

NGHIÊN CỨU, ĐÁNH GIÁ HIỆU QUẢ KHOÁNG HÓA THUỐC DIỆT CỎ GLYPHOSATE BẰNG QUÁ TRÌNH FENTON ĐIỆN HOÁ

Đến tòa soạn 8-12-2016

Lê Thanh Sơn, Đoàn Tuấn Linh, Dương Chí Công

Viện Công nghệ môi trường - Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

SUMMARY

PERFORMANCE EVALUATION OF ELECTRO-FENTON PROCESS FOR GLYPHOSATE HERBICIDE MINERALIZATION

The removal of Glyphosate has been investigated by electro-Fenton process which is based on the continuous production of $\bullet\text{OH}$ radicals by reaction between Fe^{2+} catalyst and H_2O_2 electrochemical generated on cathode. The carbon felt (60 cm^2) and Pt gauze (45 cm^2) were used as cathode and anode, successively. At the conditions: $[\text{Fe}^{2+}] = 0,1\text{ mM}$; $\text{pH} = 3$; $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,05\text{M}$; $I = 0,5\text{A}$ and the compressed air was bubbled through the solutions, the experiment results showed that 87,1% Glyphosate was removed after 60 min by the electro-fenton process, among them 84,4% Glyphosate was mineralized to CO_2 , H_2O and inorganic acid. It means that some organic intermediates were produced during electro-fenton, but its concentration was low and they were more readily degradable than Glyphosate.

1. MỞ ĐẦU

Hiện nay, tình trạng ô nhiễm môi trường nước bởi hoá chất bảo vệ thực vật (BVTV) như thuốc trừ sâu, thuốc diệt cỏ ... ngày càng trở nên cấp thiết ở Việt Nam, vì cho đến nay, nhu cầu sử dụng các hoá chất BVTV trong nông nghiệp là không thể thiếu, trong khi các kho lưu trữ đã xuống cấp nghiêm trọng, hệ thống thoát nước tại các kho chứa hầu như không có nên khi mưa lớn tạo thành dòng mặt rửa trôi hóa chất BVTV tồn đọng gây ô nhiễm nước ngầm, nước mặt. Phần lớn các hóa chất này có độc

tính cao, tồn tại dai dẳng trong môi trường bởi chúng rất bền, khó bị phân hủy hóa học và sinh học. Các chất BVTV có thể tác động lên cơ thể người bị nhiễm độc ở nhiều mức độ như là giảm sức khỏe, gây rối loạn hoạt động ở hệ thần kinh, tim mạch, tiêu hóa, bài tiết, hô hấp, hệ tiết niệu, nội tiết và tuyến giáp hoặc gây các tổn thương bệnh lý ở các cơ quan từ mức độ nhẹ đến nặng thậm chí tàn phế hoặc tử vong [1,2].

Glyphosate là hoá thuốc diệt cỏ hậu này mầm thuộc nhóm cơ photpho, khá

bền trong nước và đất, với thời gian bán phân huỷ là hơn một tháng. Glyphosate không có tính chọn lọc, diệt được rất nhiều loại cỏ, do đó nó là loại được sử dụng phổ biến nhất ở nước ta. Tuy nhiên, theo các chuyên gia ngành y tế, với hàm lượng bất kỳ thì Glyphosate đều gây hại tới sức khoẻ nếu phơi nhiễm với liều lượng vượt quá ngưỡng cho phép có thể gây tử vong [3].

Vì vậy, việc xử lý dư lượng hóa chất BVTV nói chung và xử lý các điểm có nguồn nước ô nhiễm thuốc diệt cỏ glyphosate nói riêng là rất cấp thiết. Hầu hết các hoá chất BVTV là những hợp chất rất bền, do đó phương pháp oxy hoá tiên tiến (AOP) là một trong những phương pháp có thể xử lý một cách hiệu quả. Thật vậy, AOP là quá trình sử dụng gốc tự do $\bullet\text{OH}$ có tính oxy hoá cực mạnh (Thế oxy hóa khử $E^0 = 2,7 \text{ V/ESH}$) có khả năng oxy hoá các chất ô nhiễm thành CO_2 và H_2O ở nhiệt độ và áp suất môi trường. Tuy thời gian tồn tại của các gốc $\bullet\text{OH}$ tự do rất ngắn nhưng các gốc này có thể oxy hoá các chất hữu cơ với hằng số tốc độ phản ứng rất lớn [4]. Fenton điện hóa là quá trình AOP trong đó gốc $\bullet\text{OH}$ được sinh ra từ phản ứng Fenton (phản ứng giữa Fe^{2+} và H_2O_2), nhưng các chất phản ứng không được đưa vào trực tiếp mà được sinh ra (H_2O_2) hoặc tái sinh liên tục (Fe^{2+}) nhờ các phản ứng oxy hóa khử bằng dòng điện trên các điện cực, qua đó khắc phục được các nhược điểm của phản ứng Fenton [5].

Trong bài báo này chúng tôi trình bày kết quả nghiên cứu đánh giá khả năng khoáng hóa (oxy hóa hoàn toàn thành CO_2 , H_2O và các axit vô cơ) của quá trình fenton điện hóa để xử lý thuốc diệt cỏ Glyphosate trong nước.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Nguyên vật liệu, hoá chất

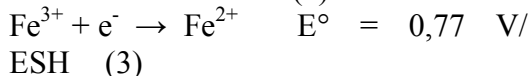
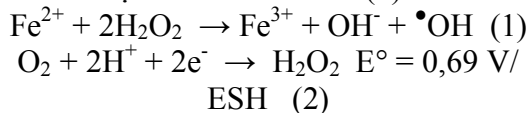
Vải carbon dùng làm catot của hãng Johnson Matthey, Đức. Các hóa chất sử dụng trong nghiên cứu có độ tinh khiết

cao: Glyphosate 96% ($\text{C}_3\text{H}_8\text{NO}_3\text{P}$) của Sigma Aldrich NY, USA; $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (99,5%, Merck) được sử dụng làm chất xúc tác; Na_2SO_4 (99%, Merck) được thêm vào dung dịch phản ứng để tăng độ dẫn điện cho dung dịch, H_2SO_4 (98%, Merck) được sử dụng để điều chỉnh pH ban đầu của dung dịch phản ứng về môi trường axit tạo điều kiện cho phản ứng Fenton xảy ra.

Ninhydrin ($\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_4$, Merck); Natri Molybdat (Na_2MoO_4 , Merck) sử dụng trong các phân tích định lượng glyphosate bằng phương pháp đo quang. HCl (37%, Fluka), H_3PO_4 (85%, Fluka), Kali hydrophthalat ($\text{C}_8\text{H}_5\text{KO}_4$, 99,5%, Merck), Na_2CO_3 (99,5%, Sigma-Aldrich) và NaHCO_3 (99,7%, Sigma-Aldrich) được sử dụng trong các phân tích tổng carbon hữu cơ (TOC). Các dung dịch được pha với nước siêu sạch ($>18 \text{ M}\Omega\text{cm}$).

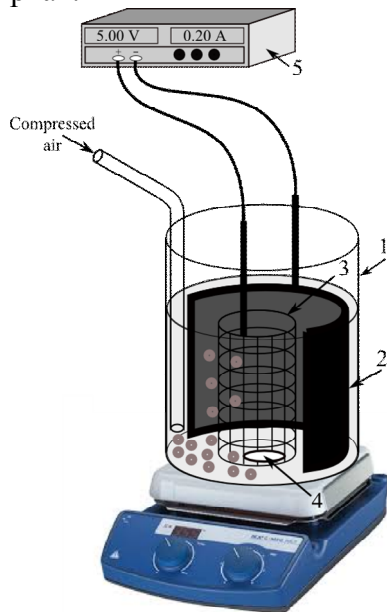
2.2. Hệ thí nghiệm fenton điện hóa

Về bản chất, quá trình fenton điện hóa dựa trên phản ứng fenton (1) giữa Fe^{2+} và H_2O_2 để tạo ra gốc tự do $\bullet\text{OH}$, tuy nhiên, khác với fenton hóa học, H_2O_2 không phải đưa vào từ đầu mà được sinh ra liên tục bằng sự khử 2 electron của phân tử oxy trên điện cực catot theo PTPƯ (2). Ion Fe^{3+} được sinh ra từ phản ứng (1) ngay lập tức bị khử trên catot để tái sinh lại Fe^{2+} theo PTPƯ (3).



Như vậy, trong quá trình *Fenton điện hóa*, ion Fe^{2+} và Fe^{3+} liên tục chuyển hóa cho nhau, do đó xúc tác đưa vào ban đầu có thể là Fe^{2+} hoặc Fe^{3+} , và chỉ cần một nồng độ nhỏ, dưới 1 mM, là có thể thực hiện hiệu quả phản ứng Fenton. Hệ thí nghiệm fenton điện hóa được minh họa trên hình 1. Điện cực catot (2) được sử dụng là vải Cacbon điện tích 60

cm², anot (3) là tấm lưới Pt diện tích 45 cm², tất cả hệ được đặt trong cốc thủy tinh (1) dung tích 250 mL. Dung dịch được khuấy đều bởi khuấy từ (4). Khí nén được sục liên tục vào dung dịch để cấp oxy cho quá trình tạo H₂O₂ (theo PTPU' (2)). Nguồn 1 chiều VSP4030 (B&K Precision, CA, US) cung cấp dòng điện 1 chiều cho quá trình điện phân.

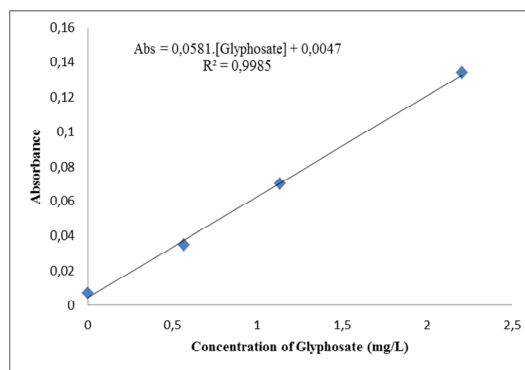


Hình 1. Sơ đồ hệ thống thí nghiệm fenton điện hóa : (1) – Cốc thủy tinh, (2)- Catot, (3) – Anot, (4)- Con khuấy từ, (5)- Nguồn 1 chiều.

2.3. Thiết bị và quy trình phân tích

2.3.1. Phân tích nồng độ Glyphosate

Việc phân tích hàm lượng Glyphosate được tiến hành bằng phương pháp phân tích trắc quang, sử dụng thiết bị quang phổ khả kiến Genesys 10S VIS (Mỹ) đo tại bước sóng 570 nm. Nguyên tắc xác định hàm lượng Glyphosate của thiết bị là dựa vào phản ứng của Glyphosate với Ninhydrin, xúc tác là Na₂MoO₄ (phản ứng diễn ra tại nhiệt độ 100°C trong thời gian 10 phút) và sản phẩm của phản ứng có giá trị quang phổ hấp thụ cực đại tại bước sóng 570 nm. Đường chuẩn của phương pháp được xây dựng như trên hình 2.



Hình 2. Đường chuẩn xác định nồng độ Glyphosate bằng phương pháp trắc quang.

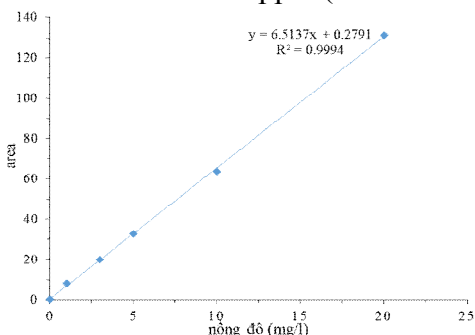
2.3.2. Phân tích TOC

Để đánh giá khả năng khoáng hóa glyphosate (oxy hóa hoàn toàn thành CO₂, H₂O và axit vô cơ khác), hàm lượng tổng carbon hữu cơ (Total organic carbon-TOC) của dung dịch phản ứng được phân tích ở các thời điểm khác nhau trong suốt quá trình điện phân. Việc phân tích TOC được tiến hành trên thiết bị Shimadzu TOC-VCPH analyser (Nhật Bản) có độ chính xác và độ nhạy cao. Nguyên tắc xác định TOC của thiết bị là gián tiếp thông qua việc xác định giá trị carbon tổng (TC) và giá trị carbon vô cơ (IC):

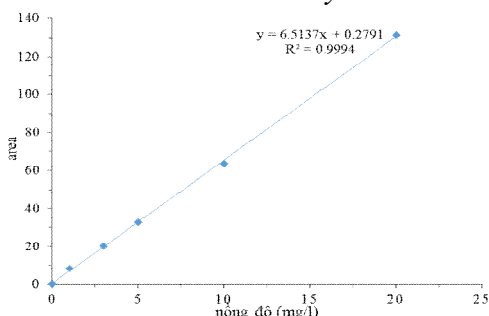
$$TOC = TC - IC \quad (4)$$

Trong đó TC được xác định bằng cách đốt mẫu ở 680°C để tạo ra CO₂, sản phẩm tạo ra được đưa qua bộ khử ẩm (làm mát, loại bỏ hơi nước) và bộ hấp thụ halogen (loại bỏ các sản phẩm cháy halogen) sau đó đưa tới detector phát hiện CO₂, từ đó thiết bị sẽ đưa ra kết quả về giá trị tổng cacbon. Thành phần IC (tồn tại dưới dạng cacbonat, hidrocacbonat và CO₂ hoà tan) được xác định bằng cách axit hoá mẫu (sử dụng dung dịch HCl 2M) tạo ra CO₂, và khí mang sẽ đẩy CO₂ này tới detector. Việc xây dựng đường chuẩn TC và IC được tiến hành với chất chuẩn Kali hydrophthalate và hỗn hợp NaHCO₃ + Na₂CO₃. Đối với đường chuẩn TC, dải nồng độ tính toán là từ 0 đến 20 ppm và

đối với đường chuẩn IC, dải nồng độ tính toán từ 0 đến 10 ppm (Hình 3 và 4).



Hình 3. Đường chuẩn TC để xác định giá trị TOC bằng thiết bị Shimadzu TOC-VCPH analyser



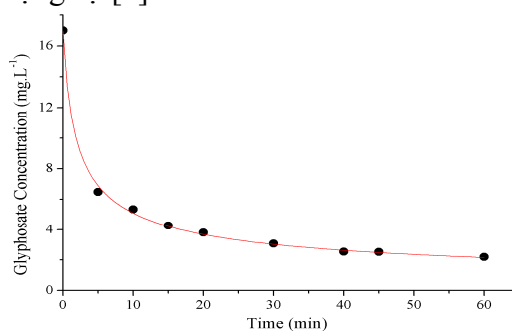
Hình 4. Đường chuẩn IC để xác định giá trị TOC bằng thiết bị Shimadzu TOC-VCPH analyser

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Khả năng phân hủy Glyphosate bằng quá trình fenton điện hóa

Để đánh giá khả năng phân hủy Glyphosate bằng quá trình fenton điện hóa, bố trí thí nghiệm như sau: $V = 200$ mL; $[\text{Glyphosate}] = 0,1\text{mM}$; $\text{pH} = 3$; $[\text{Fe}^{2+}] = 0,1$ mM; $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,05\text{M}$; $I = 0,5\text{A}$. Hàm lượng Glyphosate còn lại trong dung dịch ở các thời điểm khác nhau từ 0 đến 60 phút được phân tích bằng phương pháp trắc quang. Kết quả thu được thể hiện trên đồ thị hình 5. Có thể thấy rằng quá trình fenton điện hóa có thể xử lý được Glyphosate hiệu quả, cụ thể là nồng độ glyphosate còn lại trong dung dịch giảm dần theo thời gian và sau 60 phút, trên 87% Glyphosate đã bị phân hủy bởi quá trình fenton điện hóa. Mặt khác, cũng theo đồ thị trên

hình 5, trong khoảng 5 phút đầu tiên, nồng độ Glyphosate giảm rất nhanh, sau đó tốc độ giảm chậm dần. Thật vậy, theo định luật Faraday, lượng chất bị điện phân trên các điện cực tỉ lệ thuận với thời gian điện phân, do đó lượng H_2O_2 sinh ra trên catot (PTPU' (2)) tăng dần theo thời gian, dẫn đến lượng gốc tự do $\bullet\text{OH}$ sinh ra (theo PTPU' (1)) cũng tăng dần theo thời gian. Kết quả là lượng Glyphosate bị oxy hóa bởi $\bullet\text{OH}$ tăng dần, hay nói cách khác nồng độ Glyphosate còn lại trong dung dịch giảm dần theo thời gian. Mặt khác, trong khoảng 5 phút đầu, nồng độ Glyphosate trong dung dịch phản ứng lớn, nên theo định luật tác dụng khối lượng, tốc độ phản ứng rất nhanh, lượng Glyphosate giảm nhanh, sau đó do lượng Glyphosate còn lại ít nên tốc độ phản ứng sẽ chậm lại, lượng Glyphosate giảm chậm. Kết quả này cũng phù hợp với các nghiên cứu của Sirés và cộng sự [6], Zhou và cộng sự [7], Medien và cộng sự [8].

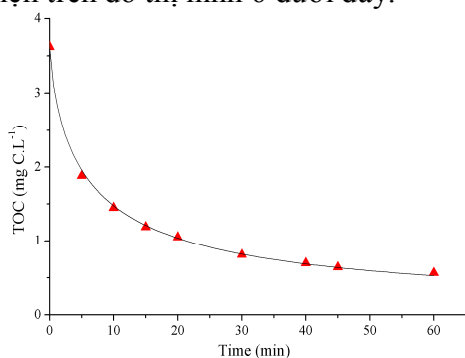


Hình 5. Nồng độ Glyphosate còn lại phụ thuộc vào thời gian tiến hành feonton điện hóa ở điều kiện: $I = 0,5\text{A}$, $[\text{Fe}^{2+}] = 0,1$ mM, $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,05\text{M}$, $\text{pH} = 3$, $[\text{Glyphosate}] = 0,1\text{mM}$

3.2. Khả năng khoáng hóa Glyphosate bằng quá trình Fenton điện hoá

Khi thực hiện quá trình fenton điện hóa, tùy thuộc vào điều kiện thí nghiệm, Glyphosate có thể bị oxy hóa hoàn toàn bởi các gốc tự do $\bullet\text{OH}$ tạo thành CO_2 ,

H₂O và axit vô cơ hoặc bị oxy hóa không hoàn toàn tạo thành các sản phẩm phụ trung gian là các chất hữu cơ có mạch carbon ngắn hơn. Để đánh giá khả năng khoáng hóa, tức oxy hóa hoàn toàn Glyphosate thành CO₂, H₂O và axit vô cơ, nồng độ TOC của dung dịch phản ứng được xác định tại nhiều thời điểm khác nhau trong quá trình fenton điện hóa. Thí nghiệm được thực hiện ở điều kiện tương tự như trên: V = 200 mL; [Glyphosate] = 0,1mM; pH = 3; [Fe²⁺] = 0,1 mM; [Na₂SO₄] = 0,05M; I = 0,5A. TOC của dung dịch được phân tích ở các thời điểm khác nhau từ 0 đến 60 phút. Kết quả thu được thể hiện trên đồ thị hình 6 dưới đây.

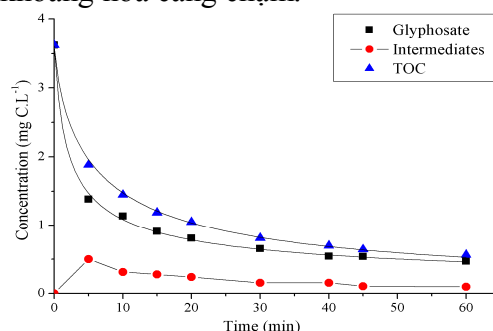


Hình 6. Sự phụ thuộc của TOC theo thời gian của quá trình feonton điện hóa ở điều kiện: I = 0,5A, [Fe²⁺] = 0,1 mM, [Na₂SO₄] = 0,05M, pH = 3, [Glyphosate] = 0,1mM.

Có thể thấy rằng cũng tương tự như trên, hàm lượng tổng carbon hữu cơ của dung dịch giảm dần theo thời gian và trong khoảng 5 phút đầu tiên, TOC giảm rất nhanh, sau đó tốc độ giảm TOC chậm dần. Kết quả là sau 60 phút, trên 84% TOC đã bị loại bỏ, có nghĩa là trên 84% lượng Glyphosate ban đầu đã bị phân hủy hoàn toàn thành CO₂, H₂O và các axit vô cơ.

Tuy nhiên, kết quả từ hình 5 và 6 cũng cho thấy nồng độ Glyphosate giảm nhanh hơn nồng độ TOC: sau 60 phút phản ứng, 87,1% lượng Glyphosate ban đầu đã bị phân hủy trong khi nồng độ

TOC ban đầu chỉ giảm 84,4%. Biểu diễn nồng độ TOC và Glyphosate theo thời gian trên cùng 1 đồ thị (Hình 7), đường biểu diễn nồng độ Glyphosate thấp hơn đường biểu diễn nồng độ TOC, có nghĩa là ở cùng một thời điểm, nồng độ Glyphosate còn lại trong dung dịch luôn thấp hơn nồng độ carbon hữu cơ tổng của dung dịch (cùng quy đổi ra mg C/L). Điều đó chứng tỏ một vài sản phẩm trung gian hữu cơ đã được tạo ra trong quá trình oxy hóa Glyphosate bằng fenton điện hóa. Tổng nồng độ của các sản phẩm hữu cơ trung gian này (quy đổi ra mg C/L) được xác định dựa trên sự chênh lệch nồng độ TOC và Glyphosate trên hình 7. Có thể thấy rằng nồng độ các sản phẩm hữu cơ trung gian tăng nhanh trong 5 phút đầu, đạt mức 0,5 mg C/L, sau đó lại giảm dần đến mức 0,096 mg C/L sau 60 phút. Kết quả này phù hợp với nghiên cứu của Panizza và cộng sự [9]. Bên cạnh đó có thể thấy rằng, sau 60 phút phản ứng, nồng độ TOC và Glyphosate vẫn còn ở mức 0,47 mgC/L, chứng tỏ nồng độ các sản phẩm hữu cơ trung gian được tạo ra thấp và dễ bị phân hủy hơn Glyphosate. Mặt khác, khi nồng độ Glyphosate còn lại càng thấp, tốc độ khoáng hóa càng chậm.



Hình 7. Sự phụ thuộc vào thời gian của nồng độ (tính theo mg C.L⁻¹) TOC, Glyphosate và các chất trung gian khi tiến hành feonton điện hóa ở điều kiện: I = 0,5A, [Fe²⁺] = 0,1 mM, [Na₂SO₄] = 0,05M, pH = 3, [Glyphosate] = 0,1mM

4. KẾT LUẬN

Các kết quả thí nghiệm cho thấy quá trình fenton điện hóa có khả năng xử lý tương đối hiệu quả thuốc diệt cỏ Glyphosate trong nước. Sau 60 phút thực hiện quá trình fenton điện hóa dung dịch Glyphosate 0,1mM ở điều kiện: pH = 3; $[\text{Fe}^{2+}] = 0,1 \text{ mM}$; $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,05\text{M}$; $I = 0,5\text{A}$, 87,1% lượng Glyphosate bị phân hủy, trong đó 84,4% lượng Glyphosate bị oxy hóa hoàn toàn thành CO_2 , H_2O và axit vô cơ. Kết quả cũng cho thấy quá trình fenton điện hóa có sinh ra sản phẩm hữu cơ trung gian, nhưng với nồng độ rất thấp, khoảng 0,096 mg C/L sau 60 phút phản ứng và các sản phẩm trung gian này kém bền hơn Glyphosate, có thể bị phân hủy hoàn toàn thành CO_2 , H_2O và axit vô cơ trong quá trình fenton điện hóa.

LỜI CẢM ƠN

Công trình này được ủng hộ bởi đề tài thuộc 7 hướng ưu tiên cấp Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam ‘Nghiên cứu xử lý nước ô nhiễm hóa chất bảo vệ thực vật bằng quá trình oxy hóa điện hóa kết hợp với thiết bị phản ứng sinh học- màng MBR’ (VAST 07.03/15-16).

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Álvarez-Rogel, J., Jiménez-Cárceles, F.J. & Nicolás, C.E. (2006) *Phosphorus and Nitrogen Content in the Water of a Coastal Wetland in the Mar Menor Lagoon (Se Spain): Relationships With Effluents From Urban and Agricultural Areas. Water, Air, & Soil Pollution*. 173 21-38.
2. Healy, G., Rodgers, M. and Mulqueen, J. (2007) *Treatment of dairy*

wastewater using constructed wetlands and intermittent sand filters. Bioresource Technology. 98 2268-2281.

3. Lee, H.L. and Guo H.R. (2011) *The Hemodynamic Effects of the Formulation of Glyphosate-Surfactant Herbicides, in Herbicides, Theory and Applications. Prof. M Larramendy (Ed.) ISBN: 978-953*.
4. Hoigne, J. (1997) *Inter-calibration of OH radical sources and water quality parameters. Water Science and Technology*. 35 (4) 1-8.
5. Boye, B., Diang, M. M., Brillas, E. (2002) *Degradation of herbicide 4-chlorophenoxyacetic acid by advanced electrochemical oxidation method. Environmental Science & Technology*. 36 3030–3036.
6. Sirés, I., Oturan, N., Oturan, M.A., Rodríguez, R.M., Garrido, J.A., (2007) Brillas, E.. *Electro-Fenton degradation of antimicrobials triclosan and triclocarban. Electrochimica Acta*. 52 5493–5503.
7. Zhou, L., Zhou, M., Zhang, C., Jiang, Y., Bi, Z., Yang, J.. (2013) *Electro-Fenton degradation of p-nitrophenol using the anodized graphite felts. Chemical Engineering Journal* 233 185–192.
8. Medien, H.A.A., Khalil, S.M.E. (2010) *Kinetics of the oxidative decolorization of some organic dyes utilizing Fenton-like reaction in water. Journal of King Saud University (Science)* 22 147–153.
9. Panizza, M., Oturan, M.A. (2011) *Degradation of Alizarin Red by electro-Fenton process using a graphite-felt cathode. Electrochimica Acta* 56 7084–7087.