

NGHIÊN CỨU XỬ LÝ DƯ LƯỢNG THUỐC BẢO VỆ THỰC VẬT TRONG MÔI TRƯỜNG NƯỚC

RESEARCH ON TREATMENT OF PLANT PROTECTION DRUGS IN WATER ENVIRONMENT

Nguyễn Thị Thơm^{1,*}, Nguyễn Thị Hà Trang¹,
Nguyễn Văn Thùy¹, Nguyễn Đức Hải²

TÓM TẮT

Tình trạng ô nhiễm thuốc bảo vệ thực vật (BVTV) trong môi trường nước ngày càng tăng và điều này ảnh hưởng đến đời sống sinh hoạt của môi trường. Trong bài báo nghiên cứu này, chúng tôi tổng hợp vật liệu UiO66-M để ứng dụng xử lý dư lượng thuốc bảo vệ thực vật trong môi trường nước. Vật liệu UiO66-M là một loại vật liệu rất mới, có độ bền cao, được tổng hợp bằng phương pháp dung nhiệt trong khoảng 24h ở 120°C. Khi kết tinh thu được tinh thể màu trắng đặc trưng của vật liệu. Kết quả thu được đã tổng hợp được vật liệu khung hữu cơ kim loại UiO-66-M, tiến hành đặc trưng vật liệu bằng các phương pháp hóa lý hiện đại như XRD, SEM, EDX, TEM; đã tiến hành khảo sát khả năng quang hóa của vật liệu UiO-66-M với MB, vật liệu hấp phụ tốt, thể hiện rõ được hoạt tính quang xúc tác; đã đánh giá khả năng xử lý của vật liệu UiO-66-M với Chlorpyrifos-ethyl, vật liệu có hoạt tính quang, thời gian xử lý tối ưu là 240 phút, dung lượng hấp phụ tối đa đạt 139,33mg/g.

Từ khóa: UiO66-M, thuốc bảo vệ thực vật.

ABSTRACT

Pollution of pesticides in the water environment is increasing and this affects the daily life of the environment. In this research paper, we synthesize UiO66-M material for the application of treatment of pesticide residues in water environment. Material UiO66-M is a very new material, high strength, is synthesized by the method of heat capacity for about 24 hours at 120°C. After crystallization, a characteristic white crystal of the material is obtained. The results obtained have synthesized metal organic framework materials UiO-66-M. Characterization of materials by modern physical and chemical methods such as XRD, SEM, EDX, TEM was conducted to investigate the photochemical ability of UiO-66-M material with MB, good adsorbent material, Show clearly photocatalytic activity. The processing ability of UiO-66-M material with Chlorpyrifos-ethyl, the material with optical activity, the optimal processing time is 240 minutes, the maximum adsorption capacity is 139.33mg/g.

Keyword: UiO66-M, plant protection products.

¹Lớp Hóa thực phẩm 01 - K15, Khoa Công nghệ Hóa, Trường Đại học Công nghiệp Hà Nội

²Khoa Công nghệ Hóa, Trường Đại học Công nghiệp Hà Nội

*Email:thom242000@gmail.com

1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Hiện nay các nghiên cứu trên thế giới cho thấy tình trạng sử dụng thuốc BVTV quá liều lượng gây ô nhiễm môi

trường nghiêm trọng. Ô nhiễm nguồn nước, thuốc BVTV khi chưa thấm vào đất thì chảy tràn trên đồng ruộng, kênh rạch hay thông qua đất ngấm vào mạch nước ngầm. Chưa kể những bao bì hay lọ thuốc mà người dân vứt bỏ ngoài đồng ruộng, hay khi sục rửa các dụng cụ chứa thuốc rồi đổ ra các nguồn nước gần đó. Gây ô nhiễm nước một cách nghiêm trọng. Làm ảnh hưởng trực tiếp đến các loài động vật sống dưới nước. Đồng thời, gây ảnh hưởng nghiêm trọng đến đời sống, sức khỏe con người.

Như vậy, cách tiếp cận theo hướng nghiên cứu xử lý dư lượng thuốc BVTV còn tồn đọng trong môi trường làm giảm thiểu ô nhiễm môi trường đất và nước là rất cần thiết. Qua đó để xuất các phương pháp nghiên cứu xử lý thuốc BVTV.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Tổng hợp vật liệu UiO66-M

Chuẩn bị hai dung dịch A và B

- Dung dịch A: Cho 6,44g $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ vào 250ml dung dịch DMF khuấy mạnh, đều trong 30 phút, tốc độ khuấy 700 vòng/phút. $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ có tính chất háo nước mạnh, khi hòa tan tạo ra một phần khí Clo (độc) nên cần lưu ý khi thực hiện. Rồi cho 3,32g H_2BDC vào khuấy mạnh, đều trong 30 phút, tốc độ khuấy 700 vòng/phút. Sau đó, cho thêm 4,88g axit benzoic vào khuấy đều trong 30 phút, tốc độ khuấy 800 vòng/phút. Cho thêm 3,2ml dung dịch HCl (nồng độ 37%). Hỗn hợp có màu trắng đục và đồng nhất.

- Dung dịch B: Hòa tan 0,365g CTAB vào 95ml DMF bằng cách siêu âm 15 phút, rồi khuấy trong 2 giờ.

Cho hỗn hợp hai dung dịch trên vào bình cầu 2 cổ (loại 1 lít), dùng dung dịch DMF để tráng hoàn toàn hỗn hợp vào bình cầu. Đặt bình cầu vào trong nồi cát ổn nhiệt, gắn sinh hàn hồi lưu và nhiệt kế. Gia nhiệt, khuấy đều, tốc độ khuấy 300 vòng/phút. Khi nhiệt độ hỗn hợp trong bình cầu ổn định tại 120°C thì bắt đầu tính thời gian là 30h.

Sau 30h phản ứng, để nguội tới nhiệt độ phòng, lọc hút chân không tách lấy phần sản phẩm kết tinh. Dùng DMF để tráng sạch sản phẩm trong bình cầu khi lọc hút chân không.

Đun hồi lưu sản phẩm với 100ml dung dịch DMF tại 90°C trong 20h. Lọc hút chân không tách sản phẩm. Dùng etanol để tráng sạch sản phẩm trong bình cầu khi lọc hút chân không.

Đun hồi lưu sản phẩm với 100ml dung dịch etanol tại 81°C trong 22h. Lọc hút chân không tách sản phẩm. Dùng etanol để tráng sạch sản phẩm trong bình khi lọc hút chân không.

Sấy khô sản phẩm trong tủ sấy tại 120°C trong 24h, để nguội tự nhiên tới nhiệt độ phòng.

2.2. Các phương pháp đặc trưng vật liệu

- Phương pháp quang phổ hấp thụ hồng ngoại (IR)
- Phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD)
- Phương pháp đẳng nhiệt hấp phụ - giải hấp phụ Nitơ (BET) - Phương pháp phổ tán sắc năng lượng tia X (EDX)

2.3 Nghiên cứu khả năng xử lý của vật liệu UiO66-M với Chlorpyrifos-Ethyl và Xanh Methylene

2.3.1. Nghiên cứu khả năng xử lý của vật liệu UiO66-M với Chlorpyrifos-Ethyl

Chuẩn bị dung dịch Chlorpyrifos-ethyl 50mg/l: Dùng pipet loại 10ml hút lấy 25ml dung dịch Chlorpyrifos-ethyl 200m/l, cho vào bình định mức loại 100ml (trước khi lấy thì lắc đều chai đựng dung dịch Chlorpyrifos-ethyl 200m/l), rồi thêm vào 22,5ml ethanol, sau đó bổ sung lượng nước cất vừa đủ tới vạch định mức, lắc đều, siêu âm 10 phút, ta được dung dịch Chlorpyrifos-ethyl 50mg/l trong dung môi nước 30% ethanol.

Sau đó chuẩn bị 2 cốc thủy tinh loại 500ml:

- Cốc 1: 100ml dung dịch Chlorpyrifos-ethyl 50mg/l + 15mg vật liệu UiO-66-M (không chiếu đèn). Đặt cốc lên máy khuấy với tốc độ 500rpm. Lấy 4ml mẫu tại thời điểm 30 phút, 60 phút, 90 phút, 120 phút, 180 phút, 240 phút, 300 phút. ly tâm trong 20 phút, tốc độ ly tâm 4000rpm, dùng xy lanh hút và lọc qua màng lọc 0,45µm, rồi đo UV-vis lỏng xác định nồng độ Chlorpyrifos-ethyl còn lại.

- Cốc 2: 100ml dung dịch Chlorpyrifos-ethyl 50mg/l + 15mg vật liệu UiO-66-M (chiếu đèn Kosslic với cường độ là 2360 Lux). Đặt cốc lên máy khuấy với tốc độ 500 rpm. Lấy 4ml mẫu tại thời điểm 30 phút, 60 phút, 90 phút, 120 phút, 180 phút, 240 phút, 300 phút. ly tâm trong 20 phút, tốc độ ly tâm 4000 rpm, dùng xy lanh hút và lọc qua màng lọc 0,45µm, rồi đo UV-vis lỏng xác định nồng độ Chlorpyrifos-ethyl còn lại.

2.3.2. Nghiên cứu khả năng xử lý của vật liệu UiO66-M với Xanh Methylene

Pha Methylene Blue nồng độ 10 mg/l bằng cách cân 10mg Methylene blue cho vào bình định mức 1 lít và định mức vừa đủ tới vạch bằng nước cất. Lắc đều và theo dõi hạt Methylene Blue tan hết trong bình.

Sau đó chuẩn bị 2 cốc thủy tinh loại 500ml

- Cốc 1: 100ml dung dịch Methylene Blue 10mg/l + 15mg vật liệu UiO-66-M (không chiếu đèn). Dùng máy khuấy, khuấy ở tốc độ 500rpm. Lấy mẫu tại thời điểm 240 phút. Lọc mẫu trước khi đem đo UV-Vis.

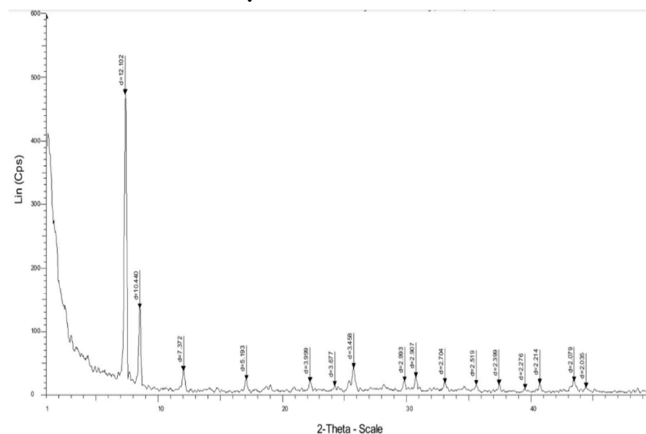
- Cốc 2: 100ml dung dịch Methylene Blue 10mg/l + 15mg vật liệu UiO-66-M (chiếu đèn Kosslic với cường độ là 2360

Lux). Dùng máy khuấy, khuấy ở tốc độ 500rpm. Lấy mẫu tại thời điểm 240 phút. Lọc mẫu trước khi đem đo UV-Vis.

3. KẾT QUẢ THẢO LUẬN

3.1. Kết quả phân tích đặc trưng vật liệu

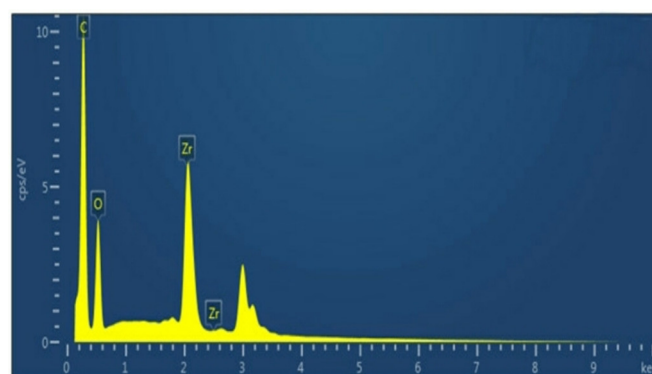
3.1.1. Phổ nhiễu xạ tia X (XRD)



Hình 1. Phổ nhiễu xạ tia X (XRD) của UiO-66-M

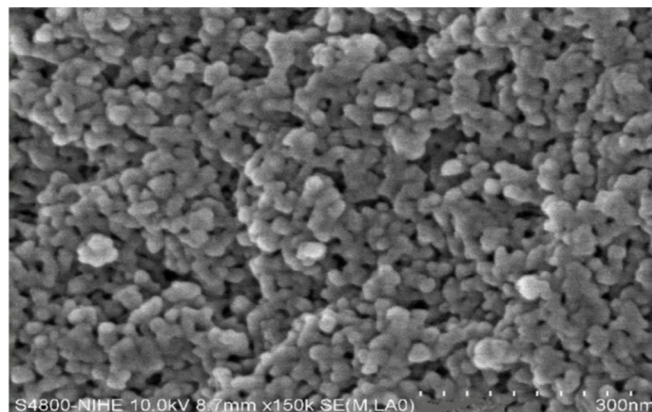
Quan sát phổ XRD của mẫu UiO-66-M ở hình 1 cho thấy, xuất hiện các nhóm pic đặc trưng của vật liệu UiO-66-M đó là các pic nhiễu xạ ở góc $2\theta \sim 7,34^\circ, 8,48^\circ$ phù hợp với công trình công bố [5].

3.1.2. Kết quả chụp ảnh phổ tán xạ năng lượng tia X (EDX)



Hình 2. Ảnh phổ tán xạ năng lượng tia X (EDX) của UiO-66-M

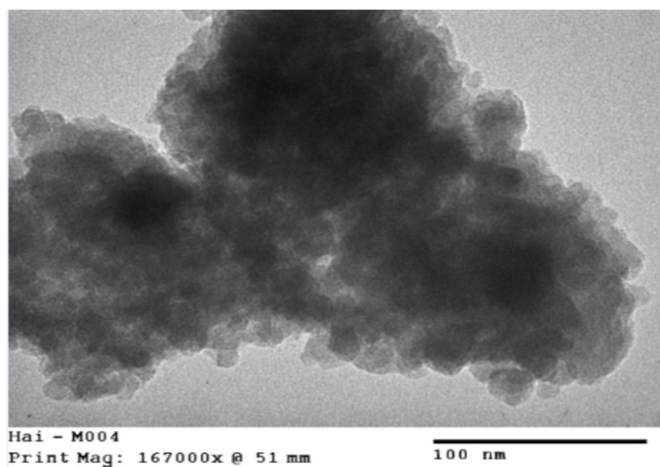
3.1.3. Kết quả chụp ảnh hiển vi điện tử quét (SEM)



Hình 3. Ảnh SEM của vật liệu UiO-66-M

Từ kết quả hình 3 cho thấy các hạt tinh thể UiO-66-M có kích thước nano từ 30 - 40nm.

3.1.4. Kết quả chụp ảnh hiển vi điện tử truyền qua (TEM)



Hình 4. Ảnh TEM của vật liệu UiO-66-M

Từ ảnh TEM của mẫu (hình 4), có thể thấy rằng tồn tại các tinh thể ở các hình dạng khác nhau, các tinh thể được sắp xếp chặt chẽ, có độ trật tự cao, có kích thước từ 30 - 40nm.

3.2. Đánh giá khả năng quang hóa của vật liệu UiO66-M với Xanh Methylene

Tiến hành đánh giá hoạt tính hấp phụ và quang hóa: sử dụng 15mg vật liệu với 100ml dung dịch AMethylen blue (10mg/l) ta thu được một số kết quả như bảng 1.

Bảng 1. Bảng kết quả dung lượng hấp phụ của vật liệu đối với dung dịch MB

STT	Tên vật liệu	Thời gian (phút)	Co (mg/l)	Ct (mg/l)	Hiệu suất xử lý (%)	Dung lượng hấp phụ (mg/g)
1	UiO-66-M (chiếu quang)	240	10	4,15	58,50	39,00
2	UiO-66-M (Không chiếu quang)	240	10	4,92	50,80	33,87

Dựa vào số liệu trên bảng 1 ta thấy:

- Vật liệu UiO-66-M khi chiếu quang có hiệu suất là 58,5% cao hơn khi không chiếu quang.

- Vật liệu có dung lượng xử lý khi quang hóa xúc tác đạt 39,00 (mg/g) khi không chiếu quang vật liệu này đạt 33,87 (mg/g).

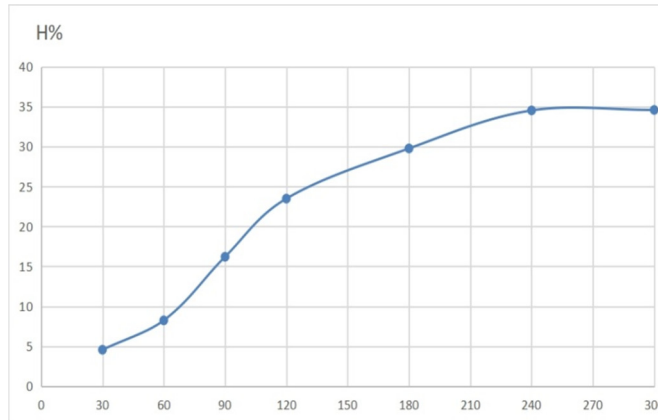
Qua kết quả xử lý dung lượng hấp phụ cho thấy vật liệu hấp phụ tốt, thể hiện rõ được hoạt tính quang xúc tác.

3.3. Đánh giá khả năng xử lý của vật liệu UiO66-M với Chlorpyrifos- Ethyl

Tiến hành đánh giá hoạt tính hấp phụ sử dụng 15mg vật liệu với 100ml dung dịch Chlorpyrifos-ethyl (50mg/l) ta thu được một số kết quả như bảng 2.

Bảng 2. Kết quả xử lý số liệu khảo sát hoạt tính hấp phụ của vật liệu UiO-66-M với Chlorpyrifos-ethyl (Không quang)

STT	Thời gian (phút)	Co (mg/l)	Ct (mg/l)	Hiệu suất xử lý (%)	Dung lượng hấp phụ (mg/g)
1	30	50	47,72	4,56	15,20
2	60	50	45,88	8,24	27,47
3	90	50	41,90	16,20	54,00
4	120	50	38,26	23,48	78,27
5	180	50	35,12	29,76	99,20
6	240	50	32,74	34,52	115,07
7	300	50	32,71	34,58	115,27

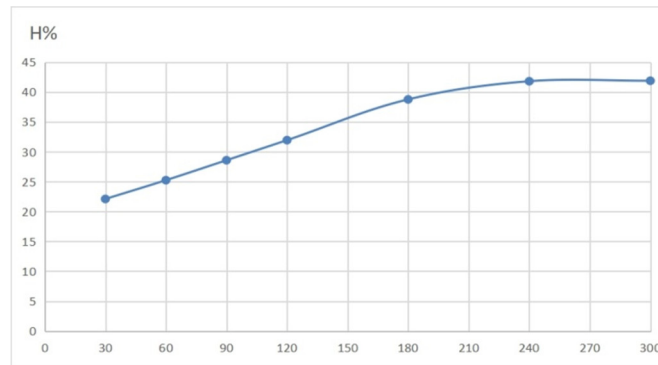


Thời gian (phút)

Hình 5. Đồ thị khảo sát ảnh hưởng của thời gian đến khả năng xử lý Chlorpyrifos-ethyl của UiO-66-M (Không quang)

Bảng 3. Kết quả xử lý số liệu khảo sát hoạt tính hấp phụ của vật liệu UiO-66-M với Chlorpyrifos-ethyl (Quang)

STT	Thời gian (phút)	Co (mg/l)	Ct (mg/l)	Hiệu suất xử lý (%)	Dung lượng hấp phụ (mg/g)
1	30	50	38,95	22,10	73,66
2	60	50	37,38	25,24	84,13
3	90	50	35,71	28,58	95,27
4	120	50	34,03	31,94	106,47
5	180	50	30,62	38,76	129,20
6	240	50	29,10	41,80	139,33
7	300	50	29,06	41,88	139,60



Thời gian (phút)

Hình 6 . Đồ thị khảo sát ảnh hưởng của thời gian đến khả năng xử lý Chlorpyrifos-ethyl của UiO-66-M (Quang)

4. KẾT LUẬN

Sau quá trình nghiên cứu, nhóm tác giả thu được một số kết quả như sau:

- Đã tổng hợp được vật liệu khung hữu cơ kim loại UiO-66-M.
- Đã tiến hành đặc trưng vật liệu bằng các phương pháp hóa lý hiện đại như XRD, SEM, EDX, TEM.
- Đã tiến hành khảo sát khả năng quang hóa của vật liệu UiO-66-M với MB, vật liệu hấp phụ tốt, thể hiện rõ được hoạt tính quang xúc tác.
- Đã đánh giá khả năng xử lý của vật liệu UiO-66-M với Chlorpyrifos-ethyl, vật liệu có hoạt tính quang, thời gian xử lý tối ưu là 240 phút, dung lượng hấp phụ tối đa đạt 139,33mg/g.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Cục Bảo vệ thực vật - Bộ NN&PTNT, 2014. *Kết quả thanh, kiểm tra tình hình sử dụng thuốc BVTV năm 2014*. Hà Nội.
- [2]. Cục Bảo vệ thực vật - Bộ NN&PTNT, 2011. TCCS 30: 2011/BVTV. *Thuốc bảo vệ thực vật chứa hoạt chất Chlorpyrifos-ethyl – Yêu cầu kỹ thuật và phương pháp thử*. Hà Nội.
- [3]. Nguyễn Đình Tuyển, Bùi Văn Vương, Nguyễn Đức Hải, Phạm Thái Hưng, Nguyễn Đình Chung, Nguyễn Quyết Tiến, Dương Ngọc Tú, Hoàng Châu Thiện, Phạm Thị Nguyệt Hằng và Phạm Mỹ Huyền, 2017. *Tổng hợp quang xúc tác nano composit Ag₃PO₄@TiO₂, Ag-N-S@TiO₂ để xử lý vi khuẩn, nấm mốc*. Tạp chí Hóa học.
- [4]. Trần Mạnh Trí, Trần Mạnh Trung, 2005. *Các quá trình oxi hóa nâng cao trong xử lý nước và nước thải, Cơ sở khoa học và ứng dụng*. NXB Khoa học và Kỹ thuật.
- [5]. Lê Trường, Nguyễn Trần Oánh, Đào Trọng Ánh 2005. *Từ điển sử dụng thuốc bảo vệ thực vật ở Việt Nam*. NXB Nông nghiệp.
- [6]. Đào Văn Tường, 2010. *Động học xúc tác*. NXB Đại học Bách khoa Hà Nội.
- [7]. Nguyễn Đình Triệu, 2001. *Các phương pháp phân tích vật lý và hóa lý (Tập I)*. NXB Khoa học và Kỹ thuật.
- [8]. Trần Văn Hai, 2009. *Giáo trình Hóa bảo vệ thực vật*. Trường Đại học Cần Thơ.
- [9]. Selim Demirci, Tuncay Dikici, Metin Yurddaskal, Serdar Gultekin, Mustafa Toparli, Erdal Celik, 2016, *Synthesis and characterization of Ag doped TiO₂ heterojunction films and their photocatalytic performances*. Applied Surface Science. 390, tr. 591-601.
- [10]. Thomas Oppenlander, 2007. *Photochemical Purification of Water and Air: Advanced Oxidation Processes (AOPs) - Principles, Reaction Mechanisms*. Reactor Concepts, WILEY-VCH Verlag, 383.
- [11]. Katrine L. Svane, Jessica K. Bristow, Julian D. Galeb, Aron Walsh, *Vacancy defect configurations in the metal-organic framework UiO-66: Energetics and electronic structure*, J. Mater. Chem. A, 2018, 6,8507-8513 | 8507.
- [12]. Yi Feng, Qian Chen, Minqi Jiang, Jianfeng Yao, Ind. Eng. Chem. Res. 2019, 58,p 17648-17659.

[13]. Wenlong Xianga, Jie Rena, Si Chena, Chenyang Shena, Yifei Chena, Minhua Zhanga, 2020. Applied Energy 277, 115560.

[14]. Katrine L. Svane, Jessica K. Bristow, Julian D. Galeb, Aron Walsh, 2018. *Vacancy defect configurations in the metal-organic framework UiO-66: Energetics and electronic structure*. J. Mater. Chem. A, 6,8507-8513 | 8507.

[15]. Gandara F., M. E. Medina, et al., 2008. *Two-dimensional hybrid germanium zeotype formed by selective coordination of the trans-1,2-diaminocyclohexane isomer to the ge atom: heterogeneous acid-base bifunctional catalyst*. Inorg Chem 47(15): 6791-6795.

[16]. Rowsell J. L. C., O. M. Yaghi, 2004. *Metal-organic frameworks: a new class of porous materials*. Microporous and Mesoporous Materials 73(1-2): 3- 14.

[17]. Yaghi O.M., M. O'Keeffe, et al., 2003. *Reticular synthesis and the design of new materials*. Nature 423 (6941): 705-714.