Phạm Quốc Việt (2019), “Nghiên cứu cơ chế của quá trình xử lý 2,4-D; 2,4,5-T bằng Fe⁰ nano trong dung dịch”, *Tạp chí Nông nghiệp và Phát triển nông thôn*, tr. 117-121.
5. Phạm Việt Đức, Lê Đức, Đinh Ngọc Tấn, Đặng Đức Khanh, Phạm Quốc Việt (2019), “Nghiên cứu khả năng xử lý chất 2,4-D và 2,4,5-T bằng Fe⁰ nano trong đất nhiễm dacam/dioxin tại sân bay Biên Hòa”, *Tạp chí Khoa học và Công nghệ Việt Nam* 62, tr. 70-72.