NGHIÊN CỨU TỔNG HỢP NANO Mn₃O4 VÀ KHẢ NĂNG QUANG XÚC TÁC CỦA CHÚNG

Đến tòa soạn 2-11-2018

Nguyễn Vũ Ngọc Mai

Học viện Khoa học và Công nghệ - Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam Khoa Hóa - Trường Đai học Quy Nhơn

Đoàn Trung Dũng

Viện Khoa học vật liệu - Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

Dương Thị Lịm

Viện Địa Lý - Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

Đào Ngọc Nhiệm

Học viện Khoa học và Công nghệ - Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam Viện Khoa học vật liệu - Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

SUMMARY

SYNTHESIZE OF NANO OXIT Mn₃O₄ AND INVESTIGATE ITS PHOTOCATALYTIC PROPERTIES

Nano Mn_3O_4 particles were synthesized by the combustion of gel from polyvinyl acohol (PVA) and tartaric acid (TA). Factors affecting on Mn_3O_4 formation such as the pH of solution, temperature of gel formation, mole ratio of TA:PVA, mole ratio of Mn:(TA:PVA), temperature of calcination were investigated. The structure of Mn_3O_4 particles were characterized by Differential Thermal Analysis, X-Ray Diffraction and Field Emission Scanning Electron Microscopy measurement. The results showed that single-phase Mn_3O_4 was smaller than 60 nm of average grain size. The nanostructured Mn_3O_4 was used to investigate the photocatalytic capacity under the visible light irradiation. The results indicated that Mn_3O_4 catalysts showed a rather high photocatalytic ability to decompose the organophosphorous pesticide: parathion. The intermediates coming from the photocatalytic degradation were identified by gas chromatography – mass spectrometer. The results showed that the intermediates of degradation reactions were not more toxic than the initial substances.

Keywords: Nanostructured Mn₃O₄, tartaric acid, PVA, methyl organic, photocatalytic.

1. MỞ ĐẦU

Hiện nay, sự gia tăng dân số ngày càng nhanh đã tạo ra gánh nặng cho nền sản xuất nông nghiệp, vì cùng với một diện tích canh tác nhất định và đang có xu hướng bị thu hẹp lại phải cung cấp đủ số lượng lương thực cho số đầu người luôn gia tăng. Vì vậy, để tăng năng suất lao động, con người đã sử dụng nhiều biện pháp đan xen như: thâm canh tăng vụ, cải. tiến giống...trong đó, một trong những biện pháp không thể thiếu là sử dụng thuốc bảo vệ thực vật (BVTV).

Mặc dù thuốc bảo vệ thực vật có vai trò rất quan trọng trong phát triển nông nghiệp, tuy nhiên, việc sử dụng thuốc BVTV không đúng nồng độ và liều lượng; không tuân thủ đúng thời gian cách ly; sử dụng thuốc BVTV không có trong danh mục thuốc BVTV được sử dụng [1-3] đã để lại dư lượng hóa chất này trong môi trường rất lớn, đặc biệt trong nguồn nước thải, gây ảnh hưởng không nhỏ đến sức khỏe con người và môi trường sinh thái. Các loại hóa chất tồn lưu này chủ yếu là các loại hóa chất độc hại thuộc nhóm chất hữu cơ khó phân hủy trong môi trường như: DDT, Lindan, Endrin, Dieldrin, Parathion... Đồng thời, chúng có độc tính rất cao, rất dễ xâm nhập vào cơ thể qua con đường hô hấp, miệng và da, sau đó tồn trữ rất lâu trong các mô mỡ, gây tác động tới hệ thần kinh, đột biến di truyền và rất ít bị đào thải [4].

Hầu hết các loại thuốc trừ sâu cơ khó phân hủy đã bi cấm sử dung trong sản xuất nông nghiệp chlordane, dieldrin, như aldrin. DDT. endrin...Cũng giống như các hóa chất BVTV trên, parathion đã từng được sử dụng rất nhiều trong nền nông nghiệp ở Việt Nam do đặc tính trừ sâu rất mạnh, phổ phòng trừ rộng, tuy nhiên nó cực độc với sinh vật và cả con người nên đã bị cấm sử dụng. Mặc dù vậy, theo một số nghiên cứu vẫn cho thấy sự tồn tại của dư lượng một số các loại thuốc trừ sâu đã bị cấm sử dụng này trong hoa màu, đất trồng trọt, trầm tích sông... [5-10]. Thêm vào đó là thói quen canh tác lạc hậu của người nông dân, sử dụng bừa bãi thuốc BVTV cũng như tính bền vững của chúng, dư lượng hóa chất BVTV nói chung và parathion nói riêng trong môi trường vẫn là một mối đe doa đến sức khỏe con người. Vì vây, viêc nghiên cứu các phương pháp xử lý các hóa chất độc này trong đó có parathion là hết sức cần thiết. Có nhiều phương pháp xử lý parathion như phương pháp đông tụ, hấp phụ, sinh hoc ... [11-13] trong đó phương pháp oxi hóa nâng cao là giải pháp công nghệ rất được quan tâm nghiên cứu và ứng dụng nhiều nhất trong những năm gần đây [14 -16] đã cho thấy khả năng xử lí tốt các chất hữu cơ khó phân hủy sinh học bao gồm cả parathion.

Phương pháp oxi hóa nâng cao với quá trình quang xúc tác sử dụng chất xúc tác là các kim loại quý, các kim lại chuyển tiếp được quan tâm nghiên cứu [17, 18]. Trong số các oxit của kim loại chuyển tiếp được sử dụng như sắt oxit, titan oxit, kẽm oxit...mangan oxit cho thấy được độ ổn định cũng như có hoạt tính xúc tác cao, chi phí thấp, thân thiện với môi trường [19]. Cùng với quá trình hình thành các gốc tự do hoạt động hydroxyl ${}^{\circ}$ OH - một tác nhân oxi hóa mạnh được tạo ra ngay trong quá trình xử lý, có khả năng phân hủy oxi hóa không chọn lọc mọi hợp chất hữu cơ, dù là loại khó phân hủy nhất, biến chúng thành những hợp chất vô cơ (hay gọi là khoáng hóa) không độc hại như CO₂, H₂O, các axit vô cơ...[20].

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Hóa chất

Các hóa chất dùng để tổng hợp vật liệu gồm: Mn(NO₃)₂ (50%), NH₄OH, HNO₃, polyvinyl acohol (PVA), axit tactaric (AT) đều có độ sạch phân tích.

Parathion (O, O-diethyl-O-(4-nitrophenyl) phosphorothioate) (99.9 %), các hóa chất dùng cho phân tích GC/MS/MS như axeton, n – hexan, $Na_2SO_4...d$ ều ở dạng tinh khiết phân tích.

2.2. Thí nghiệm tổng hợp vật liệu

Mẫu được tổng hợp bằng cách hòa tan một lượng hỗn hợp chất tạo gel (AT + PVA) vào nước ở một nhiệt độ thích hợp đến khi tan hết tạo thành hệ trong suốt. Cho một lượng $Mn(NO_3)_2$ vào hệ trên để tạo ra một hệ gel đồng nhất. Thay đổi các thông số ảnh hưởng đến quá trình hình thành đơn pha của nano oxit cần tổng hợp đến khi thu được sản phẩm mong muốn.

2.3. Thí nghiệm quang xúc tác

Các thí nghiêm được thực hiên trên hệ thiết bị quang xúc tác Ace (Mỹ) với đèn thủy ngân 450 W có bước sóng trong vùng khả kiến (400 nm 700 nm), khoảng cách từ tâm đèn đến bề mặt dung dịch là 15 cm được đặt tại Viện khoa học vật liệu. Dung dịch ban đầu chứa parathion với nồng đô xác đinh được cho vào hệ phản ứng có hàm lương chất xúc tác là 0,1 g/L. Dung dịch được khuấy trong bóng tối 4 giờ để đạt được sự cân bằng hấp phụ và sự phân tán đồng đều của các hạt xúc tác. Phản ứng được tiến hành trong 90 phút. Sau thời gian phân hủy, các dung dich được li tâm tách loại bột xúc tác để xác đinh hàm lượng parathion bằng GC/MS/MS.

Hiệu suất của quá trình quang xúc tác phân hủy parathion được xác định theo công thức sau:

$$H(\%) = \frac{C_o - C_t}{C_o}$$

Trong đó:

C_o: Nồng độ ban đầu của parathion (ppm) C_t: Nồng độ parathion sau thời gian phản ứng t (ppm)

2.4. Phương pháp phân tích

Giản đồ phân tích nhiệt được ghi trên máy Labsys TG/DSC - Setaram (Pháp) trong không khí với tốc độ nâng nhiệt 10°C/phút. Giản đồ nhiễu xạ tia X được đo trên máy D8 ADVANCE (Bruker, Đức) với bức xạ CuKα (bước sóng 0,15406 nm) với góc quét $2\theta =$ $20\div70^{\circ}$ đặt tại Khoa Hóa – Đại học Khoa học tự nhiên. Ảnh hình thái học của vật liệu được chụp bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM) JEOL– 5300 (Nhật Bản) tại Viện Khoa học vật liệu. Parathion được phân tích bằng thiết bị GC/MS/MS 7000 Agilent (Nhật Bản) tại Viện Địa lí – Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Giản đồ phân tích nhiệt của mẫu gel

Mẫu gel được tổng hợp ở các điều kiện sau: pH = 4, tỉ lệ AT/PVA = 1/1, tỉ lệ Mn²⁺/(AT/PVA) = 1:3, nhiệt độ tạo gel 80°C. Kết quả phân tích nhiệt của mẫu được trình bày ở hình 1.

Trên giản đồ phân tích nhiệt của mẫu cho thấy có một hiệu ứng giảm khối lượng 2,80 % trong khoảng nhiệt độ từ 50°C đến 100°C, sự giảm khối lượng này là do sự mất nước trên bề mặt mẫu gel. Tiếp theo là hiệu ứng giảm khối lượng 36,2 % trong khoảng nhiệt độ từ 100°C đến 250°C, tương ứng với píc tỏa nhiệt ở 180,30 C trên đường DTA.



Hình 1. Giản đồ phân tích nhiệt của mẫu gel

Sự giảm khối lượng này có thể là do sự phân hủy axit tactaric có trong mẫu. Trong khoảng nhiệt độ từ 250°C đến 500°C, xuất hiện píc tỏa nhiệt 341,70°C trên đường DTA với hiệu ứng giảm khối lượng 54,6 % trên đường TG. Hiệu ứng này có thể là do phản ứng cháy của PVA có trong mẫu gel. Khi nhiệt độ lớn hơn 500°C, khối lượng của mẫu gần như không thay đổi, lúc này có thể sản phẩm nano oxit mangan được tạo thành.

3.2. Ảnh hưởng của nhiệt độ nung đến quá trình hình thành pha oxit mangan

Từ giản đồ phân tích nhiệt cho thấy các hiệu ứng nhiệt tương ứng để tạo thành các chuyển pha sản phẩm rõ hơn trong quá trình nung. Mẫu gel tổng hợp được nung ở các nhiệt độ khác nhau ở 300°C, 400°C, 450°C, 500°C, 600°C trong 2 giờ. Kết quả phân tích sự hình thành pha của các mẫu được nung ở nhiệt độ khác nhau được phân tích trên máy D8 ADVANCE và ghi lại ở hình 2.

Dựa vào hình 2 ta thấy ở nhiệt độ nung 300 °C đã bắt đầu hình thành pha của Mn_3O_4 nhưng các pic chưa rõ nét. Khi tăng nhiệt độ lên 400°C ÷500°C, các pic đơn pha của oxit mangan Mn_3O_4 xuất hiện rõ ràng. Khi nung mẫu ở 600°C ngoài pha oxit mangan Mn_3O_4 còn xuất hiện thêm pic lẫn của Mn_2O_3 . Vì vậy, trong các thí nghiệm tiếp theo đã chọn giá trị của nhiệt độ nung là 500°C.



Hình 2. Giản đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu nung ở nhiệt độ khác nhau

3.3. Ảnh hưởng của pH

Tổng hợp mẫu ở các điều kiện như sau: nhiệt độ tạo gel 80°C, tỉ lệ AT/PVA = 1:1, tỉ lệ $Mn^{2+}/(AT+PVA) = 1/3$, giá trị nhiệt độ nung

được chọn là 500° C ở thí nghiệm trên, thay đổi giá trị pH = 1, 2, 3, 4. Giản đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu được chỉ ra trong hình 3.



Dựa vào kết quả hình 3 cho thấy ở các pH khác nhau đều hình thành đơn pha Mn_3O_4 . Ở đây chọn giá trị pH = 4 vì ở giá trị pH này các pic của Mn_3O_4 hình thành rõ ràng.

3.4. Ảnh hưởng của tỉ lệ AT và PVA

Tổng hợp mẫu ở các điều kiện như sau: nhiệt độ tạo gel 80°C, pH = 4, tỉ lệ $Mn^{2+}/(AT+PVA)$ = 1:3, nhiệt độ nung là 500°C, thay đổi giá trị tỉ lệ AT/PVA = 6:1, 3:1, 1:1, 1:3, 1:6. Giản đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu được chỉ ra trong hình 4.



Hình 4. Giản đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu ở các tỉ lệ AT/PVA khác nhau

 $m {\dot O}$ các tỉ lệ khác nhau về chất tạo gel AT và PVA không ảnh hưởng đến khả năng hình thành pha của $m Mn_3O_4$. $m {\dot O}$ đây giá trị được chọn là 1:1.

3.5. Ånh hưởng của tỉ lệ Mn²⁺/(AT+PVA)

Tổng hợp mẫu ở các điều kiện như sau: nhiệt độ tạo gel 80 °C, pH 4, tỉ lệ AT/PVA $Mn^{2+}/(AT+PVA) = 1:3$, nhiệt độ nung là 500 °C, thay đổi giá trị tỉ lệ AT/PVA = 6:1, 3:1, 1:1, 1:3, 1:6. Giản đồ nhiễu xạ tia X của các

mẫu được chỉ ra trong hình 5.



các tỉ lệ Mn²⁺/(AT+PVA) khác nhau

Kết quả hình 5 cho thấy, ở các tỉ lệ $Mn^{2+}/(AT+PVA) = 6:1, 3:1, 1:1$ hình thành đơn pha của Mn_2O_3 . Muốn tổng hợp được đơn pha của Mn_3O_4 tỉ lệ này phải thay đổi là 1:3 hoặc 1:6. Ở đây chọn tỉ lệ $Mn^{2+}/(AT+PVA) = 1:3$ để tổng hợp đơn pha của Mn_3O_4 .

3.6. Ảnh hưởng của nhiệt độ tạo gel

Mẫu được tổng hợp ở các điều kiện thích hợp được lựa chọn trong các thí nghiệm ở trên về giá trị nhiệt độ nung là 500°C, pH 4, tỉ lệ AT/PVA $Mn^{2+}/(AT+PVA) = 1:3$, tỉ lệ AT/PVA = 1:1. Giản đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu được chỉ ra trong hình 6.



Hình 6. Giản đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu ở các giá trị nhiệt độ tạo gel khác nhau

Kết quả hình 6 cho thấy ở nhiệt độ 40° C – 80 °C đều hình thành đơn pha của Mn_3O_4 , tuy nhiên khi tổng hợp mẫu ở nhiệt độ tạo gel thấp thời gian phản ứng dài (ở 40°C là 8 giờ, 60°C: 4 giờ). Tiếp tục tăng nhiệt độ lên 100°C, xuất hiện thêm pha nhiễu của Mn_2O_3 . Vì vậy, ta chọn nhiệt độ tạo gel 80°C với thời gian tổng hợp mẫu 2 giờ để tạo sản phẩm là các hạt nano đơn pha Mn_3O_4 . Vật liệu nano mangan oxit tổng hợp ở điều kiện thích hợp về nhiệt độ nung (500°C), pH 4, tỉ lệ AT/PVA (1:1), tỉ lệ $Mn^{2+}/(AT+PVA)$ (1:3), nhiệt độ tạo gel (80°C) được đem xác định vi hình thái học. Kết quả ảnh SEM của mẫu được tổng hợp ở điều kiện khảo sát hình 7 cho thấy vật liệu thu được cho các hạt hình cầu có kích thước cỡ hạt khoảng < 60 nm.



Hình 7. Ảnh SEM của vật liệu Mn₃O₄ ở các điều kiện thích hợp

3.7. Quá trình quang xúc tác phân hủy parathion của vật liệu Mn₃O₄

Parathion có nồng độ ban đầu 1,2 ppm được cho vào hệ thiết bị phản ứng như mục 2.3 với thể tích 250 mL. Sau các thời gian phản ứng khác nhau 0, 15, 30, 60 và 90 phút. Nồng độ trước và sau phản ứng được đem đi phân tích trên thiết bị GC/MS/MS 7000 Agilent. Kết quả phân tích và tính toán hiệu suất phân hủy parathion của vật liệu nano Mn_3O_4 được ghi lại ở hình 8.



Hình 8. Hiệu suất xử lí parathion của quá trình quang xúc tác với nano Mn₃O₄ theo thời gian
Kết quả phân tích cho thấy ở các thời gian phản ứng hiệu suất phân hủy parathion khá cao (>90 %). Các chất trung gian hình thành trong quá trình phân hủy parathion bằng cách cắt

mạch tạo thành các gốc tự do như CH3*, CH3-CH2*, CH3-CH2-O*...(Hình 9) quá trình mở vòng,...sau đó các gốc tư do này kết hợp với nhau tao thành các chất bền. Quá trình quang xúc tác phân hủy parathion của các hạt nano Mn₃O₄ ở thời gian ngắn với hiệu suất phân hủy cao (> 90 %) các sản phẩm trung gian hình thành có cấu trúc đơn giản hơn ít ô nhiễm hơn chất ban đầu, tạo điều kiên thuận lợi cho quá trình khoáng hóa hoàn toàn parathion. Các chất trung gian hình thành được phân tích bằng GC/MS/MS có thể bao gồm: 3 – decanol (rt = 4,769 phút), butanoic acid 2,3-dimethyl-methyl ester (rt = 5,487 phút), tripropyl phosphate (rt= 10,269 phút), E-8-methyl - 9 - tetradecen -1olacetate (rt = 12,337 phút), 4-Heptanol 4propyl (rt =9,512 phút) (hình 10).



Hình 9. Cấu trúc của parathion (đường nét đứt chỉ con đường có thể phân hủy)



Hình 10. GC/MS/MS của a. parathion ban đầu và b. sau 90 phút phản ứng

4. KÊT LUÂN

Đã tổng hợp thành công các hạt nano Mn_3O_4 bằng phương pháp sol gel với chất tạo gel là AT và PVA. Các hạt nano oxit tạo ra có kích thước tương đối đồng đều với cỡ hạt < 60 nm. Quá trình quang xúc tác phân hủy parathion của các hạt nano Mn_3O_4 ở thời gian ngắn với hiệu suất phân hủy cao (> 90 %) các sản phẩm trung gian hình thành có cấu trúc đơn giản hơn ít ô nhiễm hơn chất ban đầu, tạo điều kiện thuận lợi cho quá trình khoáng hóa hoàn toàn parathion.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Nguyễn Phan Nhân, Bùi Thị Nga, Phạm Văn Toàn (2015). Sử dụng thuốc bảo vệ thực vật và quản lí bao bì chứa thuốc trong canh tác lúa tại tỉnh Hậu Giang. *Tạp chí Khoa học Trường Đại học Cần Thơ*, số chuyên đề: môi trường và biến đổi khí hậu, 41 - 49.

2. Lê Văn Cường, Ngô Thị Thuận (2017). Sự tuân thủ nguyên tắc sử dụng thuốc BVTV của nông dân trong sản xuất rau trên địa bàn thành phố Thanh Hóa. *Tạp chí Khoa học Nông nghiệp Việt Nam*, 15, 689 – 698.

3. Phạm Văn Toàn (2013). Thực trạng sử dụng thuốc bảo vệ thực vật và một số giải pháp giảm thiểu việc sử dụng thuốc không hợp lý trong sản xuất lúa ở đồng bằng sông Cửu Long. *Tạp chí Khoa học Trường Đại học Cần Thơ*, 28, 47 – 53.

4. Tổng cục môi trường (2015). Hiện trạng ô nhiễm môi trường do hóa chất bảo vệ thực vật tồn lưu thuộc nhóm chất hữu cơ khó phân hủy tại Việt Nam.

5. Nguyễn Phan Nhân, Bùi Thị Nga, Phạm Văn Toàn và Trần Trung Bảy (2016). Dư lượng hoạt chất propiconazole trong đất ruộng và trong bùn đáy trên kênh nội đồng tại tinh Hậu Giang. *Tạp chí Khoa học Trường Đại học Cần Tho*, 47a, 32-39.

6. N.D.G.Chau, Z. Sebesvari, W. Amelung and F.G. Renaud (2015). Pesticide pollution of multiple drinking water sources in the Mekong Delta, Vietnam: evidence from two provinces. *Environmental Science and Pollution Research*, 22 (12): 9042 – 9058.

7. Trịnh Thị Thắm, Trần Mạnh Trí, Hoàng Quốc Anh, Trần Đăng Quy, Đặng Văn Đoàn, Nguyễn Đức Huệ, Từ Bình Minh (2016). Mức độ ô nhiễm và sự phân bố của một số hóa chất bảo vệ thực vật clo hữu cơ trong trầm tích tại vùng biển ngoài khơi từ Hà Tĩnh đến Thừa Thiên – Huế, Việt Nam. *Tạp chí Khoa học Đại học Quốc gia Hà Nội, Khoa học Tự nhiên và Công nghệ*, 32 (3), 6-11.

8. Lê Văn Thiện (2009). Dư lượng thuốc bảo vệ thực vật trong môi trường nước và trầm tích đáy vùng chuyên canh hoa xã Tây Tựu, huyện Từ Liêm, Hà Nội. *Tạp chí Khoa học trường Đại học Sư phạm Hà Nội*, 5, 3-12.

9. Takuro Nishina, Chu Ngoc Kien, Nguyen Van Noi, Ha Minh Ngoc, Chul-sa Kim, Sota Tanaka, Kozo Iwasaki. (2010). Pesticide residues in agricultural soils from the Red River Delta, northern Vietnam. *Environmental Monitoring and Assessment*, 169, 285 – 297.

10. Nhan, D. D., Am, N. M., Hoi, N. C., Dieu, L. V., Carvalho, F. P., Villeneuve, J-P., and Cattini, C. (1998). Organochlorine pesticides and PCBs in the Red River Delta, Northern Vietnam. *Marine Pollution Bulletin*, 36, 742-749.

11. Konstantinos V. Plakas, Anastasios J. Karabelas (2012). Removal of pesticides from water by NF and RO membranes – A review, *Desalination*, 287, 255 – 265.

12. Phạm Thị Lệ Hà, Trần Thị Thủy, Nguyễn Duy Hạng (2006). Sử dụng nguyên tố đồng vị phóng xạ để nghiên cứu khả năng phân giải thuốc trừ sâu lân hữu cơ (dimetoat) của vi khuẩn. *Tạp chí Sinh học*, 28 (2), 68 – 76.

13. Nguyễn Thanh Hải, Nguyễn Đức Hùng, Võ Thành Vinh, Đỗ Đăng Hưng (2015). Khảo sát khả năng phân hủy 2,4D và 2,4,5T của dung dịch nano Cuo điều chế bằng phương pháp điện hóa, *Tạp chí Nghiên cứu khoa học và công nghệ quân sự*, số Đặc san Viện Hóa học – Vật liệu.

14. Cruz-Alcalde A, Sans C, Esplugas S (2018). Priority pesticide dichlorvos removal from water by ozonation process: Reactivity, transformation products and associated toxicity. *Separation and Purification Technology*, 192, 123-129.

(*xem tiếp tr. 146*)