

LỜI CAM ĐOAN

Tôi xin cam đoan luận án này là công trình nghiên cứu của riêng tôi dưới sự hướng dẫn của **PGS.TS. Lê Xuân Quế**. Các số liệu, kết quả trong luận án là hoàn toàn trung thực và chưa từng được ai công bố trong bất kỳ một công trình nào khác.

Hà Nội, ngày.....tháng.....năm 2018

Tác giả

Trần Quang Thiện

LỜI CẢM ƠN

Tôi xin bày tỏ lòng kính trọng và biết ơn sâu sắc tới PGS.TS. Lê Xuân Quế đã hướng dẫn tận tình và tạo mọi điều kiện thuận lợi, giúp đỡ tôi hoàn thành luận án này.

Xin trân trọng cảm ơn Bộ Giáo dục và Đào tạo, Viện Hóa học Công nghiệp Việt Nam đã tạo điều kiện thuận lợi cho tôi thực hiện luận án.

Tôi xin chân thành cảm ơn Ban Giám hiệu trường ĐHSP Hà Nội 2, các thầy, cô khoa Hóa học, trường ĐHSP Hà Nội 2 đã tạo điều kiện, giúp đỡ và động viên tôi trong quá trình thực hiện luận án.

Tôi xin chân thành cảm ơn PGS.TS. Lê Đình Trọng, phòng Vật lý chất rắn, khoa Vật lý, trường ĐHSP Hà Nội 2 đã tạo điều kiện thuận lợi cho tôi sử dụng máy Autolab trong quá trình tiến hành thí nghiệm.

Tôi xin chân thành cảm ơn bạn bè, đồng nghiệp đã luôn bên cạnh giúp đỡ tôi trong quá trình thực hiện luận án.

Con xin bày tỏ lòng biết ơn sâu sắc tới bố, mẹ, cảm ơn các em và người thân trong gia đình luôn động viên, khích lệ trong suốt quá trình nghiên cứu để hoàn thành luận án.

Xin chân thành cảm ơn!

Hà Nội, ngày.....tháng.....năm 2018

Tác giả

Trần Quang Thiện

MỤC LỤC

LỜI CAM ĐOAN	i
LỜI CẢM ƠN	ii
MỤC LỤC.....	iii
DANH MỤC CÁC BẢNG.....	v
DANH MỤC CÁC HÌNH VÀ ĐỒ THỊ.....	vi
CHỮ VIẾT TẮT	ix
MỞ ĐẦU	1
1. Lí do chọn đề tài.....	1
2. Mục tiêu nghiên cứu.....	1
3. Nhiệm vụ của luận án.....	2
4. Những đóng góp cơ bản của luận án.....	2
5. Những điểm mới của luận án	3
CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN.....	4
1.1. THUỐC BẢO VỆ THỰC VẬT DDT	4
1.1.1 Khái quát về POP	4
1.1.2. DDT.....	7
1.2. BỘT SẮT KIM LOẠI.....	13
1.2.1. Đặc điểm tính chất của bột sắt kim loại.....	13
1.2.2. Phương pháp chế tạo bột sắt	13
1.2.3. Ưu điểm của bột sắt trong xử lý môi trường.....	15
1.3. PHÂN HỦY HỢP CHẤT HỮU CƠ BẰNG BỘT SẮT KIM LOẠI ..	15
1.3.1. Cơ chế phản ứng khử các hợp chất hữu cơ bằng kim loại.....	15
1.3.2. Phương trình động học phản ứng dị thể.....	18
1.3.3. Một số yếu tố ảnh hưởng đến động học quá trình chuyển hóa	20
1.4. QUÁ TRÌNH ĐIỆN HÓA KHỬ HỢP CHẤT HỮU CƠ	23
1.5. KHỬ HÓA HỌC VÀ ĐIỆN HÓA DDT	23
1.5.1. Phân hủy DDT bằng phương pháp khử hóa học.....	23
1.5.2. Phân hủy DDT bằng phương pháp điện hóa.....	28
2.1. HÓA CHẤT VÀ THIẾT BỊ	32
2.1.1. Hóa chất	32
2.1.2. Thiết bị	32
2.2. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU.....	34
2.2.1. Phương pháp điện hóa.....	34
2.2.2. Phương pháp phân tích DDT	36
2.2.3. Phương pháp xử lí số liệu	38
2.3. CÁC BƯỚC TIẾN HÀNH	38
2.3.1. Chuẩn bị các dung dịch nghiên cứu	38
2.3.2. Nghiên cứu quá trình khử điện hóa DDT bằng phương pháp CV 40	
2.3.3. Nghiên cứu quá trình khử hóa DDT bằng phương pháp thể tĩnh .	41

2.3.4. Nghiên cứu động học phân hủy DDT bằng phương pháp hóa học	42
2.3.5. Phân hủy DDT tách từ đất ô nhiễm bằng bột sắt kim loại	43
CHƯƠNG 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN	45
3.1. NGHIÊN CỨU KHỬ ĐIỆN HÓA DDT BẰNG PHƯƠNG PHÁP CV	45
3.1.1. Xác định phản ứng khử DDT	45
3.1.2. Vai trò của nước với hệ dung môi etanol	49
3.1.3. Xác định thế và dòng của phản ứng khử DDT	50
3.1.4. Tương quan dòng khử dẫn xuất DDT với nồng độ DDT và tốc độ quét thế	58
3.2. NGHIÊN CỨU KHỬ DDT BẰNG PHƯƠNG PHÁP THỂ TĨNH	62
3.2.1. Khử điện hóa DDT tại điện thế tĩnh -0,85V	62
3.2.2. Ảnh hưởng của quá trình khử điện hóa đến tỉ lệ thành phần DDT	65
3.2.3. Ảnh hưởng của điện thế điện phân đến tỉ lệ thành phần DDT	67
3.3. ĐỘNG HỌC PHÂN HỦY DDT BẰNG PHƯƠNG PHÁP HÓA HỌC	71
3.3.1. Ảnh hưởng của pH	71
3.3.2. Ảnh hưởng của hàm lượng bột sắt	78
3.3.3. Ảnh hưởng của tốc độ khuấy	85
3.4. PHÂN HỦY DDT TÁCH TỪ ĐẤT Ô NHIỄM	92
KẾT LUẬN	94
CÁC CÔNG TRÌNH KHOA HỌC ĐÃ CÔNG BỐ	95
TÀI LIỆU THAM KHẢO	96
PHỤ LỤC	108

DANH MỤC CÁC BẢNG

Bảng 1.1. Các chất thuộc nhóm hữu cơ khó phân hủy POP tìm thấy ở Việt Nam	6
Bảng 1.2. Các dẫn xuất phổ biến của nhóm DDT.	9
Bảng 2.1. Thành phần và ký hiệu mẫu nghiên cứu.....	39
Bảng 3.1. Độ dẫn điện của dung dịch CaCl_2 trong $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	45
Bảng 3.2. Hàm lượng các thành phần DDT sau các thời gian điện phân, điện thế điện phân -0,85V.....	63
Bảng 3.3. Tỷ lệ % thành phần DDT theo thời gian t.	65
Bảng 3.4. Hàm lượng thành phần DDT tại các điện thế điện phân. Thời gian điện phân 150 phút, nồng độ ban đầu DDT là 176,10, DDD là 15,71 DDE là 4,38 ppm.	67
Bảng 3.5. Độ suy giảm hàm lượng thành phần DDT tại các điện thế điện phân.....	68
Bảng 3.6. Phần trăm hàm lượng sản phẩm tại các điện thế điện phân. Thời gian điện phân 150 phút. Phần trăm thành phần DDT, DDD, DDE ban đầu lần lượt là 89,76%, 8,01% và 2,23%.	69
Bảng 3.7. Hiệu suất của quá trình điện phân tại điện thế tĩnh, thời gian 150 phút. Nồng độ ban đầu DDT là 176,10, DDD là 15,71 DDE là 4,38 ppm.....	71
Bảng 3.8. Nồng độ của DDT tổng khi thay đổi pH dung dịch. Hàm lượng sắt 7g/L, tốc độ khuấy 150 vòng/phút.	72
Bảng 3.9. Tốc độ trung bình phản ứng khử DDT theo thời gian. Hàm lượng sắt 7g/L, tốc độ khuấy 150 vòng/phút.	76
Bảng 3.10. Nồng độ của DDT tổng khi thay đổi hàm lượng bột sắt trong dung dịch. Tốc độ khuấy 150 vòng/phút, pH = 3.	78
Bảng 3.11. Hằng số tốc độ quá trình chuyển hóa DDT theo diện tích tiếp xúc kim loại sắt.	82
Bảng 3.12. Tốc độ trung bình phản ứng khử DDT theo thời gian. Tốc độ khuấy 150 vòng/phút, pH = 3.	83
Bảng 3.13. Nồng độ của DDT tổng khi thay đổi tốc độ khuấy. Hàm lượng bột sắt 10,5 g/L, pH = 3.	85
Bảng 3.14. Tốc độ trung bình phản ứng khử DDT theo thời gian. Hàm lượng bột sắt 10,5 g/L, pH = 3.	89
Bảng 3.15. Bảng tổng hợp phương trình động học của phản ứng khử DDT.	91

DANH MỤC CÁC HÌNH VÀ ĐỒ THỊ

Hình 1.1. Cấu tạo phân tử DDT	7
Hình 1.2. Sơ đồ thể hiện sự chuyển hóa giữa DDT, DDE và DDD.	8
Hình 1.3. Vai trò của sắt hóa trị không trong phản ứng khử các hợp chất hữu cơ clo.....	15
Hình 1.4. Sơ đồ khử hóa dẫn xuất clo bằng sắt hóa trị không trong nước.	17
Hình 1.5. Cơ chế phản ứng Fenton theo đề nghị của Kremer.....	22
Hình 1.6. Đường cong phân cực khi có sự phóng điện đồng thời của các phân tử.....	23
Hình 1.7. Quá trình giảm nồng độ DDT trong hệ pesunphat/sắt nano.	24
Hình 1.8. Sự biến đổi năng lượng cho quá trình hình thành các trạng thái chuyển tiếp từ phân tử DDT và HO.....	26
Hình 1.9. Sự biến đổi năng lượng ΔE (kcal/mol) của quá trình tách nguyên tử H trong phân tử DDT.....	27
Hình 1.10. Sự biến đổi năng lượng trong quá trình phản ứng phân hủy	28
Hình 1.11. Quá trình khử điện hóa các dẫn xuất DDT.	30
Hình 2.1. Hệ đo điện hóa Autolab PGSTAT302N.	33
Hình 2.2. Sơ đồ hệ đo điện hóa 3 điện cực.	34
Hình 2.3. Sơ đồ điện cực làm việc.	34
Hình 2.4. Quan hệ dòng – thế trên phổ CV.	35
Hình 2.5. Quan hệ E-t và I-t trong phương pháp thế tĩnh.	36
Hình 2.6. Hệ thống máy phân tích sắc kí ghép khối phổ GC/MS.	37
Hình 3.1. Sự phụ thuộc của độ dẫn điện dung dịch vào nồng độ của CaCl_2	46
Hình 3.2. Phổ CV các dung dịch: 1 – M00, 2 – M0, 3 – M1. Tốc độ quét 10 mV/s, khoảng quét $-2,1 \div 0,0\text{V}$	46
Hình 3.3. Đường catốt phổ CV các dung dịch 1 – M00, 2 – M0, 3 – M1. Tốc độ quét 10 mV/s, khoảng quét $-2,1 \div 0,0\text{V}$	47
Hình 3.4. Phổ CV chu kì 1 đến 5 của DDT. Tốc độ quét 10 mV/s, khoảng quét $-2,1 \div 0,0\text{V}$	48
Hình 3.5. Đường catốt chu kì 1 đến 5 phổ CV của DDT. Tốc độ quét 10 mV/s, khoảng quét $-2,1 \div 0,0\text{V}$	48
Hình 3.6. Đường anốt chu kì 1 đến 5 phổ CV của DDT. Tốc độ quét 10 mV/s, khoảng quét $-2,1 \div 0,0\text{V}$	49
Hình 3.7. Phổ CV đo trong dung dịch $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ và $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + x\text{H}_2\text{O}$ chu kì 1. Tốc độ quét 10 mV/s, khoảng quét $-2,1 \div 0,0\text{V}$	49
Hình 3.8. Phổ CV đo trong dung dịch $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ và $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 0,5\text{H}_2\text{O}$ và DDT chu kì 1. Tốc độ quét 10 mV/s, khoảng quét $-2,1 \div 0,0\text{V}$	50
Hình 3.9. Phân cực CV chu kì 1, mẫu M1. Tốc độ quét 10 mV/s, khoảng quét $-2,1 \div 0,0\text{V}$	51

Hình 3.10. Đường catôt phổ CV chu kì 1 đến 5, mẫu M1. Tốc độ quét 10 mV/s, khoảng quét $-2,1 \div 0,0V$	51
Hình 3.11. Vi phân dJ/dE đường catôt chu kì 1.....	52
Hình 3.12. Biến thiên các giá trị thể đặc trưng phản ứng 1 nhánh catôt theo số chu kì quét.	53
Hình 3.13. Biến thiên các giá trị dòng đặc trưng phản ứng 1 nhánh catôt theo số chu kì quét.	53
Hình 3.14. Biến thiên các giá trị thể đặc trưng phản ứng 2 nhánh catôt theo số chu kì quét.	54
Hình 3.15. Biến thiên các giá trị dòng đặc trưng phản ứng 2 nhánh catôt theo số chu kì quét.	54
Hình 3.16. Biến thiên các giá trị thể đặc trưng phản ứng 3 nhánh catôt theo số chu kì quét.	55
Hình 3.17. Biến thiên các giá trị dòng đặc trưng phản ứng 3 nhánh catôt theo số chu kì quét.	55
Hình 3.18. Vi phân dJ/dE nhánh catôt phổ CV, chu kì 2 đến 5, mẫu M1.	56
Hình 3.19. Biến thiên $J_{1/2}$ và J_{gh} phản ứng catôt theo số chu kì quét.	57
Hình 3.20. Phổ CV chu kì 1 mẫu M1, M3, M5. Tốc độ quét 10 mV/s, khoảng quét $-1,65 \div 0,0V$	58
Hình 3.21. Đường catôt phổ CV chu kì 1, 5 mẫu M1- M5. Tốc độ quét 10 mV/s, khoảng quét $-1,65 \div 0,0V$	58
Hình 3.21. Sự phụ thuộc của dòng vào nồng độ DDT.....	59
Hình 3.22. So sánh dòng hai phản ứng 1 và 2, theo nồng độ DDT khác nhau.	59
Hình 3.24. Phổ CV chu kì 1 với tốc độ quét thể khác nhau, khoảng quét $-1,65 \div 0,0V$	60
Hình 3.25. Nhánh catôt phổ CV chu kì 1, mẫu M5, tốc độ quét thể khác nhau.....	60
Hình 3.26. Sự phụ thuộc của dòng phản ứng J vào $v^{0,5}$	61
Hình 3.27. Đường cong đáp ứng $i - t$, thế tĩnh $-0,85V$, dung dịch M0, M6. Thời gian điện phân 120 phút.	62
Hình 3.28. Hàm lượng DDT, DDD, DDE sau thời gian điện phân. Điện thế tĩnh $-0,85V$	63
Hình 3.29. Độ suy giảm hàm lượng các chất tại các thời gian điện phân khác nhau. Điện thế tĩnh $-0,85V$	64
Hình 3.30. Quá trình chuyển hóa DDT, DDE và DDD.....	64
Hình 3.31. Tỷ lệ % hàm lượng sản phẩm DDT, DDD, DDE sau các thời gian điện phân. Điện thế tĩnh $-0,85V$	65
Hình 3.32. Sơ đồ chuyển hóa DDT.....	66
Hình 3.33. Hàm lượng DDT, DDD, DDE tại các điện thế điện phân. Thời gian điện phân 150 phút.....	67

Hình 3.34. Độ suy giảm hàm lượng các chất tại điện thế tĩnh.....	68
Thời gian 150 phút.	68
Hình 3.35. Tỷ lệ % hàm lượng sản phẩm DDT, DDD, DDE tại các điện thế tĩnh -0,85V, -1,55V và -2,0V. Thời gian điện phân 150 phút.	69
Hình 3.36. Hàm lượng DDT tại các thời điểm khác nhau khi thay đổi pH. ...	72
Hình 3.37. Biến thiên nồng độ DDT tổng theo pH tại các thời gian phản ứng khác nhau (t = 0, 1, 2, 4, 6, 8 h).	73
Hình 3.38. Hiệu suất phân hủy DDT tại thời điểm t, với pH khác nhau.	74
Hình 3.39. Sự phụ thuộc của $\ln C_{DDT, pH}$ vào thời gian t khi thay đổi pH.	75
Hình 3.40. Sự phụ thuộc của tốc độ trung bình của phản ứng vào thời gian phản ứng t. Hàm lượng sắt 7g/L, tốc độ khuấy 150 vòng/phút.	76
Hình 3.41. Sự phụ thuộc của tốc độ trung bình của phản ứng vào nồng độ phản ứng ở thời điểm t. Hàm lượng sắt 7g/L, tốc độ khuấy 150 vòng/phút.	77
Hình 3.42. Hàm lượng DDT tại các thời điểm khác nhau, hàm lượng sắt tương ứng là 1 – 3,5g/L, 2 – 7g/L, 3 – 10,5g/L.	79
Hình 3.43. Biến thiên nồng độ DDT tổng theo hàm lượng sắt tại các thời điểm khác nhau (t = 0, 1, 2, 4, 6, 8 h).	79
Hình 3.44. Hiệu suất phân hủy DDT tại thời điểm t, hàm lượng bột sắt khác nhau 1 – 3,5; 2 – 7; 3 – 10,5g/L.	80
Hình 3.45. Sự phụ thuộc của $\ln C_{DDT, m}$ vào thời gian khi thay đổi hàm lượng bột sắt.	82
Hình 3.46. Sự phụ thuộc của tốc độ trung bình của phản ứng vào thời gian phản ứng t. Tốc độ khuấy 150 vòng/phút, pH = 3.	83
Hình 3.47. Sự phụ thuộc của tốc độ trung bình của phản ứng vào nồng độ phản ứng ở thời điểm t. Tốc độ khuấy 150 vòng/phút, pH = 3.	84
Hình 3.48. Hàm lượng DDT tại các thời điểm khác nhau.	85
Hình 3.49. Biến thiên nồng độ DDT tổng theo tốc độ khuấy tại các thời điểm khác nhau (t = 0, 1, 2, 4, 6, 8 h).	86
Hình 3.50. Hiệu suất phân hủy DDT theo thời điểm t, tốc độ khuấy khác nhau.	87
Hình 3.51. Sự phụ thuộc $\ln C_{DDT, v}$ vào thời gian khi thay đổi tốc độ khuấy. ..	88
Hình 3.52. Sự phụ thuộc của tốc độ trung bình của phản ứng vào thời gian phản ứng t. Hàm lượng bột sắt 10,5g/L, pH = 3.	89
Hình 3.53. Sự phụ thuộc của tốc độ trung bình của phản ứng vào nồng độ phản ứng ở thời điểm t. Hàm lượng sắt 10,5g/L, pH = 3.	90
Hình 3.54. Hàm lượng DDT tại các thời điểm khác nhau.	93
Hình 3.55. Hàm lượng DDT tổng và hiệu suất xử lý tại các thời điểm khác nhau.	93

CHỮ VIẾT TẮT

Chữ viết tắt	Tên tiếng Việt	Tên tiếng Anh
ADI	Lượng ăn vào hàng ngày có thể chấp nhận được (mg/kg khối lượng cơ thể/ngày)	Acceptable Daily Intake
BVTV	Bảo vệ thực vật	
C	Nồng độ tại thời điểm nghiên cứu [mg/L]	
C ₀	Nồng độ đầu [mg/L]	
CV	Phân cực vòng đa chu kỳ	Cyclic voltammetry
DBP	Diclobenzophenon	Dichlorobenzophenone
DDD	Diclodiphenyl dicloetan	Dichlorodiphenyl dichloroethane
DDE	Diclodiphenyldicloetylen	Dichlorodiphenyldichloroethylene
DDMS	4,4-(2-cloetan-1,1-diyl)bis(clobenzen)	4,4-(2-chloroethane-1,1-diyl)bis(chlorobenzene)
DDMU	4,4-(2-cloeten-1,1-diyl)bis(clobenzen)	4,4-(2-chloroethene-1,1-diyl)bis(chlorobenzene)
DDNS	1-clo-2,2-bis (p-clophenyl) –etan	1-chloro-2,2-bis (p-clophenyl) –ethane
DDNU	4,4-(eten-1,1-diyl)bis(clobenzen)	4,4-(ethene-1,1-diyl)bis(chlorobenzene)
DDO	4,4-(etan-1,1-diyl)bis(clobenzen)	4,4-(ethane-1,1-diyl)bis(chlorobenzene)
DDT	1,1,1-triclo-2,2-bis(p-clophenyl)etan	1,1,1-trichloro-2,2-bis(p-chlorophenyl) ethane

DMF	Dimetylformamit	Dimethylformamide
DMSO	Dimetylsunfoxit	Dimethylsulfoxide
DPE	1,1-diphenyletylen	1,1-diphenylethylene
E ⁰	Năng lượng [eV]	
EDTA	Axit etylendiamintetraaxetic	Acit ethylendiamintetra acetic
E	Điện thế	
E _{pu}	Điện thế phản ứng	
E _{gh}	Điện thế tới hạn (đạt dòng tới hạn)	
EBB	1,1-etyliden bisbenzen	1,1-ethylidenebisbenzene
Fe ⁰	Sắt hóa trị không	Zero valence iron
GC/MS	Thiết bị GC kết nối phổ khối MS	
HCB	Hexaclobenzen	Hexachlorobenzene
HDCl		Hydrodechlorination
i _{gh}	Dòng tới hạn	
k	Hằng số tốc độ phản ứng	
KH&CN	Khoa học và công nghệ	
LD ₅₀	Liều gây chết 50% động vật thử nghiệm	
L-H		Langmuir-Hinshelwood
POP	Chất gây ô nhiễm hữu cơ khó phân hủy	Persistent Organic Pollutant
PCB	Polychlorinatbiphenyl	Polychlorinatedbiphenyl
PVB	1-clo-4-(1- phenylvinyl)benzen	1-chloro-4-(1-phenylvinyl) benzene

R-X	Hợp chất hữu cơ chứa clo(còn gọi là cơ clo)	
S	Diện tích tiếp xúc (trong 1 đơn vị thể tích, m ² /L)	
S _{Fe}	Diện tích tiếp xúc sắt (m ² /L)	
TMABF ₄	Tetramethylamoni tetraflororat	Tetramethylamoni tetrafluoroborate
t _{pr}	Thời gian phản ứng	
v _{tb}	Tốc độ trung bình	
E _{pu}	Điện thế phản ứng	

MỞ ĐẦU

1. Lí do chọn đề tài

DDT là một trong những hợp chất gây ô nhiễm hữu cơ khó phân hủy POP (Persistent Organic Pollutant), được sử dụng làm thuốc bảo vệ thực vật (BVTV). Thuốc BVTV đóng vai trò quan trọng trong nền sản xuất nông nghiệp ở nước ta và các nước trên thế giới, nhất là trong trồng cây lương thực, rau màu... để phòng trừ các loại sâu bệnh, cỏ dại... Tuy nhiên, hàm lượng DDT tồn lưu tại Việt Nam và một số nước trên thế giới trong nông nghiệp, sử dụng trong chiến tranh... là rất lớn, đã ảnh hưởng đến môi trường sinh thái, sản phẩm nông nghiệp, đặc biệt là ảnh hưởng nghiêm trọng đến sức khỏe con người.

Trên thế giới đã có những nghiên cứu phân hủy DDT như phân hủy điện hóa DDT trong hệ dung môi như CH_3CN , chất điện li TMABF_4 ; phân hủy bằng bột sắt nano, sử dụng phương pháp sinh học, phương pháp vật lí... Tuy nhiên cho đến nay việc xử lý, phân hủy DDT tồn dư nêu trên vẫn luôn là yêu cầu cấp thiết, do chưa có giải pháp phù hợp, chưa có công nghệ khả thi hiệu quả, và nguồn nhân lực có kỹ thuật. Ở Việt Nam, đã có những nghiên cứu phân hủy các hợp chất POP như phương pháp thiêu đốt, phương pháp cô lập, phương pháp sinh học, phương pháp hóa học... Tuy nhiên, những nghiên cứu về động học phân hủy DDT vẫn còn rất hạn chế, đặc biệt là động học phân hủy điện hóa và hóa học. Vì vậy, chúng tôi lựa chọn đề tài "***Nghiên cứu động học quá trình khử DDT bằng phương pháp điện hóa và hóa học***".

2. Mục tiêu nghiên cứu

Mục tiêu chung: xác định được động học quá trình khử DDT bằng phương pháp điện hóa và hóa học. Cụ thể:

- Xác định được quá trình khử DDT bằng phân cực vòng đa chu kì (Cyclic Voltammetry CV) trong hệ dung môi etanol-nước.

- Xác định động học quá trình khử DDT bằng phân cực thế tĩnh (Potentiostatic – PS).
- Xác định động học quá trình khử DDT bằng bột sắt.
- Áp dụng kết quả nghiên cứu khử DDT chiết tách từ đất ô nhiễm DDT tồn dư khu vực Hòn Trơ.

3. Nhiệm vụ của luận án

- Nghiên cứu động học quá trình khử điện hóa DDT bằng phương pháp CV xác định các phản ứng khử dẫn suất của DDT và các điện thế phân cực tĩnh phù hợp.
- Nghiên cứu động học quá trình khử điện hóa DDT bằng phương pháp phân cực thế tĩnh PS.
- Nghiên cứu động học quá trình khử DDT trong dung dịch bằng bột sắt kim loại.
- Nghiên cứu áp dụng kết quả nghiên cứu khử DDT chiết tách từ đất ô nhiễm khu vực Hòn Trơ bằng bột sắt kim loại.

4. Những đóng góp cơ bản của luận án

- Đã nghiên cứu sử dụng hệ dung môi etanol, chất điện li CaCl_2 thuận lợi cho quá trình khử DDT bằng phương pháp điện hóa.
- Đã xác định được 3 phản ứng điện hóa với quá trình khử DDT, tương ứng với các điện thế phản ứng -0,46 V, -1,32V và -1,58V bằng kỹ thuật vi phân xử lý phổ CV, đồng thời xác định được điện thế phân cực tĩnh PS, bằng điện thế sinh dòng giới hạn của mỗi phản ứng trên CV, phù hợp cho hệ nghiên cứu.
- Đã xác định được phản ứng khử DDT thành phân tại phân cực $E_{PS} = -0,85\text{V}$.
- Đã xác định được động học quá trình khử DDT và dẫn xuất bằng bột sắt kim loại tuân theo quy luật động học phản ứng bậc 1.

- Đã ứng dụng phản ứng khử DDT và dẫn xuất bằng bột sắt kim loại để khử DDT chiết tách từ đất ô nhiễm tại Hòn Trơ, bằng bột sắt kim loại cho hiệu quả xử lý cao trên 94%.

Trên cơ sở khoa học thu được từ nghiên cứu phân hủy điện hóa và kết quả thực nghiệm khử DDT bằng bột sắt trên đây cho phép khẳng định việc xử lý DDT hoàn nguyên đất ô nhiễm hoàn toàn có thể thực hiện được bằng công nghệ trong nước.

5. Những điểm mới của luận án

- ❖ Đã khảo sát và đánh giá được quá trình khử DDT bằng phương pháp điện hóa CV trong hệ dung môi etanol + chất điện li CaCl_2 , bằng kỹ thuật vi phân xác định được 3 phản ứng điện hóa với quá trình khử DDT, tương ứng với các điện thế phản ứng -0,46 V (khử DDT), -1,32V (khử DDD) và -1,58V, thế tới hạn E_{gh} của mỗi phản ứng làm thế phân cực tĩnh, lấy kết quả đo CV làm cơ sở khoa học cho sự lựa chọn thế phân cực PS.
- ❖ Sử dụng phương pháp phân cực điện thế tĩnh khử DDT cho hiệu quả xử lý cao.
- ❖ Xác định được động học phản ứng khử DDT bằng bột sắt trong phòng thí nghiệm là $\ln C_{DDT} = -0,456.t + 4,677$ và ứng dụng để khử DDT chiết tách từ đất ô nhiễm Hòn Trơ đạt kết quả tốt, khử được trên 90% tổng lượng DDT trong dịch chiết.

CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN

1.1. THUỐC BẢO VỆ THỰC VẬT DDT

DDT là thuốc BVTV được sử dụng phổ biến trong thế kỷ trước, hiện tại đã bị cấm sử dụng trên thế giới với mục đích thương mại, là hóa chất bền, khó phân hủy thuộc nhóm POP. Trong mục này, chúng tôi sẽ khái quát về POP và giới thiệu hóa học DDT.

1.1.1 Khái quát về POP

1.1.1.1. Đặc điểm của các hợp chất POP

Các chất gây ô nhiễm hữu cơ khó phân hủy – POP (persistent organic pollutant) là các hợp chất hữu cơ bền chịu được tác động của ánh sáng, hóa học và sinh học. POP thường là các hợp chất có nhân benzen và có đặc điểm ít tan trong nước và hòa tan trong dung môi hữu cơ, thường tích tụ trong các mô mỡ động vật, có thể bay hơi và có khả năng phát tán xa trong không khí trước khi xảy ra lắng đọng [1-6].

Mức độ nguy hiểm, độc hại của từng chất POP là khác nhau, nhưng đều có một số đặc điểm chung sau:

- Trong thành phần có chứa halogen hữu cơ, có độc tính rất cao.
- Tan nhiều trong mỡ, ít tan trong nước.
- Khó phân hủy, có thể tồn tại nhiều năm thậm chí hàng chục năm trước khi phân hủy thành dạng ít độc hơn.
- Có thể bay hơi và phát tán đi xa theo không khí hoặc nước.

1.1.1.2. Một số hợp chất POP tiêu biểu

Thống kê cho thấy ở nước ta có tới 13 chất thuộc loại nhóm hữu cơ khó phân hủy POP (bảng 1.1), gây ô nhiễm nghiêm trọng đến môi trường và sức khỏe con người.

Diclophenoxiacetic (2,4-D) – Được chế tạo làm chất độc màu da cam là một trong những loại chất diệt cỏ có màu mà không lực Hoa Kỳ đã rải trên vùng

đất nông thôn Việt Nam từ năm 1961 đến 1971 nhằm diệt các loài cây gỗ, cây bụi, cây lương thực...[1]. Chất độc màu da cam là một hợp chất gồm 2 loại thuốc diệt cỏ 2,4-D và axit 2,4,5 -trichlophenoxiaetic (2,4,5-T) được pha với tỷ lệ 50/50. Chất này duy trì chỉ trong một vài ngày hoặc vài tuần và sau đó tự tiêu hủy nhưng nó có chứa độc chất dioxin khó phân hủy và hiện vẫn đang gây ra các vấn đề về sức khỏe cho người dân ở Việt Nam.

Aldrin – Được chế tạo làm thuốc diệt chuột. Độc tính của thuốc ở chuột $LD_{50} = 40-70$ mg/kg. Thuốc có khả năng tích lũy trong cơ thể động vật, rất độc đối với cá. Có tác dụng trừ các loại côn trùng trong đất như sâu xám, dế, bọ hung, dòi đục với liều lượng 2 – 4kg/ha [1].

1,1,1-triclo-2,2-bis (p-clophenyl)etan (DDT) – Chất POP được biết đến nhiều nhất, được sử dụng rộng rãi trong chiến tranh thế giới thứ II để bảo vệ binh lính và người dân khỏi sốt rét, sốt phát ban và nhiều bệnh dịch khác lây truyền bởi côn trùng. Chất này liên tục được dùng để chống muỗi tại một số nước nhằm hạn chế sốt rét [7].

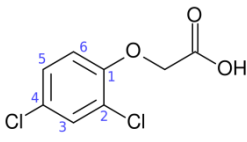
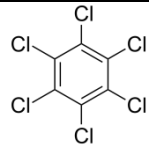
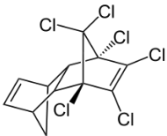
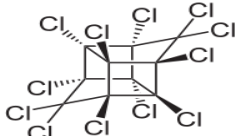
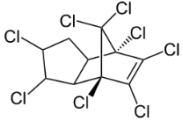
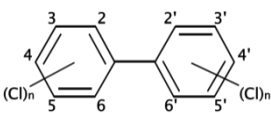
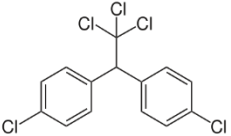
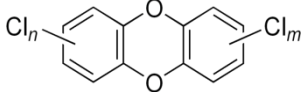
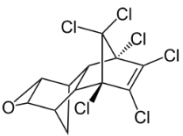
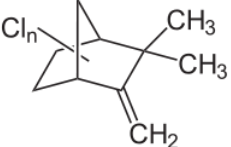
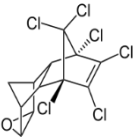
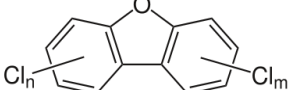
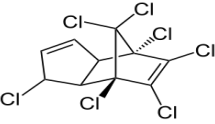
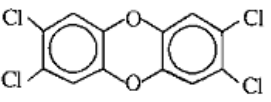
Dieldrin – Được sử dụng chủ yếu để diệt mối và các loại sâu hại vải, kiểm soát các bệnh dịch lây lan do côn trùng và diệt các loại côn trùng sống trong đất nông nghiệp [1].

Endrin – Đây là loại thuốc trừ các loại gặm nhấm, trừ sâu được phun trên những cánh đồng bông và ngũ cốc. Chất này còn được sử dụng để diệt các loại chuột nhà, chuột đồng [3].

Hexaclobenzen (HCB, thường gọi là 6,6,6) – Được sử dụng để diệt nấm hại cây lương thực. Đây cũng là một phụ phẩm trong sản xuất một số loại hóa chất nhất định và là kết quả của những quá trình phát thải ra dioxin và furan [2].

Mirex – Một loại thuốc trừ sâu sử dụng chủ yếu để diệt kiến lửa và các loại kiến và mối khác. Mirex còn được dùng làm chất làm chậm lửa trong chất dẻo, cao su và đồ điện [3].

Bảng 1.1. Các chất thuộc nhóm hữu cơ khó phân hủy POP tìm thấy ở Việt Nam [2].

STT	Tên chất	Công thức	STT	Tên chất	Công thức
1	Axit Diclophenoxiacetic (2,4-D)		8	Hexaclobenzen	
2	Aldrin		9	Mirex	
3	Clodane		10	Polychlorinated biphenyls (PCBs)	
4	1,1,1-triclo-2,2-bis (p-clophenyl) etan(DDT)		11	Polychlorinated dibenzo-p-dioxins	
5	Dieldrin		12	Toxaphen	
6	Endrin		13	Polychlorinated dibenzofurans	
7	Heptaclo		14	Dioxin	

Heptaclo – Được dùng chủ yếu để diệt các loài côn trùng và mối trong đất, đồng thời còn được dùng để diệt các loài côn trùng hại bông, châu chấu, các loài gây hại cho nông nghiệp khác và muỗi truyền bệnh sốt rét [3].

Chlordane – Được sử dụng rộng rãi để diệt mối và là thuốc trừ sâu diện rộng trong nông nghiệp [3].

Polychlorinated Biphenyl (PCB) – Hợp chất này được dùng trong công nghiệp làm chất lưu chuyển nhiệt, trong các máy biến thế điện và tụ điện, làm chất phụ gia trong sơn, giấy copy không cacbon, chất bịt kín và chất dẻo [3].

Toxaphen – Còn được gọi là campheclo, một loại thuốc trừ sâu dùng trong ngành trồng bông, ngũ cốc, hoa quả, hạt và rau xanh. Chất này còn được dùng để diệt các loại ve, chấy kí sinh ở vật nuôi [3].

Polychlorinated dibenzo furan – Các chất này được sản sinh không mong muốn từ cùng những quá trình phát thải dioxin, đồng thời còn có trong các hợp chất PCB dành cho thương mại [8].

Dioxin – Hóa chất này được tạo ra do sự đốt cháy không hoàn toàn, nhất là đối với các hợp chất hữu cơ clo, cũng như trong quá trình sản xuất một số loại thuốc trừ sâu, chất diệt cỏ, chất độc màu da cam và các hóa chất khác. Ngoài ra, một số kiểu tái chế kim loại, nghiền và tẩy trắng giấy cũng có thể sản sinh ra dioxin. Dioxin còn có trong khí thải động cơ, khói thuốc lá và khói than gỗ [3].

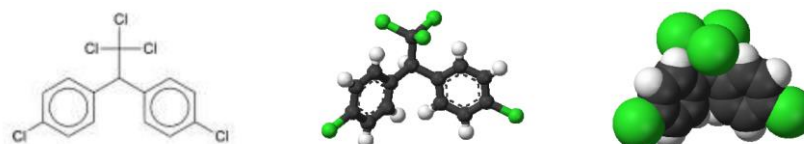
1.1.2. DDT

1.1.2.1. Cấu trúc của DDT

DDT là một trong các thuốc diệt côn trùng, chúng là một nhóm các hợp chất hữu cơ có hai vòng thơm và có chứa clo, bao gồm 14 hợp chất hữu cơ, trong đó: 71% là *p,p'*- DDT, 14,9% là *o,p'*- DDT, 0,3% *p,p'*- DDD, 0,1% là *o,p'*- DDD, 4% là *p,p'*- DDE, 0,1% là *o,p'*- DDE, sản phẩm khác là 3,5% (hình 1.1) [9].

- Công thức hoá học của DDT: $C_{14}H_9Cl_5$.

- Cấu tạo phân tử DDT:



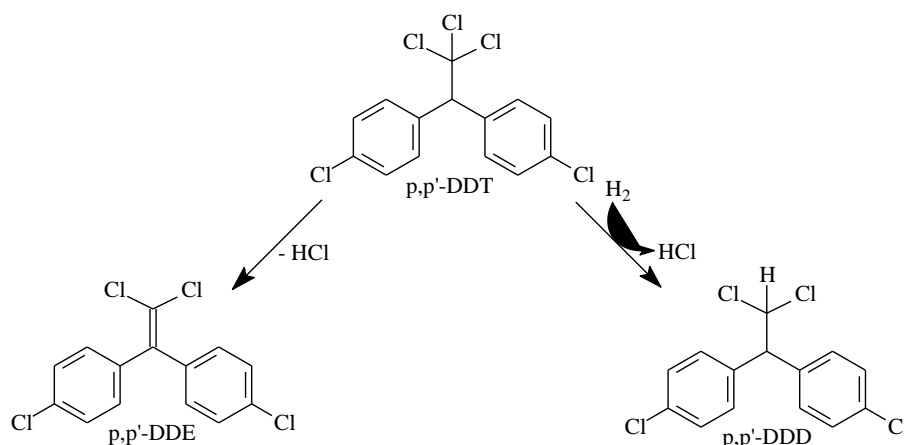
Hình 1.1. Cấu tạo phân tử DDT [9].

1.1.2.2. Tính chất của DDT

Tất cả các đồng phân của DDT đều là dạng tinh thể màu trắng có công thức tổng quát là $C_{14}H_9Cl_5$, khối lượng phân tử là 354,5. Nhiệt độ nóng chảy khoảng 108,5 – 109 °C, áp suất bay hơi là $2,53 \cdot 10^{-5}$ Pa ($1,9 \cdot 10^{-7}$ mmHg) tại 20°C. Tỷ trọng: 1,55. DDT tan ít trong nước ($1 \mu\text{g/L}$) nhưng có khả năng giữ nước, tan tốt trong các hợp chất hữu cơ đặc biệt là mỡ động vật, độ tan của DDT trong ethanol là 60g/L. Khả năng hoà tan của DDT trong nước là thấp (hệ số hấp phụ cao) nên DDT có xu hướng bị hấp phụ trong cặn bùn, đất đá, trầm tích. Điều này có vai trò đặc biệt trong phân hủy sinh học DDT [9].

1.1.2.3. Các hóa chất BVTV nhóm DDT

DDE (diclodiphenyl dicloetylen) và DDD (diclodiphenyl diccloetan) được tạo thành từ quá trình phân hủy DDT bởi vi sinh vật trong môi trường, DDD được tạo thành ở điều kiện yếm khí. DDE và DDD là các sản phẩm biến đổi có khả năng độc hơn và thường đi kèm với DDT trong các thành phần của môi trường đất.

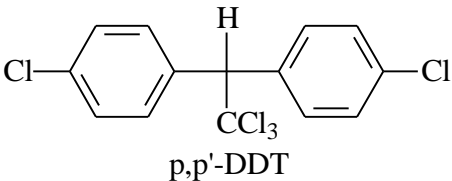
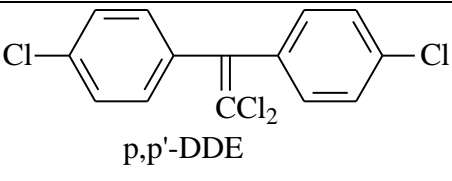
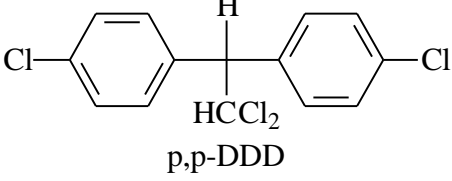
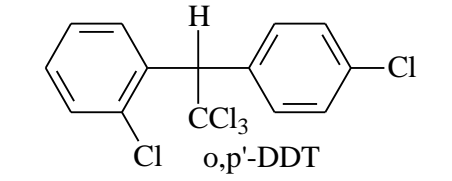
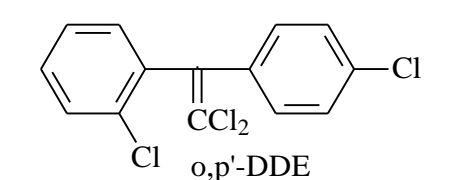
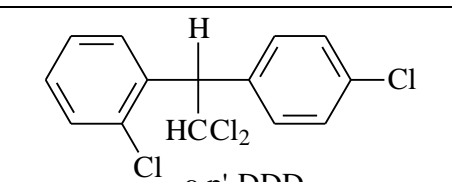


Hình 1.2. Sơ đồ thể hiện sự chuyển hóa giữa DDT, DDE và DDD [9].

Mỗi chất DDT, DDD, DDE lại có 3 đồng phân do vị trí khác nhau của nguyên tử Cl trong công thức cấu tạo, trong đó các đồng phân phổ biến nhất là p,p'-DDT, p,p'-DDE, p,p'-DDD. DDD cũng sử dụng như thuốc trừ sâu phân hủy mức độ thấp hơn nhiều so với DDT, o,p' - DDD đã được sử dụng để điều

trị ung thư tuyến thượng thận. DDT, DDE và DDD bay hơi từ nước và đất bị ô nhiễm có thể tiến xa trong bầu khí quyển. DDT, DDE và DDD được tích lũy trong mô mỡ với nồng độ thường ngày tăng với mức độ dinh dưỡng của sinh vật [9].

Bảng 1.2. Các dẫn xuất phổ biến của nhóm DDT [10].

TT	Công thức cấu tạo	Tên IUPAC	Tên khác
1	 <p style="text-align: center;">p,p'-DDT</p>	1,1,1-trichloro-2,2-bis(<i>p</i> -chlorophenyl) ethan	4, 4'-DDT
2	 <p style="text-align: center;">p,p'-DDE</p>	1,1-dichloro-2,2-bis(<i>p</i> -chlorophenyl) ethylen	4,4'-DDE
3	 <p style="text-align: center;">p,p'-DDD</p>	1,1-dichloro-2,2-bis(<i>p</i> -chlorophenyl) ethan	4,4'-DDD
4	 <p style="text-align: center;">o,p'-DDT</p>	1,1,1-trichloro-2-(<i>o</i> -chlorophenyl)-2-(<i>p</i> -chlorophenyl) ethan	2,4'-DDT
5	 <p style="text-align: center;">o,p'-DDE</p>	1,1-dichloro-2-(<i>o</i> -chlorophenyl)-2-(<i>p</i> -chlorophenyl) ethylen	2,4'-DDE
6	 <p style="text-align: center;">o,p'-DDD</p>	1-(2-Chlorophenyl)-1-(4-chlorophenyl)-2,2-dichloroethane	2,4'-DDD

1.1.2.4. Tác động của DDT đến môi trường và sức khỏe con người

❖ Ảnh hưởng đến môi trường

DDT (1,1,1-triclo-2,2-bis (p-clophenyl) etan) đã được tổng hợp vào năm 1874, nhưng mãi đến 1930, Bác sĩ Paul Muller (Thụy Sĩ) mới xác nhận DDT là một hóa chất hữu hiệu trong việc trừ sâu rầy và từ đó được xem như là một thần dược và không biết có ảnh hưởng nguy hại đến con người. Khám phá trên mang lại cho ông giải Nobel về y khoa năm 1948 và DDT đã được sử dụng rộng rãi khắp thế giới cho việc khử trùng và kiểm soát mầm mống gây bệnh sốt rét. Nhưng chỉ hai thập niên sau đó, một số chuyên gia thế giới đã khám phá ra tác hại của DDT đến môi trường và sức khỏe người dân. Do đó, tại Hoa Kỳ từ năm 1972 DDT đã bị cấm sử dụng. DDT bị nhiễm vào môi trường không khí, nước, đất trong suốt quá trình sử dụng, DDT có mặt ở nhiều vị trí ô nhiễm khác nhau, sau đó có thể tiếp tục bị lan truyền và gây ô nhiễm môi trường. Đặc biệt trong đất, nó giữ nước thành các phân tử rắn và trở thành dạng bền vững (EPA 1986) và được EPA Hoa Kỳ xếp vào danh sách các loại hóa chất phải kiểm soát vì có nguy cơ tạo ra ung thư cho người và động vật [9]. DDT, DDE (1,1-diclo-2,2-bis(p-clophenyl)etylen), DDD (1,1-diclo-2,2-bis(p-clophenyl)etylen) cũng có thể được thải vào không khí khi chúng bay hơi từ đất và nước nhiễm độc. Một lượng lớn DDT đã được thải vào môi trường như đi vào không khí, đất và nước thông qua quá trình tưới, phun trên các diện tích sản xuất nông nghiệp và rừng để diệt côn trùng và muỗi [9].

DDT và các dẫn xuất bị ngấm vào mạch nước ngầm khi nó được sử dụng để diệt côn trùng ở gần các cửa sông... Trong đất, DDT có thể suy giảm nhờ quá trình bay hơi, quá trình quang phân và quá trình phân hủy sinh học (hiếu khí và kỵ khí) nhưng những quá trình này xảy ra rất chậm tạo ra sản phẩm là DDD và DDE có độ bền tương tự như DDT. DDD cũng được sử dụng như là một loại thuốc trừ sâu, còn DDE chỉ được tìm thấy trong môi trường nhiễm bản do sự phân hủy sinh học của DDT.

DDT là một trong 12 hoá chất được các nhà khoa học thế giới xếp vào hạng chất ô nhiễm khó phân hủy (POP). Năm 1998, đại diện của hơn 92 quốc gia trên thế giới đã tụ họp tại Montreal đã bàn thảo về các biện pháp nhằm cấm sản xuất và sử dụng các hoá chất trên vì lý do tác hại của chúng do sự tích lũy lâu dài trong không khí, lòng đất và nguồn nước, kết tụ vào các mô động vật [1]. DDT tích trữ một lượng lớn ở trong cá và các động vật biển (ví dụ: hải cẩu, cá heo). Tính độc của DDT đã được biết đến thông qua các nghiên cứu rất kỹ lưỡng ở trên các vi sinh vật, động vật không xương sống ở dưới nước, cá, lưỡng cư, động vật không xương sống ở trên cạn và các loài động vật có vú khác (chuột, thỏ ...). Trong các động vật này, DDT được tìm thấy một lượng lớn trong các mô mỡ và sẽ tiếp tục di chuyển đến những cơ quan khác. Ngưỡng độc của DDT và các đồng phân của nó đã xác định thông qua chỉ số LD₅₀ (LD₅₀ là liều gây chết trung bình 50% số động vật thí nghiệm, được dùng để biểu thị độ độc cấp tính) ở một số loài động vật thí nghiệm: LD₅₀ ở lợn là khoảng 1000 mg DDT/kg, LD₅₀ ở thỏ là 300 mg DDT/kg [12]. DDT ở trong đất cũng có thể được hấp thụ bởi một số thực vật hoặc trong cơ thể con người khi ăn thực vật đó [13].

❖ Ảnh hưởng đến sức khỏe con người

Những nghiên cứu dịch tễ học đã chỉ ra được tác hại của DDT và các hợp chất có liên quan tới một số loài và việc sử dụng nó đã bị cấm hoặc giảm trên nhiều nước do những hậu quả độc hại của nó. Nhưng các số liệu về ảnh hưởng trên con người vẫn chưa được biết đến nhiều. Các nghiên cứu về sự ảnh hưởng trên người được nghiên cứu trên các công nhân làm việc trong các nhà máy có sản xuất DDT. Các nghiên cứu khác cũng cho những kết quả có giá trị nhưng do những hạn chế của các nghiên cứu về dịch tễ học nên chưa xác định được những nguyên nhân gây bệnh từ chúng.

Con người bị nhiễm DDT thông qua nhiều cách khác nhau đó là phơi nhiễm trực tiếp và gián tiếp. Phơi nhiễm trực tiếp, có thể xảy ra qua phổi hoặc qua da. Nhiễm gián tiếp xảy ra khi ăn các thực phẩm như ngũ cốc, rau đậu đã

bị nhiễm DDT, tôm cá sống trong vùng bị ô nhiễm, DDT sẽ đi vào cơ thể qua đường tiêu hóa và tích tụ theo thời gian trong các mô mỡ và gan của con người.

Nguồn lây nhiễm DDT chính là ở trong thịt, cá, gia cầm và các sản phẩm từ sữa. Nếu người ăn các loại lương thực thực phẩm được phun DDT và ăn kéo dài thì có nhiều nguy cơ dẫn tới ngộ độc mãn tính, sinh con quái thai, DDT có chỉ số ADI = 0,002 mg/kg [11] (Acceptable Daily Intake: lượng ăn vào hàng ngày có thể chấp nhận được tính theo mg/kg khối lượng cơ thể/ngày). DDT có tác động rõ rệt lên hệ thống thần kinh ngoại biên, gây nên sự rối loạn hệ thống thần kinh, ức chế các enzym chức năng đòi hỏi sự dịch chuyển các ion dẫn đến tê liệt. Những người bị nhiễm một lượng lớn gây ngộ độc cấp tính, dễ bị kích động, bị rùng mình và gây tai biến mạch máu não. Chúng cũng gây đỏ mồm, đau đầu, buồn nôn, chóng mặt. Những ảnh hưởng như trên cũng có thể xuất hiện khi hít DDT ở trong không khí hoặc hấp thụ một lượng lớn qua da [9].

1.1.2.5. Tình trạng ô nhiễm DDT tại Việt Nam

Kết quả điều tra thống kê, rà soát năm 2015 của Bộ Tài nguyên và Môi trường, đã phát hiện rất nhiều các địa điểm, kho chứa hóa chất BVTV cũ, có đến hơn 1556 địa điểm - khu vực tồn lưu, chôn lấp không an toàn hóa chất BVTV, điểm - khu vực ô nhiễm hóa chất BVTV. Ước tính có trên 100 tấn hóa chất BVTV tồn lưu tại các kho nỏ trên mặt đất, khoảng 300 tấn hóa chất BVTV được chôn lấp không an toàn dưới mặt đất và khoảng 71000 m² đất bị ô nhiễm hóa chất BVTV [96]. Trong những năm thập niên 60-90 của thế kỷ trước, do phương thức sản xuất và tổ chức quản lý thời bao cấp và đặc thù trong thời kỳ chiến tranh, thuốc BVTV nói chung và DDT nói riêng được phân phát nhỏ lẻ cho các đơn vị tổ, đội thuộc các hợp tác xã nông nghiệp, các nông lâm trường để sử dụng. Do chưa hiểu biết được các tác hại của hóa chất BVTV tại thời điểm đó, cùng với điều kiện khó khăn nên việc lưu trữ các loại hóa chất BVTV này còn rất sơ sài. Khi các loại hóa chất BVTV POP này bị cấm, đa phần các loại hóa chất tồn dư bị bỏ lại các điểm lưu chứa, hoặc chôn qua loa xung quanh

khu vực lưu chứa, kết quả đến nay đã hình thành một lượng lớn các điểm tồn lưu hóa chất BVTV trên cả nước [96].

Theo Quyết định số 1946/QĐ-TTg của Thủ tướng chính phủ ngày 21 tháng 10 năm 2010 về việc “Phê duyệt Kế hoạch xử lý, phòng ngừa ô nhiễm môi trường do hóa chất bảo vệ thực vật tồn lưu trên phạm vi cả nước” thì ở Việt Nam có hơn 1550 điểm tồn lưu hóa chất bảo vệ thực vật, tập trung chủ yếu tại các tỉnh khu vực miền trung như Nghệ An, Quảng Bình, Đà Nẵng, Quảng Trị. Tỉnh Nghệ An có 79 điểm ô nhiễm với mức độ khác nhau. Tại điểm tồn lưu hóa chất bảo vệ thực vật Hòn Trơ, Diễn Châu có thời gian sử dụng từ năm 1977 – 2000, kho lưu trữ vẫn còn nguyên hiện trạng, trong kho vẫn còn thuốc và đất lẫn thuốc, hàm lượng hóa chất bảo vệ thực vật trong các mẫu đất vượt quá qui chuẩn Việt Nam, chủ yếu là DDT với hàm lượng vượt chuẩn trong đất từ 4,2 đến 13923,7 lần. Vì vậy, vấn đề xử lý hóa chất bảo vệ thực vật nói chung và DDT nói riêng là rất cần thiết và cấp bách hiện nay.

1.2. BỘT SẮT KIM LOẠI

1.2.1. Đặc điểm tính chất của bột sắt kim loại

Sử dụng vật liệu bột sắt kim loại đang trở thành một sự lựa chọn ngày càng phổ biến cho việc xử lý chất độc hại và khắc phục các khu vực bị ô nhiễm [14, 15]. Đây là chất khử mạnh, nó có hoạt tính rất tốt trong những phản ứng khử các hợp chất chứa clo, nitơ, hợp chất chứa nhân thơm như benzen, phenol, các hợp chất mang màu... trong đất và nước, đặc biệt là nước ngầm. Tại Hoa Kỳ đã có hơn 20 dự án thử nghiệm sử dụng nano sắt được thực hiện từ năm 2001 [16-18].

1.2.2. Phương pháp chế tạo bột sắt

Sắt nano được tổng hợp bằng nhiều cách khác nhau như: phương pháp kết tủa, phương pháp cơ học; phương pháp phân hủy nhiệt; phương pháp ngưng tụ bay hơi... Tính chất đặc trưng của bột sắt là tính khử. Khả năng khử của bột

sắt phụ thuộc vào kích thước hạt, diện tích bề mặt, dung lượng hấp phụ...[19-21].

Nano sắt kim loại được tổng hợp theo phương pháp khử Fe^{3+} bằng NaBH_4 trong môi trường nước, phương trình phản ứng xảy ra theo sơ đồ sau:



Sau khi nghiên cứu khảo sát tỉ mỉ các điều kiện về nồng độ dung dịch, tỉ lệ các chất tham gia phản ứng, tốc độ khuấy và nhỏ giọt, đã chọn được các thông số tối ưu: nồng độ dung dịch NaBH_4 là 0,25M, dung dịch FeCl_3 là 0,045M, tỉ lệ các tác nhân theo thể tích là 1:1. Nhờ có NaBH_4 dư, các tinh thể nano sắt được tạo thành nhanh, đồng đều và tránh được sự oxi hoá sắt trong quá trình tổng hợp [22].

Ngoài ra, phương pháp nghiền bi năng lượng cao có nhiều điểm nổi trội so với các phương pháp khác. Độ lớn hạt thu được bằng phương pháp nghiền cơ học phụ thuộc vào các yếu tố như độ lớn hạt đầu vào, tính cơ học của vật liệu và phương pháp nghiền. Để chế tạo các sản phẩm có kích thước hạt khác nhau có thể sử dụng các dạng máy: nghiền bi, nghiền rung, nghiền ly tâm hành tinh, nghiền xoắn và nghiền búa. Nghiền bi năng lượng cao là một phương pháp chế tạo thân thiện môi trường và có chi phí hiệu quả, là phương pháp mang đầy hứa hẹn cho sản xuất nano sắt quy mô công nghiệp và nâng cao triển vọng của công nghệ ứng dụng bột sắt cho xử lý môi trường quy mô lớn. Không giống các phương pháp chế tạo bột sắt khác như tổng hợp hóa học và ngưng tụ từ pha hơi hay phương pháp hồ quang plasma, thường liên quan đến hóa chất độc hại, thiết bị đòi hỏi tinh vi và tiêu tốn nhân công lớn. Phương pháp nghiền bi năng lượng cao chế tạo bột sắt chỉ dựa vào lực tác động cơ học được tạo ra bởi bi và cối nghiền quay với tốc độ cao trong môi trường bảo vệ để phá vỡ các hạt sắt micro, làm tăng số lượng biên hạt. Hệ thống nghiền bi không sử dụng dung môi độc hại như các phương pháp chế tạo khác, và hoàn toàn có khả năng mở rộng để sản xuất quy mô lớn. Sản phẩm bột sắt chế tạo có đặc tính khử các chất độc hại gây ô nhiễm hiệu quả hơn so với bột sắt được chế tạo bằng phương pháp

đồng kết tủa hoá học từ hợp chất bohidrua. Nguyên liệu đầu vào của nghiên cứu là bột sắt kích thước hạt cỡ micrômét [18].

1.2.3. Ưu điểm của bột sắt trong xử lý môi trường

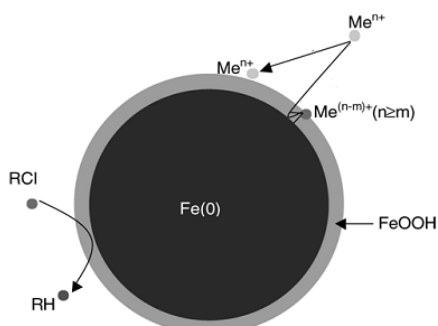
Do có đặc tính cho electron và khử nhiều chất ô nhiễm với tốc độ cao, bột sắt được sử dụng để xử lý nhiều chất ô nhiễm trong môi trường [23]. Bột sắt có thể đi vào trong đất bị ô nhiễm, trầm tích và tầng ngậm nước. Các chất ô nhiễm mà bột sắt có thể xử lý bao gồm các hợp chất hữu cơ chứa clo, kim loại nặng và các chất vô cơ khác [7,8,18].

1.3. PHÂN HỦY HỢP CHẤT HỮU CƠ BẰNG BỘT SẮT KIM LOẠI

1.3.1. Cơ chế phản ứng khử các hợp chất hữu cơ bằng kim loại

Sắt hóa trị không từ xa xưa đã ứng dụng trong xử lý môi trường dưới dạng phoi sắt [24]. Gần đây, kim loại sắt dưới nhiều dạng khác nhau như: sắt phoi, sắt bột, sắt hạt, sắt kích thước nano đã được sử dụng để xử lý nước thải bị ô nhiễm các hóa chất độc hại khó phân hủy. Điều này có thể do sắt là nguyên tố thân thiện môi trường, sẵn có trên thị trường, hiệu quả xử lý cao và công nghệ đơn giản. Ngoài ra một số kim loại khác cũng bắt đầu được nghiên cứu và sử dụng để khử hóa các hợp chất hữu cơ thơm, các vòng ngưng tụ và khử hóa các dẫn xuất halogen, các hợp chất nitro thơm [24].

Đối với các hợp chất nitro thơm và nitro béo, kim loại có tác dụng khử hóa các nhóm nitro thành amin. Từ đây các hợp chất amin có thể dễ dàng xử lý thứ cấp bằng các phương pháp sinh học, phương pháp lọc hay hấp phụ.



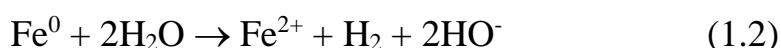
Hình 1.3. Vai trò của sắt hóa trị không trong phản ứng khử các hợp chất hữu cơ clo [25,26].

Đối với dẫn xuất của halogen, cơ chế dựa trên phản ứng khử tách clo ra khỏi phân tử và chuyển chúng sang sản phẩm ít độc hơn, sau đó loại bỏ ra khỏi môi trường bằng các biện pháp xử lý khác nhau. Francis Cheng và Marc Pera Titus [27, 28] đưa ra sơ đồ nguyên lý thể hiện vai trò của kim loại trong khử các hợp chất cơ clo được giới thiệu trên hình 1.3.

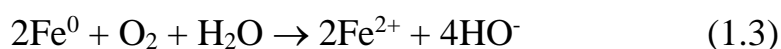
Ngoài ra, khi có mặt oxi không khí hòa tan trong nước, sắt kim loại có khả năng tác dụng với nước và các hợp chất đệm hình thành tác nhân oxi hóa nâng cao (HO^\cdot), đây là tác nhân oxi hóa rất mạnh, có thể phân hủy và khoáng hóa được nhiều chất hữu cơ trong dung dịch nước.

Bột sắt kim loại dễ dàng bị oxi hóa chuyển sang Fe^{2+} bằng nhiều tác nhân hóa học khác nhau. Trong hệ $\text{Fe}^0/\text{H}_2\text{O}$ sự oxi hóa sắt dẫn đến hòa tan sắt kim loại, đây là nguyên nhân đầu tiên của sự ăn mòn. Ăn mòn này là một quá trình điện hóa trong đó Fe^0 bị oxi hóa lên Fe^{2+} ở anốt, còn ở catốt các chất oxi hóa đến nhận electron tạo ra các sản phẩm phân hủy [29].

Trong môi trường yếm khí (không có mặt O_2) chỉ có nước sạch, các tác nhân nhận electron có thể là H^+ và H_2O , chúng bị khử tạo ra OH^- và H_2 . Quá trình tổng thể về ăn mòn sắt trong hệ $\text{Fe}^0 - \text{H}_2\text{O}$ được biểu diễn như sau:



Trong trường hợp môi trường nước có oxi hòa tan, oxi sẽ dễ dàng nhận electron theo phương trình:



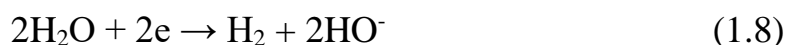
Khi trong dung dịch nước có mặt các chất khác (các tác nhân có tính oxi hóa mạnh) hữu cơ hoặc vô cơ, có thể tham gia phản ứng catốt làm tăng tốc độ ăn mòn của kim loại sắt. Có hai nhóm chất hữu cơ có tính oxi hóa cao có thể tham gia phản ứng với sắt kim loại là các hợp chất clo hữu cơ và các hợp chất nitro thơm [30, 31, 97-99]. Phản ứng của các chất oxi hóa dạng hữu cơ này với

sắt kim loại được chứng minh bằng sự khử clo thành ion Cl^- hoặc chuyển nhóm $-\text{NO}_2$ sang nhóm $-\text{NH}_2$. Các phản ứng tổng quát được mô tả như sau:

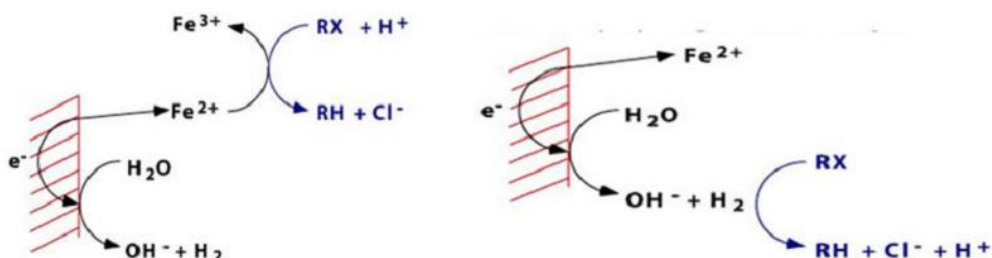


Các hợp chất hữu cơ này sau khi bị khử bởi sắt kim loại, chúng sẽ giảm tính độc hại và sau đó có thể loại ra khỏi môi trường bằng nhiều phương pháp khác nhau như hấp phụ, xử lý bằng vi sinh vật.

Phản ứng khử các hợp chất clo hữu cơ trong hệ $\text{Fe}^0/\text{H}_2\text{O}$ là phản ứng dị thể, được thực hiện bằng sự oxi hóa Fe^0 thành Fe^{2+} hoặc Fe^{3+} theo các phương trình phản ứng sau:



Có thể mô tả cụ thể vai trò của kim loại trong quá trình khử các hợp chất hữu cơ clo như sau:



Hình 1.4. Sơ đồ khử hóa dẫn xuất clo bằng sắt hóa trị không trong nước [32].

Từ sơ đồ trên cho thấy, Fe^0 , Fe^{2+} và H_2 có thể tham gia vào phản ứng khử hóa các chất ô nhiễm. Tuy nhiên thực nghiệm chỉ ra rằng phản ứng khử xảy ra với Fe^0 và Fe^{2+} là chủ yếu. Phản ứng chủ đạo trong quá trình khử chất hữu cơ ô nhiễm (clo hữu cơ RX) bằng sắt kim loại xảy ra như sau:



Trên bề mặt sắt kim loại luôn tồn tại xen lẫn giữa Fe^0 và Fe_xO_y . Cho nên sự chuyển electron sang phân tử hữu cơ có thể nhận trực tiếp từ bề mặt kim loại hoặc qua lớp Fe_xO_y .

1.3.2. Phương trình động học phản ứng dị thể

Động học của quá trình chuyển hóa R-X bằng kim loại thực chất là quá trình oxi hóa khử dị thể. Có thể mô tả động học quá trình đó theo phương trình mô hình Langmuir-Hinshelwood (L-H) [18,33-35]. Phản ứng được xem xảy ra trên bề mặt chất rắn, trong điều kiện đó, có thể xảy ra hai trường hợp: hoặc là chất ô nhiễm và nước cạnh tranh nhau trên bề mặt chất rắn; hoặc là không có sự cạnh tranh nào cả giữa chúng khi hấp phụ lên bề mặt chất rắn. Theo mô hình L-H, tốc độ phản ứng (r) tỷ lệ với phần bề mặt chất ô nhiễm chiếm chỗ (θ_x). Biểu thức động học có dạng như sau:

- Khi có cạnh tranh giữa chất ô nhiễm và nước (hoặc dung môi):

$$r = -\frac{dc}{dt} = k_r\theta_r = \frac{k_rKC}{1+KC+K_S C_S} \quad (1.10)$$

- Khi không có cạnh tranh:

$$r = -\frac{dc}{dt} = k_r\theta_x = \frac{k_rKC}{1+KC} \quad (1.11)$$

Trong đó:

θ là phần bề mặt chất ô nhiễm chiếm chỗ;

k_r là hằng số tốc độ phản ứng;

K là hằng số hấp phụ chất phản ứng;

C là nồng độ chất ô nhiễm ở thời điểm nào đó;

K_S là hằng số hấp phụ của dung môi;

C_S là nồng độ của dung môi;

Vì $C_S \gg C$ và C_S thực tế không thay đổi nên phần bề mặt chất rắn bị nước bao phủ luôn như nhau, không thay đổi trong khoảng thay đổi của C. Lấy tích phân các phương trình trên đây, ta có:

- Khi có cạnh tranh

$$\ln \frac{C_o}{C} + \frac{K(C_o - C)}{1 + K_s C_s} = \frac{k_r K}{1 + K_s C_s} t \quad (1.12)$$

- Khi không có cạnh tranh

$$\ln \frac{C_o}{C} + K(C_o - C) = k_r K t \quad (1.13)$$

Khi nồng độ ban đầu C_o rất nhỏ, cả hai phương trình trên có thể rút gọn thành phương trình tốc độ phản ứng bậc 1 như sau:

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{C_o}{C} \quad (1.14)$$

$$\text{Hay } \ln C = \ln C_o - kt \quad (1.15)$$

Như vậy, nếu $\ln C_o/C$ hoặc $\ln C$ vẽ trên đồ thị với trục hoành là thời gian phản ứng, ta sẽ được một đường thẳng cho phép từ đó xác định được hằng số tốc độ biểu kiến của quá trình.

Cũng như vậy, nếu nồng độ ban đầu cao, các phương trình trên có thể giản ước và chúng trở thành phương trình tốc độ có bậc không với chất phản ứng. Cần lưu ý là quá trình chuyển hóa luôn tạo ra những chất trung gian, những chất này có thể hấp phụ cạnh tranh với chất phản ứng trên bề mặt chất rắn. Nồng độ của các hợp chất trung gian này thay đổi trong quá trình phản ứng cho đến khi khoáng hóa hoàn toàn, phương trình (1.12) sẽ trở thành như sau:

$$r = \frac{k_r K C}{1 + K C + \sum_{i=1}^n (K_i C_i)} \quad (1.16)$$

trong đó i ($i = 1, \dots, n$) là số chất trung gian tạo ra trong quá trình chuyển hóa (lưu ý dung môi cũng bao gồm trong tổng số này).

Việc xác định hằng số tốc độ phản ứng cũng xem như tốc độ phản ứng phụ thuộc những thông số khác nhau là rất quan trọng để thiết kế và tối ưu hoá các hệ thống triển khai công nghiệp. Hằng số tốc độ phản ứng L-H còn được sử dụng để so sánh tốc độ phản ứng thực hiện ở những điều kiện khác nhau. Khi hằng số k_t và k đã được xác định, sự biến mất chất phản ứng trong quá trình do chuyển hóa sẽ có thể đánh giá được nếu những tham số khác giữ nguyên không đổi.

1.3.3. Một số yếu tố ảnh hưởng đến động học quá trình chuyển hóa

1.3.3.1. Ảnh hưởng của pH

pH có vai trò thay đổi tốc độ chuyển hóa cũng như định hướng sự tạo thành của các sản phẩm trung gian [18,36,37] vì:

- pH liên quan trực tiếp đến sự hình thành tác nhân khử hóa (tác nhân hidro mới sinh) hay tác nhân oxi hóa (HO^\cdot).
- Ảnh hưởng đến sự chuyển khối do có sự tích tụ của lớp thụ động trên bề mặt kim loại. Thực chất của sự tích tụ là quá trình chuyển hóa tạo ra các sản phẩm amin, sản phẩm này có khả năng bám chặt trên bề mặt kim loại khi phản ứng xảy ra trong môi trường trung tính hoặc môi trường kiềm.
- Ảnh hưởng của pH còn thể hiện rõ khi quan sát sự phân bố các sản phẩm khử hóa nitro. Đó là sự hình thành của các sản phẩm nitroso, hydroxylamin hay amin có tỷ lệ phụ thuộc vào pH.

Trong các nghiên cứu về sự chuyển hóa các hợp chất nitro thơm bằng kim loại đều cho thấy, pH tối ưu của phản ứng Fenton trong khoảng 3-5 [18]. Khi pH tăng cao trên 5, hiệu suất phản ứng sụt giảm do sự chuyển đổi của sắt từ ion sắt (II) thành dạng keo sắt (III) hydroxit. Dạng sắt (III) hydroxit xúc tác phân huỷ H_2O_2 thành oxi và nước mà không tạo ra gốc hydroxyl. Khi pH nhỏ hơn 3, hiệu suất phản ứng cũng sụt giảm nhưng ít hơn so với khi $\text{pH} > 6$ [38]. pH của dung dịch xử lý có ảnh hưởng đến tốc độ và hiệu quả xử lý các chất hữu cơ bằng sắt kim loại. Sự ảnh hưởng rõ nét nhất trong trường hợp xử lý có mặt đồng thời bột sắt, oxi không khí và ligand hữu cơ (EDTA). Trong hệ xử lý này xảy ra quá trình oxi hoá các chất hữu cơ dựa trên nguyên lý phản ứng kiểu Fenton. Phản ứng này có hiệu quả cao trong khoảng $\text{pH} = 3 - 4$. Như vậy khi pH của dung dịch tăng tốc độ phản ứng phân huỷ sẽ giảm [18].

1.3.3.2. Ảnh hưởng của diện tích bề mặt kim loại

Kim loại [39, 40] sử dụng để phân hủy chất thải lớn hơn sẽ khử hóa các chất thải nhanh hơn. Như vậy, lượng kim loại trong dung dịch hay chính xác

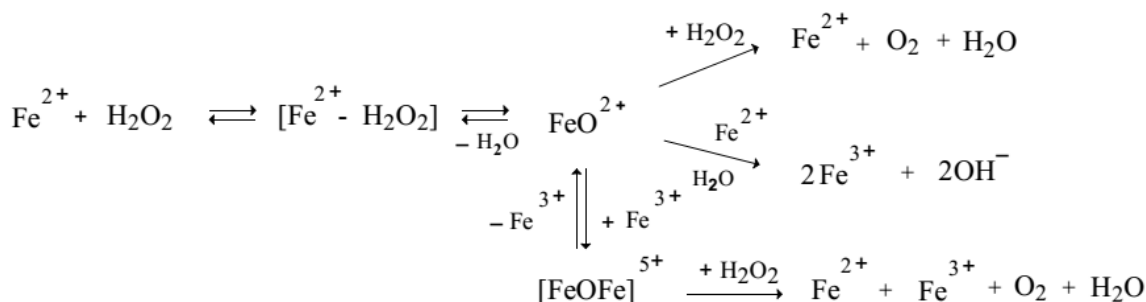
hơn là diện tích bề mặt tiếp xúc của kim loại có ảnh hưởng đến tốc độ phản ứng chuyển hoá, phân huỷ các chất ô nhiễm. Đa số các số liệu thu được cho thấy hằng số tốc độ phản ứng phân huỷ tăng tỷ lệ thuận với diện tích bề mặt tiếp xúc của kim loại trên một đơn vị thể tích. Trong thực tế để tăng tốc độ phản ứng phân huỷ, rất nhiều tác giả đã thực hiện tăng diện tích bề mặt tiếp xúc của sắt kim loại, bằng cách thay thế bột sắt có kích thước lớn thành bột sắt có kích thước nano. Tuy nhiên, nếu sử dụng lượng kim loại quá dư là không cần thiết và không có lợi cho việc xử lý môi trường nước. Nếu xác định được nồng độ chất ô nhiễm có thể tính toán được lượng kim loại cần thiết sử dụng.

Khi có mặt của oxi không khí, một phần kim loại bị oxi hóa tạo thành các hợp chất oxit. Phản ứng này ngoài tiêu hao đáng kể lượng kim loại còn gây cản trở sự tiếp xúc của bề mặt kim loại với chất ô nhiễm trong dung dịch. Tuy nhiên, nếu sử dụng sắt kim loại trong môi trường axit, đặc biệt có mặt thêm các ligand hữu cơ hình thành các tác nhân oxi hóa như H_2O_2 , $HO\cdot$ như sau:



Sự hình thành gốc $HO\cdot$ để oxi hóa phân huỷ các hợp chất hữu cơ trong nước được gọi là phản ứng kiểu Fenton. Như vậy, tốc độ phản ứng phân huỷ kiểu Fenton phụ thuộc vào hàm lượng $HO\cdot$ trong dung dịch, khi khử hóa chuyển hóa một số hợp chất nitro thơm bằng các kim loại sắt, kẽm hoặc thiếc có vết ion clorua hoặc ion sắt II cho hiệu suất rất cao [18, 41]. Ngoài việc tạo amin, khi dùng kim loại để khử các hợp chất nitro thơm còn thu được nhiều sản phẩm khác. Tuy nhiên, hiệu suất tạo ra các sản phẩm khử là có sự khác biệt và không ổn định, chẳng hạn, khi sử dụng kim loại kẽm làm chất khử, sản phẩm thu được chủ yếu là hidroxylamin, trong khi đó, nếu dùng sắt thì sản phẩm thu được lại chủ yếu là amin [18].

Theo Kremer [41], trong quá trình fenton hóa thì các sản phẩm trung gian có thể là các phức chất Fe^{2+} sẽ thuận lợi về mặt nhiệt động và có thể được mô tả như sơ đồ sau:



Hình 1.5. Cơ chế phản ứng Fenton theo đề nghị của Kremer [41].

1.3.3.3. Ảnh hưởng của tốc độ khuấy

Phương pháp khuấy trộn được tiến hành trong các nghiên cứu thường bằng que khuấy quay 360⁰ quanh trục cố định. Tốc độ khuấy quyết định tốc độ va chạm của các tác nhân trong dung dịch, ảnh hưởng lớn đến tốc độ phản ứng và sự hình thành sản phẩm. Trong phản ứng khử hóa chuyển hóa các hợp chất nitro thơm, tốc độ khuấy quyết định sự hình thành các sản phẩm chính của phản ứng do luôn có sự cạnh tranh giữa sự giải hấp phụ tạo sản phẩm và sự khử sâu của phản ứng [18, 42]. Sự xuất hiện của các hợp chất nitroso trong quá trình chuyển hóa chứng tỏ quá trình giải hấp phụ của hợp chất nitroso nhanh phù hợp quá trình khử sâu tạo hợp chất hydroxylamin hay hợp chất amin [42].

1.3.3.4. Ảnh hưởng của thành bình

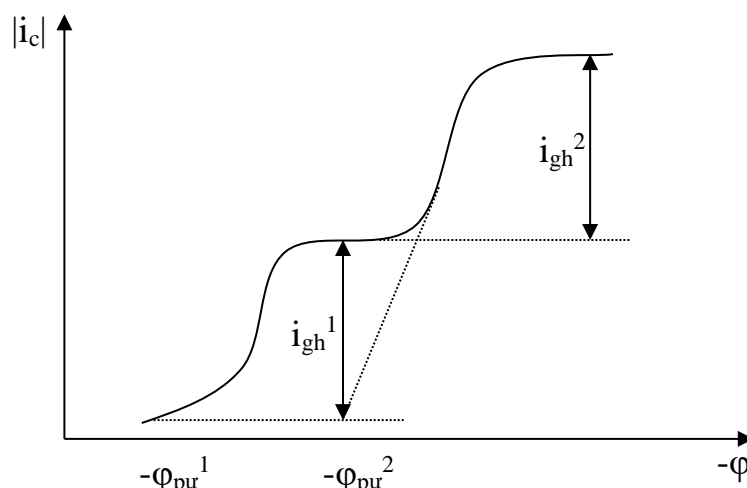
Sự có mặt của các bề mặt rắn và đặc biệt của thành bình chứa hệ hóa học thường tỏ ra có ảnh hưởng đến nhiều phản ứng trong pha khí (và đôi khi cả đến phản ứng trong pha lỏng) vì quá trình hóa học sơ cấp có thể được thực hiện trên bề mặt rắn dễ hơn là trong thể tích của pha khí (hay pha lỏng) khi nhiệt độ đủ thấp. Vì vậy, nhiều phản ứng khí, đặc biệt là phản ứng dây chuyền không hoàn toàn là đồng thể mà có một phần đồng thể trong thể tích và một phần dị thể trên thành bình. Nói chung, nhiều phản ứng khí chủ yếu là dị thể ở nhiệt độ thấp, chỉ ở nhiệt độ cao hơn mới trở thành gần như hoàn toàn đồng thể [101].

Ở nhiệt độ không đổi, nếu làm thay đổi tỉ số giữa diện tích S của thành bình và thể tích V của bình mà có ảnh hưởng đến tốc độ phản ứng thì đó là dấu hiệu chứng tỏ ở nhiệt độ này phản ứng không hoàn toàn là đồng thể. Có thể làm

thay đổi tỉ số S/V bằng cách dùng những bình có kích thước khác nhau (bình rộng, bình hẹp, bình hình cầu có bán kính r khác nhau,...). Trong thực tế, khi thực nghiệm cho biết rằng thành bình cũng có vai trò nhưng nhỏ, không quan trọng thì với một số biện pháp cần thiết, có thể bỏ qua tính chất dị thể của phản ứng và chấp nhận phản ứng là đồng thể [101].

1.4. QUÁ TRÌNH ĐIỆN HÓA KHỬ HỢP CHẤT HỮU CƠ

Thế phân hủy [43-45] là điện thế đạt được mà tại đó dòng i tăng vọt, khi đó phản ứng điện hóa xảy ra trên bề mặt điện cực. Khi trong phân tử có hai hoặc nhiều phân tử có thể khử ở catốt thì đường cong phân cực có dạng như hình 1.6.



Hình 1.6. Đường cong phân cực khi có sự phóng điện đồng thời của các phân tử.

Khi có phân tử phóng điện M1 và M2 cùng tồn tại trong dung dịch. Điện thế phản ứng tương ứng là $-\varphi_{pur}^1$ và $-\varphi_{pur}^2$. Khi điện thế dịch chuyển về phía âm hơn khi điện thế vượt quá $-\varphi_{pur}^1$ thì M1 sẽ phóng điện và đạt tới dòng giới hạn i_{gh}^1 . Khi điện thế vượt quá $-\varphi_{pur}^2$ thì M2 phóng điện và đạt tới dòng giới hạn i_{gh}^2 [43]. Dòng giới hạn tổng quát sẽ là:

$$i_{gh}^c = i_{gh}^1 + i_{gh}^2 \quad (1.20)$$

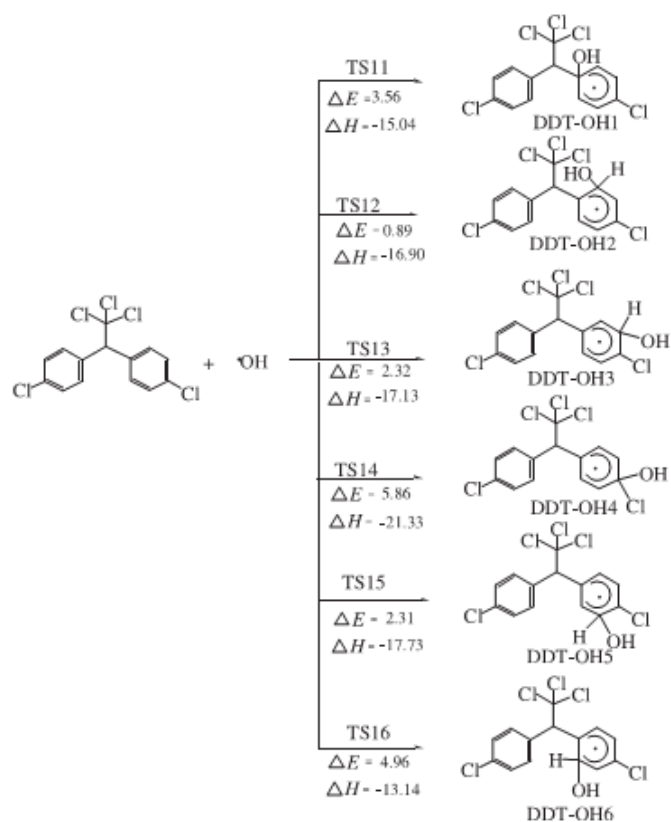
1.5. KHỬ HÓA HỌC VÀ ĐIỆN HÓA DDT

1.5.1. Phân hủy DDT bằng phương pháp khử hóa học

Theo Changyin Zhu và các cộng sự [47] khi nghiên cứu quá trình giảm nồng độ DDT trong quá trình khử hóa sắt nano bằng persunphat ($S_2O_8^{2-}$) cho

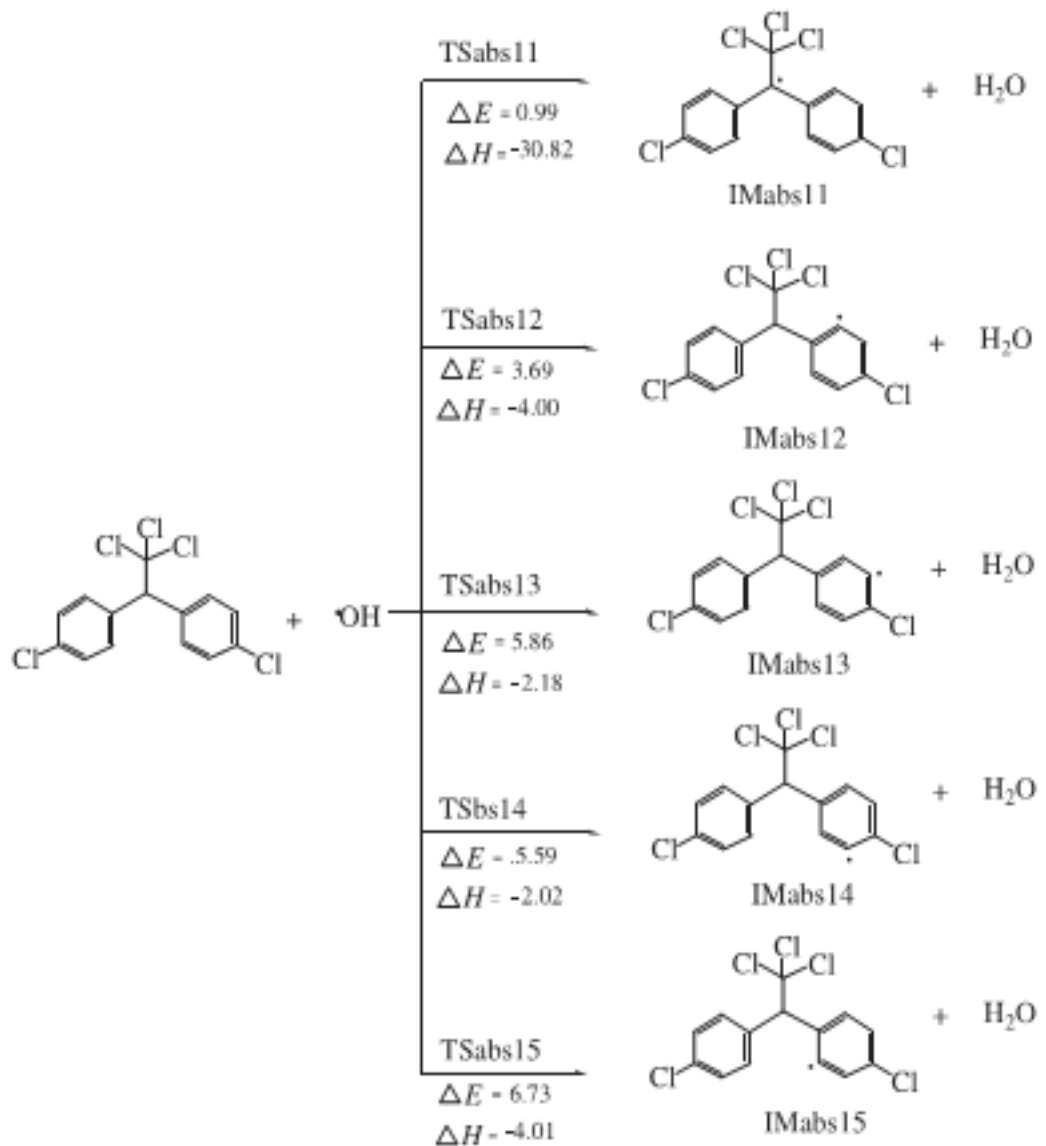
nguyên tử clo đầu tiên tạo ra dạng DDE, sau đó được hydro hóa để tạo DDD, điều này cũng cho thấy khả năng tách nguyên tử hydro và clo trong phân tử DDT để hình thành DDD trong sự có mặt của xúc tác kim loại [54]. Trên nền xúc tác niken quá trình khử clo của clo-ankal xảy ra theo cơ chế tách E1 để tạo thành phân tử chứa liên kết C = C [55]. Clo được hấp phụ trên bề mặt của xúc tác kim loại hình thành nên các clorua vô cơ. Quá trình giải hấp clo thành HCl trên bề mặt chất xúc tác cần các phân tử hydro, đồng thời hình thành các điện tử tự do [56-58]. Nói chung, sự góp mặt và vị trí của cả hai nhóm thế hút electron trong phân tử DDT ảnh hưởng đến tốc độ phản ứng theo lý thuyết cơ chế phản ứng thế electrophin [59, 60]. Tuy nhiên, trong một số trường hợp các hiệu ứng không gian và điện tử cũng tác động lẫn nhau. Quá trình cộng hydro và khử clo trong hợp chất thơm xảy ra trong khoảng nhiệt độ từ 330 – 400°C [61-63] trên hệ xúc tác C/Al-Ni. Theo Stanislaw Gryglewicz và các cộng sự [64] khi nghiên cứu quá trình khử clo trong phân tử DDT trên nền hệ xúc tác Ni-Mo/C thì ở 120°C bắt đầu xảy ra quá trình khử Cl béo (clo đính với C ngoài vòng benzene) và 200°C xảy ra quá trình khử Cl thơm (clo đính với vòng benzen) bằng nguyên tử H. Sản phẩm cuối cùng của quá trình khử bao gồm DPE (63%), EBB (21%), DPM (12%).

Theo Jing Bai và các cộng sự [65] khi nghiên cứu lý thuyết về phản ứng khử DDT với tác nhân HO[·] khi sử dụng bộ hàm và phương pháp MPWB1K/6-311 + G(3df,2p)//MPWB1K/6-311 + G(d,p) chỉ ra rằng nhóm HO[·] thuận lợi hơn cho quá trình phản ứng. Đồng thời, tác giả cũng chỉ ra con đường khử hóa DDT thuận lợi về mặt năng lượng với trạng thái TS12 có giá trị năng lượng thấp nhất (hình 1.8).



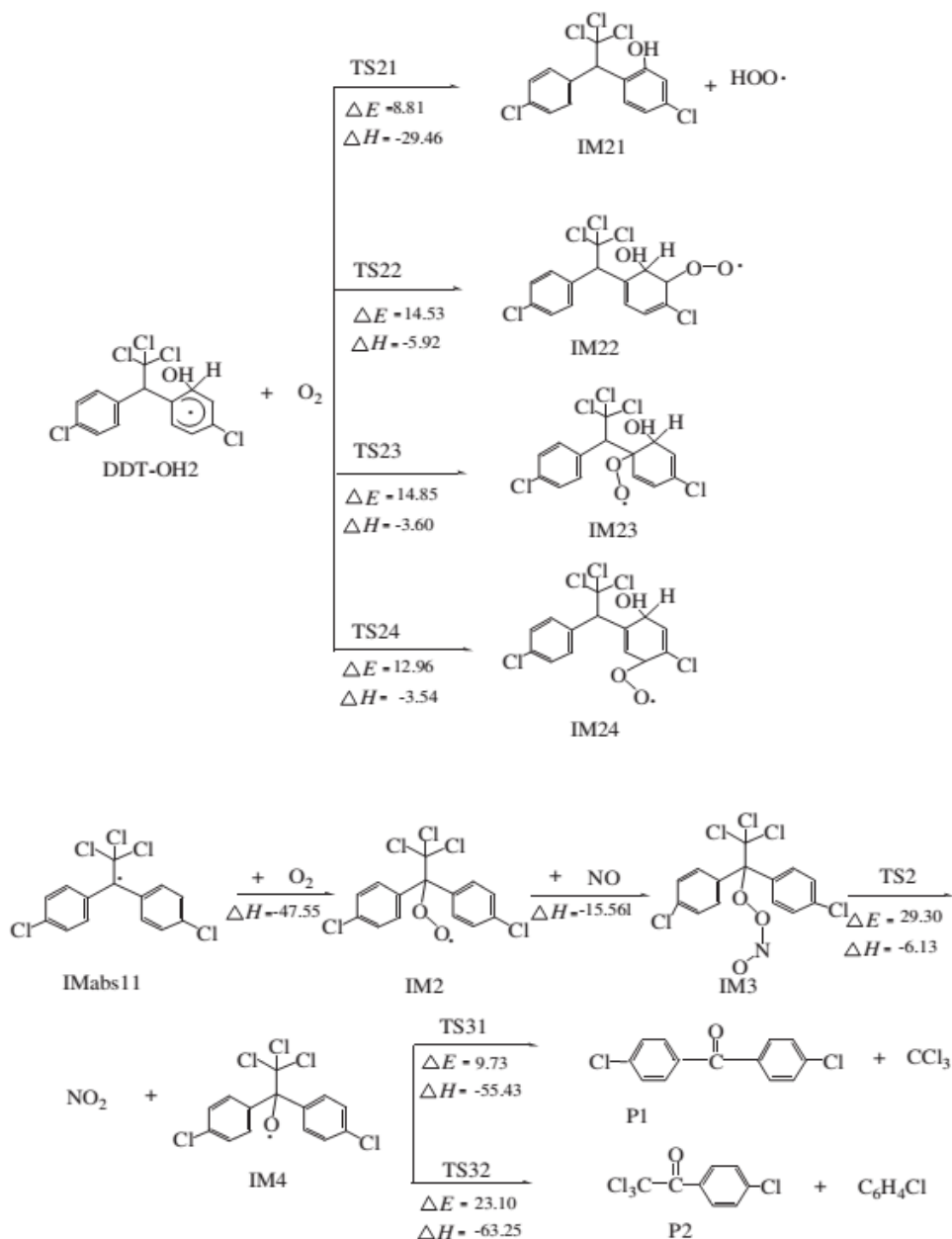
Hình 1.8. Sự biến đổi năng lượng cho quá trình hình thành các trạng thái chuyển tiếp từ phân tử DDT và HO[·] [65].

Sự biến đổi năng lượng cho quá trình hình thành các gốc tự do IMabs11 từ tương tác giữa phân tử DDT với gốc HO[·] có giá trị năng lượng thấp nhất và cao nhất ứng với trạng thái IMabs15 (hình 1.9). Các giai đoạn phản ứng tiếp theo đối với các trạng thái TS12 và gốc IMabs11 trong quá trình oxi hóa hình thành hai dạng sản phẩm (P1 và P2) cho thấy sự thuận lợi về mặt năng lượng trong tính toán lượng tử (hình 1.10).



Hình 1.9. Sự biến đổi năng lượng ΔE (kcal/mol) của quá trình tách nguyên tử H trong phân tử DDT [65].

Theo Adi Setyo Purnomo và cộng sự [91], khi tiến hành phản ứng Fenton hóa với nồng độ H_2O_2 $70\mu\text{M}$ và FeSO_4 $100\mu\text{M}$ thì nồng độ DDT, DDE và DDD ($0,25\mu\text{M}$) đã bị phân hủy tương ứng khoảng 32%, 34% và 44%. DBP được xác định là sản phẩm chuyển hóa chính lần lượt khoảng 20%, 31% và 37%. Kết quả này có thể cho thấy phản ứng Fenton có thể làm giảm nồng độ DDT, đặc biệt là chuyển hóa DDT, DDD và DDE thành DBP.



Hình 1.10. Sự biến đổi năng lượng trong quá trình phản ứng phân hủy [65].

1.5.2. Phân hủy DDT bằng phương pháp điện hóa

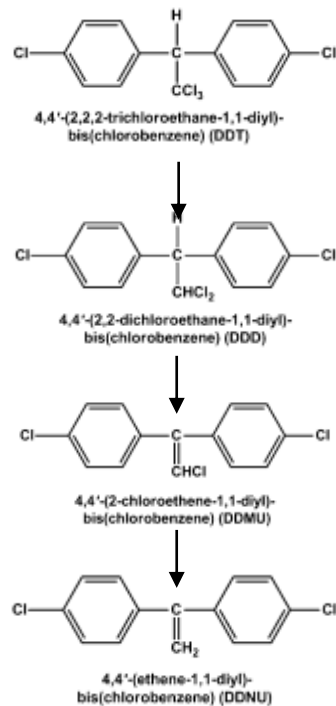
Hiện nay đã áp dụng một số công nghệ xử lý đất ô nhiễm như: Công nghệ lò đốt, công nghệ khử nano, công nghệ sinh học, công nghệ Daramand,... Tuy nhiên, mỗi phương pháp đều có những hạn chế riêng như không hoàn nguyên được đất sử dụng, nhập ngoại công nghệ, phát sinh khí thải độc hại,... [66]. Sử dụng các phương pháp điện hóa phân hủy DDT nói riêng và hợp chất POP nói chung đang được tiến hành nghiên cứu [67-70].

Theo tác giả Fukami và Nakajima [71] khi nghiên cứu quá trình khử DDT khi sử dụng điện cực thủy ngân cho rằng DDD là sản phẩm chính được tạo thành. Nghiên cứu của tác giả Rosenthal và Lacoste [72] và Reddy [73] xác định rằng khi nghiên cứu quá trình khử DDT trong môi trường rượu và nước thì hình thành nên sản phẩm DDD khi phân tử DDT trao đổi 2 electron. Tandon và đồng nghiệp [74] khi nghiên cứu khử hóa DDT trong môi trường dimethylformamit (DME) cho rằng 4,4' – (etan - 1,1 - diyl)bis(clobenzen) (DDO) là sản phẩm được tạo thành qua một quá trình tổng khi trao đổi 6 electron.

Merica et al. [75] khi nghiên cứu quá trình khử DDT với các điện cực thủy ngân, chì, niken thì quá trình catot có mật độ dòng khác nhau thu được một hỗn hợp các sản phẩm bao gồm DDD, DDE, DDMU, DDMS, DDNU, DDO và EBB. Hiệu suất của quá trình hình thành EBB đạt 34% [76].

Theo Mohsammad S. Mubarak [77] và các cộng sự khi nghiên cứu quá trình khử điện hóa phân tử DDT, DDD trên nền điện cực thủy tinh cacbon trong DMF có chứa tetrametylamoni tetrafloroborat (TMABF₄) khi quét CV cho thấy một quá trình khử DDT cho sản phẩm chính là DDNU và các sản phẩm phụ như DDMU, DDE, EBB và DDO. Kết quả cho thấy khi loại bỏ ion hydroxit (HO⁻) từ phân tử DDT, DDD sẽ hình thành phân tử DDNU, DDMU và DDE, đồng thời ion này sẽ tham gia vào các quá trình hình thành cacbanion trung gian với phân tử DDMS, DDD và DDT [78].

Theo Cailyn M. McGuire và các cộng sự [79] khi nghiên cứu quá trình khử DDT trên điện cực bạc khi quét CV trong dung dịch DMF chứa TMABF₄ 0,05M cho thấy, quá trình catot không thuận nghịch với các điện thế pic xuất hiện tại 5 điện thế tương ứng là -1,02; -1,17; -1,37; -1,60 và -1,80V [79]. Kết quả này được xác định tương tự khi tiến hành quét trên điện cực thủy tinh cacbon (trừ điện thế pic tại -1,02V). Đồng thời, khi nghiên cứu phổ CV cũng xuất hiện các pic đặc trưng của các chất DDMU (-1,28; -1,60; -1,82V), PVB (-1,61; -1,82), DPE (-1,78V).



Hình 1.11. Quá trình khử điện hóa các dẫn xuất DDT [79].

Các điện thế này tương ứng với quá trình khử clo trong liên kết C – Cl [79]. Các liên kết C – Cl được tách ra dễ dàng hơn trong dung môi DMF cũng như trong DMSO và CH₃CN. Điện thế cho quá trình tách clo trong liên kết C-Cl vòng thơm nằm trong khoảng từ điện thế -1,62V [100]. Sản phẩm cuối cùng của quá trình được xác định là EBB cho quá trình khử hóa DDT [80]. Các kết quả tương tự cũng được tổng hợp tương tự trong kết quả của các nhóm nghiên cứu [81-88].

Nhận xét: Mỗi phương pháp phân hủy DDT có những ưu việt cũng như hạn chế. Khi sử dụng phương pháp hóa học với công nghệ khử nano cho thấy hiệu quả phân hủy tốt. Tuy nhiên, phương pháp hóa học khó kiểm soát được diễn biến của phản ứng, kim loại khử là sắt có khả năng khử mạnh vì vậy gặp nhiều khó khăn trong quá trình bảo quản và xử lý trước phản ứng. Phương pháp điện hóa có tính lựa chọn các phản ứng xảy ra với các điện thế khử tương ứng, tiến hành thí nghiệm có tính lặp lại. Tuy nhiên, phương pháp điện hóa đòi hỏi thiết bị điện hóa phức tạp, đắt tiền và hóa chất, dụng cụ có độ sạch cao.

Kết luận tổng quan

Việc nghiên cứu các phản ứng chuyển hóa các hợp chất hữu cơ bằng kim loại có tính thời sự, có ý nghĩa khoa học và thực tiễn. Hiện nay có nhiều nghiên cứu về quá trình xử lý, chuyển hóa các chất hữu cơ độc hại, khó phân hủy, trong đó có DDT bằng phương pháp điện hóa, quang hóa, các phương pháp xử lý hóa học thông thường và phương pháp oxi hóa nâng cao. Trong các phương pháp đó, oxi hóa sử dụng O_3 , UV/chất oxi hóa, Fenton kết hợp với kim loại (sắt, kẽm... hóa trị không) thể hiện tính ưu việt hơn. Nghiên cứu sử dụng kim loại hóa trị không để chuyển hóa các hợp chất hữu cơ clo hay nitro thành các hợp chất ít độc hơn và tiến tới loại bỏ hoàn toàn chúng hiện đang được quan tâm. Tuy nhiên, đa số các nghiên cứu sử dụng kim loại kết hợp với chất oxi hóa để khoáng hóa các hợp chất hữu cơ còn bị hạn chế cả về mặt lý thuyết và áp dụng thực tế. Hơn nữa, các nghiên cứu chưa chỉ ra được các sản phẩm trung gian của quá trình chuyển hóa.

Những vấn đề chưa được quan tâm nghiên cứu hoặc chưa được làm rõ này sẽ được giải quyết trong luận án:

1. Nghiên cứu khử điện hóa DDT bằng phương pháp CV và thế tĩnh.
2. Nghiên cứu động học phân hủy DDT trong dung dịch bằng bột sắt kim loại.
3. Phân hủy DDT tách từ đất ô nhiễm hóa chất BVTV bằng bột sắt kim loại.

CHƯƠNG 2. THỰC NGHIỆM

2.1. HÓA CHẤT VÀ THIẾT BỊ

2.1.1. Hóa chất

- 4, 4 - DDT Pestanal 98%, dạng bột, màu trắng của hãng Sigma.
- Bột sắt kim loại (kích thước 10 - 35 μ m, diện tích bề mặt 0,152 m²/g, thành phần: Fe > 97,7%, C < 0,03%, S < 0,01%, Mn < 0,003%, O < 2,3%) là bột sắt nguyên liệu (viện Kỹ thuật nhiệt đới).
- C₆H₁₂ 95%, hãng Sigma.
- CH₂Cl₂ 99,8%, hãng Sigma.
- H₂O₂ 30% hãng Merck, Đức.
- H₂SO₄ 98%, d = 1,84 g/cm³, Trung Quốc.
- Na₂SO₄ 98%, Trung Quốc.
- C₂H₅OH 99,7%, Trung Quốc.
- 100 mL dung dịch chứa DDT tổng (gồm DDT, DDD, DDE), được tách từ đất ô nhiễm hóa chất BVTV tại Hòn Trơ, Diễn Châu, Nghệ An, có hàm lượng DDT tổng là 401,8 mg/L (gồm DDT 189,3 mg/L, DDD 126,2 mg/L và DDE 86,3 mg/L).
- CaCl₂ tinh thể 99%, Trung Quốc.
- CH₃COOH 99,8%, Trung Quốc.
- NaHCO₃ tinh thể 99%, Trung Quốc.
- Dung dịch NH₃ 25%, d = 0,91 g/mL, Trung Quốc.

2.1.2. Thiết bị

- Máy đo pH MP 220 (Mỹ), độ chính xác $\pm 0,01$.
- Máy đo độ dẫn HI8733, HANNA, Mỹ. Giới hạn phân tích từ 0,0 μ S/cm đến 199,9 mS/cm, độ chính xác $\pm 1\%$ FS.
- Cân phân tích Precisa XT 220^a (Thụy Sĩ) độ chính xác $\pm 0,01$.

- Máy khuấy cơ hãng KIKA^(R) – WERKE (Đức), hai cánh khuấy kích thước 10x25 mm, gõ nghiêng 30⁰ gắn với trục thẳng đứng. Tốc độ quay 5 – 2000 vòng/phút.
- Thiết bị phân tích hàm lượng DDT và dẫn suất là máy sắc kí khí ghép khối phổ - GCMS, hãng Shimadzu (Nhật Bản) tại Viện Công nghệ môi trường - Viện Hàn lâm KH&CN Việt Nam.
- Thiết bị điện hóa là máy đo Autolab PGSTAT302N với chương trình ghi số liệu NOVA 9.1 cài sẵn trong máy (Trường Đại học Sư phạm Hà Nội 2), hình 2.1.

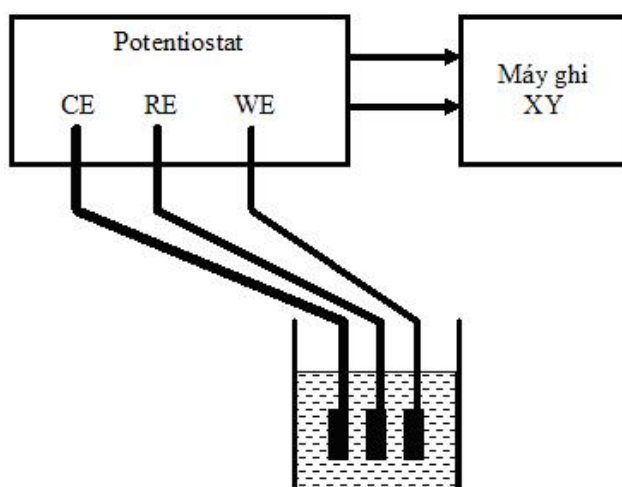


Hình 2.1. Hệ đo điện hóa Autolab PGSTAT302N.

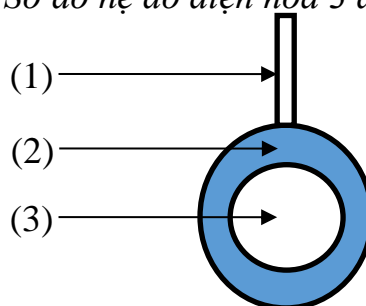
Hình 2.2 giới thiệu sơ đồ hệ đo điện hóa với bình ba điện cực: điện cực làm việc (WE), điện cực đối (CE) và điện cực so sánh (RE).

- Điện cực so sánh (RE) là điện cực bạc Ag/AgCl.
- Điện cực đối (CE) là Pt.
- Điện cực làm việc (WE) (hình 2.3) là thép không gỉ 316L, được cắt thành những hình miếng hình trụ tròn với mẫu phân tích điện hoá diện tích 0,2 cm². Điện cực được làm sạch, đánh bóng bằng nhiều loại giấy nhám sao cho bề mặt điện cực có độ phẳng và độ bóng cao. Sau đó được rửa sạch bằng nước thường, cồn và bằng nước cất 3 lần. Khi rửa sạch điện cực phải có độ thấm ướt đều trên bề mặt, sau đó dùng giấy lọc thấm khô.

Điện cực được bọc một lớp nhựa epoxy chỉ để lại điện tích tiếp xúc với môi trường.



Hình 2.2. Sơ đồ hệ đo điện hóa 3 điện cực.



- (1) Phần kết nối với WE của máy tính
- (2) Lớp epoxy cách điện
- (3) Điện tích làm việc

Hình 2.3. Sơ đồ điện cực làm việc.

2.2. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.2.1. Phương pháp điện hóa

2.2.1.1. Phương pháp phân cực vòng CV

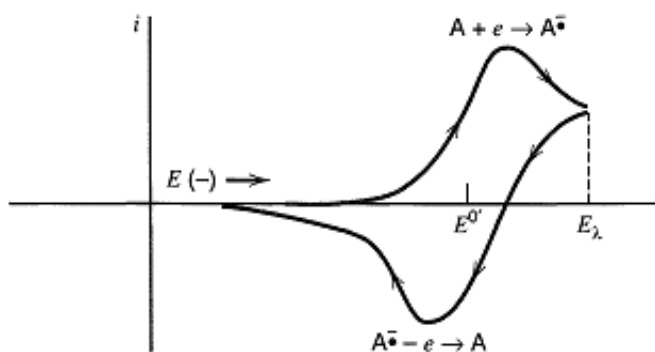
Phương pháp phân cực vòng tuần hoàn đa chu kỳ (cyclic voltammetry CV) được áp dụng nghiên cứu khử DDT và được sử dụng để xác định điện thế và dòng khử của DDT.

Trong phương pháp CV, điện thế được quét tuyến tính theo thời gian $t(s)$ với vận tốc quét là v (mV/s) từ điện thế ban đầu E_{start} đến điện thế kết thúc E_{end} và ngược lại:

$$E = E_{\text{start}} + vt \text{ với } t \leq t_{1/2} \quad (2.1)$$

$$E = (E_{\text{start}} + vt) - v(t - t_{1/2}) \text{ với } t \geq t_{1/2} \quad (2.2)$$

Biến thiên giảm dần của điện thế E (nhánh catôt) và tăng dần (nhánh anôt) trong phương pháp CV. Đồ thị I – E thu được có dạng như hình 2.4 với phản ứng oxi hóa trên nhánh anôt và phản ứng khử trên nhánh catôt.



Hình 2.4. Quan hệ dòng – thế trên phổ CV.

Dòng khử (dòng oxi hóa) tại điện thế phản ứng trên phổ CV được xác định theo công thức 2.5.

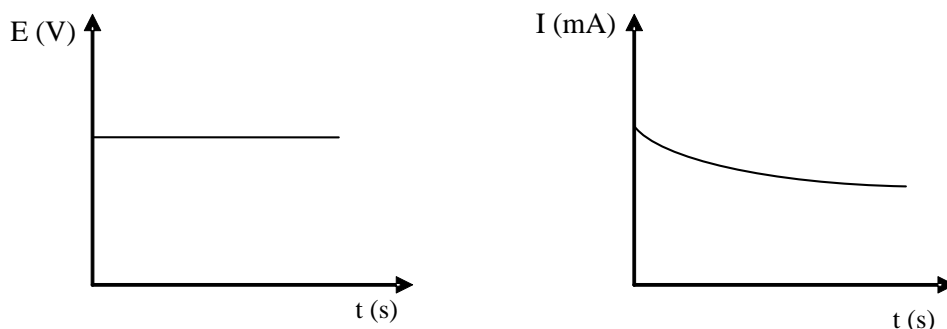
$$J = k.C_o.v^{1/2} \quad (2.5)$$

Trong đó C_o là nồng độ chất phản ứng trong dung dịch, v là tốc độ quét, k là hằng số. Như vậy, dòng khử (oxi hóa) tại điện thế phản ứng trên đường CV phụ thuộc tuyến tính vào $v^{1/2}$ và C_o .

Các thông số nhiệt động điện thế (E gồm điện thế phản ứng E_{pu} , điện thế điểm giữa đường cong điện hóa của phản ứng $E_{1/2}$, điện thế xuất hiện dòng tới hạn E_{gh}) và các giá trị điện thế của phản ứng khử DDT trên đường phân cực CV được xác định bằng phương pháp vi phân.

2.2.1.2. Phương pháp thế tĩnh

Phương pháp phân cực thế tĩnh là phương pháp sử dụng một điện thế không đổi áp lên điện cực làm việc, rồi đo dòng phản hồi theo thời gian [44], đồ thị điện thế phân cực tĩnh E và dòng phản hồi i theo t (E - t, i - t) được giới thiệu trong hình 2.5.



Hình 2.5. Quan hệ $E-t$ và $I-t$ trong phương pháp thế tĩnh.

Trong phương pháp này trước tiên phải chọn được điện thế phân cực E phù hợp. Trong luận án này các điện thế phân cực E được xác định bằng thực nghiệm từ đường cong phân cực CV.

2.2.2. Phương pháp phân tích DDT

Để phân tích hàm lượng DDT và dẫn xuất trong mẫu phân tích, chúng tôi tiến hành phân tích bằng thiết bị GC kết nối khối phổ MS (gọi tắt là GC/MS) tại viện Công nghệ Môi trường – Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

2.2.2.1. Nguyên tắc của phương pháp [95, 102]

Sắc ký khí ghép 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 đặc hiệu cao và được sử dụng trong các nghiên cứu và phân tích kết hợp. Thiết bị GC/MS được cấu tạo thành 2 phần: phần sắc ký khí (GC) dùng để phân tích hỗn hợp các chất và tìm ra chất cần phân tích, phần khối phổ (MS) mô tả các hợp phần riêng lẻ bằng cách mô tả số khối. Bằng sự kết hợp 2 kỹ thuật này, các nhà hoá học có thể đánh giá, phân tích định tính và định lượng và có cách giải quyết đối với một số hóa chất. Ngày nay, người ta ứng dụng kỹ thuật GC/MS rất nhiều và sử dụng rộng rãi trong các ngành như y học, môi trường, nông sản, kiểm nghiệm thực phẩm...

Sắc ký khí ghép khối phổ (GC/MS) có thể phân tích các hỗn hợp hóa chất phức tạp trong không khí, trong nước,... Nếu trong mẫu có một chất lạ

xuất hiện, khối phổ có thể nhận dạng cấu trúc hóa học độc nhất của nó (giống như việc lấy dấu vân tay). Cấu trúc của chất này sau đó được so sánh với một thư viện cấu trúc các chất đã biết. Nếu không tìm ra được chất tương ứng trong thư viện thì nhà nghiên cứu, có thể dựa trên cấu trúc mới tìm được để phát triển các ý tưởng về cấu trúc hóa học. Nói cách khác, nhà nghiên cứu thu được 1 dữ liệu mới và có thể đóng góp vào thư viện cấu trúc nói trên, sau khi tiến hành thêm các biện pháp để xác định chính xác loại hợp chất mới này.

Trong quy trình này, thuốc trừ sâu được chiết bằng dung môi hỗn hợp dietyl ete/hexan hoặc metylen clorua/hexan. Phần chiết được cô đặc bằng cách bay hơi và nếu cần, được làm sạch bằng sắc ký cột. Sau đó từng loại thuốc trừ sâu được xác định bằng sắc ký khí.



Hình 2.6. Hệ thống máy phân tích sắc ký ghép khối phổ GC/MS.

Các cấu tử lần lượt đi vào detector, tại đó chúng tạo nên tín hiệu điện, tín hiệu được chuyển sang bộ ghi, các tín hiệu ứng với mỗi cấu tử gọi là pic. Thời gian lưu của pic là đại lượng đặc trưng cho thuốc trừ sâu cần tách, còn chiều cao pic/diện tích pic là thước đo định lượng tỷ lệ với nồng độ của chúng.

Các biến số có thể được điều chỉnh để đạt được các dữ liệu có độ chính xác cao. Ví dụ, hệ thống detector có thể được lựa chọn trên cơ sở đặc trưng và độ nhạy cần thiết. Detector được sử dụng trong phương pháp này là detector bẫy electron và rất nhạy với các hợp chất chứa clo.

Khi GC kết hợp với MS, nó sẽ trở thành 1 máy phân tích đa năng, các nhà nghiên cứu hóa học có thể hòa tan hỗn hợp các hợp chất hữu cơ, tách chiết và bơm vào máy để nhận dạng chúng, hơn nữa các nhà nghiên cứu cũng xác định nồng độ của mỗi thành phần hóa chất.

2.2.2.2. Cách xử lý mẫu nước

Các mẫu được đựng trong chai tối màu để tránh ánh sáng và được bảo quản lạnh, lưu trữ ở 4°C cho đến khi chiết. Kỹ thuật chiết mẫu nước được tiến hành như sau:

Cho vào phễu chiết 2000 mL gồm 20 mL mẫu phân tích và 1000 mL hexan. Bình đựng mẫu phân tích được tráng bằng 60 mL CH_2Cl_2 15% trong hexan. Dung dịch sau tráng rửa được rót vào phễu chiết, lắc mạnh trong 5 phút. Tiến hành chiết 3 lần, sau đó loại bỏ nước bằng 5 g Na_2SO_4 , cất chân không cho đến khi còn 3-5 mL, cô bằng N_2 đến 1 mL.

Trong khuôn khổ của luận án này, chúng tôi sử dụng phương pháp phân tích sắc ký khí ghép khối phổ (GC/MS) phân tích định lượng nồng độ của DDT và dẫn xuất. Phổ đồ GC/MS của các kết quả phân tích được trình bày trong phần phụ lục của luận án.

2.2.3. Phương pháp xử lý số liệu

Kết quả nghiên cứu được xử lý bằng phương pháp bình phương tối thiểu, với hệ số tương quan R và hệ số xác định R^2 cho biết quan hệ tuyến tính của các biến số trong đồ thị. Phương pháp này được sử dụng trong mục 3.1.4.2; 3.3.1, 3.3.2 và 3.3.3, chương 3 của luận án.

2.3. CÁC BƯỚC TIẾN HÀNH

2.3.1. Chuẩn bị các dung dịch nghiên cứu

Các dung dịch điện hóa có thành phần và ký hiệu mẫu được giới thiệu trên bảng 2.1, DDT hãng Sigma được sử dụng để pha chế các dung dịch.

Bảng 2.1. Thành phần và ký hiệu mẫu nghiên cứu.

TT	Thành phần	Ký hiệu
1	C ₂ H ₅ OH + DDT 2,82 mM (1000 ppm)	A0
2	C ₂ H ₅ OH	M00
3	C ₂ H ₅ OH + H ₂ O 0,1M	M0-01
4	C ₂ H ₅ OH + H ₂ O 0,3M	M0-03
5	C ₂ H ₅ OH + H ₂ O 0,5M	M0-05
6	C ₂ H ₅ OH + CaCl ₂ 0,05M	M0
7	C ₂ H ₅ OH + CaCl ₂ 0,05M + DDT 0,005mM	M1
8	C ₂ H ₅ OH + CaCl ₂ 0,05M + DDT 0,0075mM	M2
9	C ₂ H ₅ OH + CaCl ₂ 0,05M + DDT 0,01mM	M3
10	C ₂ H ₅ OH + CaCl ₂ 0,05M + DDT 0,015mM	M4
11	C ₂ H ₅ OH + CaCl ₂ 0,05M + DDT 0,03mM	M5
12	C ₂ H ₅ OH + CaCl ₂ 0,05M + DDT 0,05mM	M6
13	H ₂ SO ₄ 0,05M (pH = 1)	P0
14	C ₂ H ₅ OH + DDT 0,282mM (100 ppm) + H ₂ SO ₄ 0, 0005 M (pH = 3)	P1
15	C ₂ H ₅ OH + DDT 0,282mM (100 ppm) + H ₂ SO ₄ 0, 00005 M (pH = 4)	P2
16	C ₂ H ₅ OH + DDT 0,282mM (100 ppm) + H ₂ SO ₄ 0, 000005 M (pH = 5)	P3

❖ Pha chế các dung dịch nghiên cứu:

Bước 1: Pha chế 100 mL các dung dịch nền:

Dung dịch chuẩn A0: Cân chính xác 100 g DDT (hãng Sigma) cho vào bình định mức 100 mL có chứa sẵn 20 mL C₂H₅OH, lắc đều cho DDT tan hết, dùng C₂H₅OH định mức đến 100 mL.

Pha chế dung dịch P0: cho từ từ 0,54 mL H₂SO₄ 98% (d = 1,84 g/cm³) cho vào bình định mức 100 mL chứa sẵn 50 mL H₂O, lắc nhẹ, để nguội, rồi định mức 100 mL bằng nước cất.

Bước 2: Pha chế 100 mL các dung dịch nghiên cứu:

Dung dịch M00: là C₂H₅OH 99%.

Dung dịch M0-01, M0-02, M0-03: lấy chính xác 1,8; 5,4; 9,0 mL H₂O (d = 1g/cm³) lần lượt vào 3 bình định mức 100 mL, dùng C₂H₅OH định mức 100 mL các bình định mức trên.

Dung dịch M0: cân chính xác 0,555g CaCl₂ cho vào bình định mức 100 mL chứa sẵn 40 mL C₂H₅OH, lắc đều cho đến khi CaCl₂ tan hết, định mức 100 mL bằng C₂H₅OH.

Dung dịch M1, M2, M3, M4, M5, M6: Cho vào mỗi bình định mức 100 mL chứa sẵn 0,555g CaCl₂ và 40 mL C₂H₅OH, lắc đều cho đến khi tan hết CaCl₂. Thêm tiếp vào mỗi bình lần lượt 1,8; 2,7; 3,6; 5,4; 10,6 và 18 mL dung dịch A0, lắc đều và định mức 100mL bằng C₂H₅OH.

Dung dịch P1, P2, P3: Cho lần lượt 1; 0,1; 0,01 mL dung dịch P0 vào 3 bình định mức chứa sẵn 40 mL C₂H₅OH, lắc nhẹ. Cho tiếp 10 mL dung dịch A0 vào mỗi bình, lắc nhẹ. Định mức 100 mL bằng C₂H₅OH.

Các dung dịch được sục khí nitơ trong 45 để đuổi hết oxi trong dung dịch.

❖ Chuẩn bị bột sắt kim loại

Bột sắt kim loại được xử lý làm sạch bề mặt bằng cách cho vào ngâm trong axit CH₃COOH loãng 10% và siêu âm trong thời gian 30 phút để loại bỏ lớp oxit và các chất bẩn khác sau đó lấy ra và rửa sạch bằng dung dịch đệm natri bicacbonat 5 lần để tránh quá trình tạo lớp oxit trở lại.

2.3.2. Nghiên cứu quá trình khử điện hóa DDT bằng phương pháp CV

Tiến hành nghiên cứu quá trình khử DDT bằng phương pháp CV theo các bước như sau:

Bước 1: Kết nối 3 điện cực (WE, CE, RE) của máy AUTOLAB (đã kết nối với máy tính) vào cốc đựng 10 mL dung dịch đã chuẩn bị (gồm các dung dịch từ M00 đến M5, bảng 2.1).

Bước 2: Điều chỉnh các thông số về khoảng quét thế, tốc độ quét thế (10mV/s), bước nhảy thế. Sau đó bắt đầu quét 5 chu kỳ CV. Khi nghiên cứu tương quan dòng động học với tốc độ quét thế thì tốc độ quét được lựa chọn thay đổi là 5; 10 và 15mV/s.

Bước 3: Kết thúc thí nghiệm, lưu kết quả trên máy tính. Sau đó xử lý số liệu thực nghiệm.

2.3.3. Nghiên cứu quá trình khử hóa DDT bằng phương pháp thế tĩnh

Điện thế phân cực thế tĩnh được xác định thực nghiệm, từ đường cong phân cực CV. Chọn điện thế tới hạn (critic) của phản ứng khử chất DDT thành phân làm điện thế phân cực tĩnh phân hủy các chất này, cụ thể là chọn điện thế tới hạn (E_{gh}) làm điện thế phân cực tĩnh E để phân hủy chất có điện thế phản ứng E_{pu} dương hơn, trong luận án các điện thế $E = E_{gh}$ là :

- $E_{gh} = -0,85V$ để phân hủy chất có điện thế phản ứng $> -0,85V$ (một chất);
- $E_{gh} = -1,55V$ để phân hủy chất có điện thế phản ứng trên CV lớn hơn $-1,55V$ (hai chất);
- $E_{gh} = -2,0V$ để phân hủy tất cả ba chất.

Các bước tiến hành:

- Chuẩn bị dung dịch, lấy 10 ml đưa vào bình phản ứng.
- Lắp hệ ba điện cực (WE, CE, RE) vào bình phản ứng.
- Điều chỉnh điện thế phân cực tĩnh, thời gian phân cực, chế độ ghi kết quả trên máy tính phần mềm NOVA 9.0, ví dụ với điện thế phân cực tĩnh $E = -0,85V$:
+ Chọn thời gian phân cực lần 1 là $t = 90$ phút, ghi dòng đáp ứng theo thời gian với 1 giây là một lần đọc – ghi kết quả đo, và thiết lập đồ thị $i - t$. Sau 90 phút kết thúc thí nghiệm.

- + Chọn các thời gian phân cực khác là 120 và 150 phút để làm tiếp hai thí nghiệm tương tự.
- + Phân tích xử lý số liệu thực nghiệm và đánh giá kết quả đo.
- Đối với các điện thế phân cực tĩnh khác cũng làm tương tự.

2.3.4. Nghiên cứu động học phân hủy DDT bằng phương pháp hóa học

Để nghiên cứu phân hủy DDT bằng phương pháp hóa học, sử dụng bột sắt kim loại, tiến hành thí nghiệm theo các bước và thành phần các chất tham gia phản ứng như sau:

Chuẩn bị 5 bình tam giác 100 mL, mỗi bình chứa sẵn 20 mL dung dịch DDT 100 ppm, pH = 3 đã qua sục khí N₂ trong 45 phút để loại bỏ khí oxi. Cân chính xác 0,14 g bột sắt đã được làm sạch (hàm lượng sắt trong dung dịch là 7g/L, diện tích bề mặt 0,152 m²/g) vào mỗi bình ở trên. Lắp đặt máy khuấy, thực hiện phản ứng ở nhiệt độ phòng, tốc độ khuấy 150 vòng/phút. Thời gian phản ứng của từng bình lần lượt là 1h, 2h, 4h, 6h, 8h. Sau thời gian phản ứng ở từng bình kết thúc, cho vào bình phản ứng 0,1mL dung dịch NH₃ 25% để loại bỏ ion Fe²⁺ còn lại trong dung dịch, lọc li tâm và phân tích hàm lượng DDT còn lại trong dung dịch.

Khi tiến hành thí nghiệm khảo sát yếu tố nào thì chỉ thay đổi thông số của yếu tố đó để khảo sát ảnh hưởng của chúng đến tốc độ phản ứng.

Các yếu tố ảnh hưởng được nghiên cứu bao gồm:

- Ảnh hưởng của pH. Các giá trị được khảo sát là pH = 3, 4 và 5.
- Ảnh hưởng của hàm lượng kim loại sắt: Tiến hành thí nghiệm theo các bước như trên với khối lượng sắt trong mỗi bình, mỗi thí nghiệm là: 0,07; 0,14 và 0,21g bột sắt (hàm lượng sắt trong dung dịch tương ứng là 3,5; 7; 10,5 g/L, diện tích tiếp xúc tương ứng là 0,532; 1,064; 1,596 m²/l), dung dịch có pH = 3 để khảo sát ảnh hưởng của diện tích tiếp xúc của kim loại đến tốc độ phản ứng.

- Ảnh hưởng của tốc độ khuấy: Tiến hành thí nghiệm theo các bước như trên với tốc độ khuấy 50; 100; 150 vòng/phút, dung dịch có pH = 3, hàm lượng bột sắt 10,5g/L để khảo sát ảnh hưởng của tốc độ khuấy đến tốc độ phản ứng.

2.3.5. Phân hủy DDT tách từ đất ô nhiễm bằng bột sắt kim loại

2.3.5.1. Mẫu đất và dung môi TH1

Mẫu đất ô nhiễm thuốc BVTV hữu cơ khó phân hủy được lấy ở những vị trí được đánh giá bằng cảm quan và kinh nghiệm là có mức độ ô nhiễm nặng nhất với hàm lượng tồn dư thuốc BVTV cao nhất, khu vực kho lưu giữ tại Hòn Trơ, Diễn Châu, Nghệ An. Trước khi lấy mẫu nghiên cứu để phân tích nồng độ hóa chất thuốc BVTV trong đất, cần được khảo sát hiện trường trước khi lấy mẫu đất. Sau khi khảo sát và định vị hiện trường cần lấy mẫu, tiến hành sử dụng khoan tay và lấy mẫu đại diện tại 8 vị trí, trộn đều. Mẫu đất được bao gói kín trong túi PE, sử dụng ba lớp túi kín khí. Sau đó, cho vào thùng nhựa có nắp đậy kín trước khi vận chuyển. Mẫu được bảo quản kín khí, cách ly an toàn, ở nhiệt độ và áp suất thường. Phương pháp lấy mẫu đất nghiên cứu để xác định dư lượng hóa chất BVTV được lấy suốt tầng đất mặt theo TCVN 5297:1995 - Chất lượng đất - Lấy mẫu - Yêu cầu chung và TCVN 7538-2:2005 - Chất lượng đất - Lấy mẫu - Phần 2: Hướng dẫn kỹ thuật lấy mẫu.

Pha chế dung môi TH1 có thể tích $V = 300$ ml, trong đó có 15% thể tích của dung môi phụ gia TH1 (thành phần chính là ancol mạch thẳng như etanol (C_2H_5OH), butanol (C_4H_9OH), butan-1,3-diol ($HO-C_4H_8-OH$),... với các tỉ lệ thành phần khác nhau và các chất phụ gia hoạt động bề mặt chống đóng cặn, bám bản thân thiện môi trường). Sau đó, để lưu tối thiểu 30 phút cho dung môi TH1 phân tán đều trong dung môi nước.

2.3.5.2. Chuẩn bị dung dịch

Sử dụng kết quả tách DDT từ đất ô nhiễm hóa chất BVTV tại Hòn Trơ, Diễn Châu, Nghệ An đã được công bố trên Tạp Chí Hóa học số 53 (5e3). Mẫu dung dịch chiết được lọc bằng giấy lọc, dung dịch thu được được điều chỉnh

đến pH = 3, hàm lượng DDT tổng trong dung dịch tách là 401,8 mg/L (ppm). Dung dịch này được sử dụng để tiến hành phân hủy DDT tách từ đất ô nhiễm bằng bột sắt kim loại.

2.3.5.3. Cách tiến hành

Tiến hành nghiên cứu phân hủy DDT tách từ đất ô nhiễm được tiến hành theo các bước như sau:

Chuẩn bị 5 bình tam giác 100 mL, mỗi bình chứa sẵn 20 mL dung dịch DDT tách từ đất ô nhiễm đã xử lí, sục khí N₂ trong 45 phút để loại bỏ khí oxi. Cân chính xác 0,21 g bột sắt đã được làm sạch vào mỗi bình ở trên. Lắp đặt máy khuấy, thực hiện phản ứng ở nhiệt độ phòng, tốc độ khuấy 150 vòng/phút. Thời gian phản ứng của từng bình lần lượt là 1h, 2h, 4h, 6h, 8h. Sau thời gian phản ứng ở từng bình kết thúc, cho vào bình phản ứng 0,1mL dung dịch NH₃ 25% để loại bỏ ion Fe²⁺ còn lại trong dung dịch, lọc li tâm và phân tích hàm lượng DDT còn lại trong dung dịch.

CHƯƠNG 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

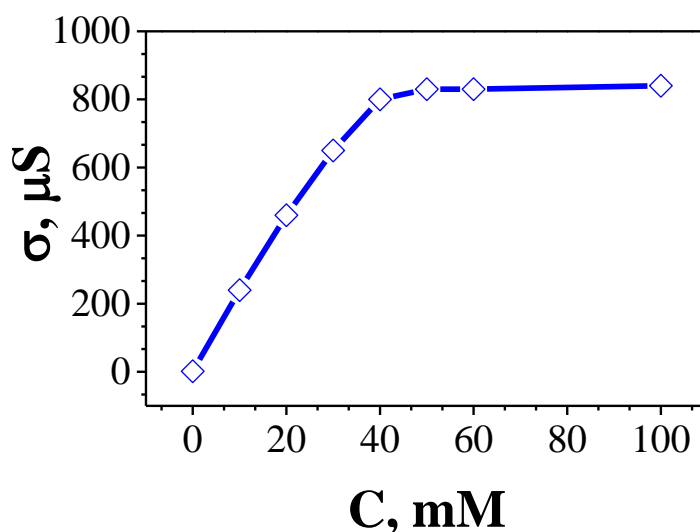
3.1. NGHIÊN CỨU KHỬ ĐIỆN HÓA DDT BẰNG PHƯƠNG PHÁP CV

3.1.1. Xác định phản ứng khử DDT

Đã có nhiều nghiên cứu điện hóa sử dụng vi điện cực như điện cực cacbon, điện cực Ag, điện cực Pt để phân hủy DDT bằng phương pháp điện hóa. Tuy nhiên, các nghiên cứu này được tiến hành trong dung môi độc hại (CH_3CN , $\text{TMABF}_4\dots$) và điện cực khó chế tạo nên khó khăn trong nghiên cứu điện hóa. Với định hướng sử dụng điện cực được chế tạo từ thành phần chủ yếu là sắt và dung môi etanol, chúng tôi tiến hành nghiên cứu điện hóa cho quá trình khử điện hóa dẫn xuất DDT trên điện cực thép không gỉ 316L và dung môi etanol với chất điện li CaCl_2 . Kết quả đo độ dẫn điện của dung dịch với nồng độ của CaCl_2 khác nhau được giới thiệu trong bảng 3.1 và sự phụ thuộc của độ dẫn điện vào nồng độ của chất điện li được giới thiệu trên hình 3.1. Khi không có chất điện li CaCl_2 trong dung dịch, độ dẫn điện σ là rất nhỏ, trong khi đó, sự có mặt của CaCl_2 trong dung dịch nghiên cứu làm độ dẫn điện của dung dịch tăng mạnh. Nồng độ CaCl_2 càng tăng thì độ dẫn điện của dung dịch tăng.

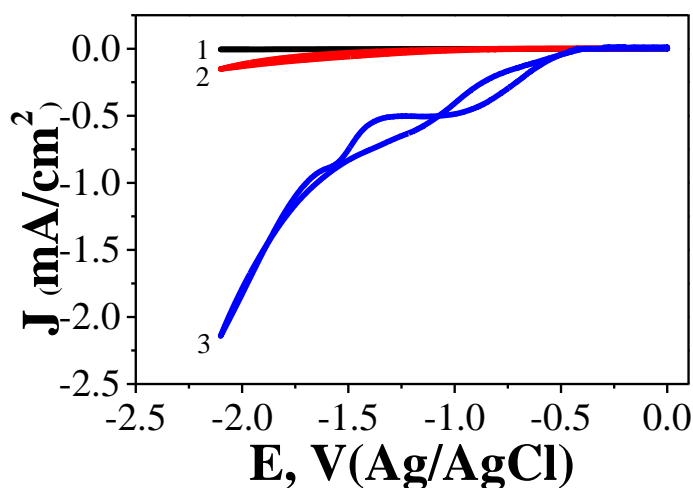
Bảng 3.1. Độ dẫn điện của dung dịch CaCl_2 trong $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.

Nồng độ CaCl_2 (M)	Độ dẫn điện σ ($\mu\text{S}/\text{cm}$)
0	1,5
0,01	240
0,02	460
0,03	650
0,04	800
0,05	830
0,06	835
0,1	840



Hình 3.1. Sự phụ thuộc của độ dẫn điện dung dịch vào nồng độ của CaCl_2 .

Khi nồng độ CaCl_2 tăng đến 0,05M thì độ dẫn điện của dung dịch biến đổi chậm và không đáng kể. Kết quả này cho thấy, dung dịch $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ với chất điện li CaCl_2 có độ dẫn điện tốt, nồng độ chất điện li CaCl_2 được lựa chọn nghiên cứu là 0,05M. Để nghiên cứu khử DDT bằng phân cực điện hóa, tiến hành quét 5 chu kỳ CV đối với 10 mL mỗi dung dịch M00, M0, M1. Phổ CV đo được của các mẫu M00, M0 và M1, chu kỳ 1, được giới thiệu trong hình 3.1.

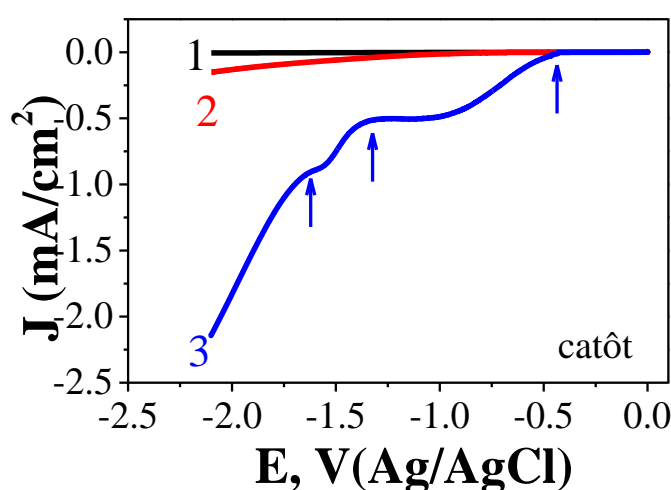


Hình 3.2. Phổ CV các dung dịch: 1 – M00, 2 – M0, 3 – M1. Tốc độ quét 10 mV/s , khoảng quét $-2,1 \div 0,0\text{V}$.

Mẫu M00 với hệ dung môi chỉ có etanol 99,7% có dòng CV rất thấp, ngay cả khi phân cực đến -2,1V (đường 1 trong hình 3.2). Đưa thêm CaCl_2 0,05M

(mẫu M0) vào mặc dù làm độ dẫn điện tăng lên nhưng dòng CV vẫn thấp ở mức micro amper (đường 2). Tuy nhiên chỉ với nồng độ 0,005mM DDT (mẫu M1) đã làm dòng CV, đường catôt và đường anôt, đều tăng đột biến (đường số 3). Đồng thời xuất hiện các dòng phản ứng ở cả nhánh catôt và anôt. Kết quả này cho thấy, đã có những phản ứng điện hóa khử DDT xảy ra trên bề mặt điện cực thép không gỉ 316L.

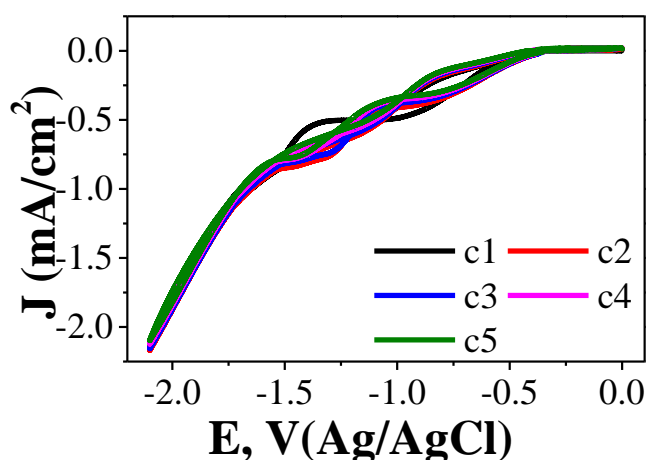
Tách riêng nhánh catôt của các đường CV từ hình 3.2 cho thấy rõ tác động của chất phản ứng DDT trong hệ dung môi nghiên cứu (hình 3.3).



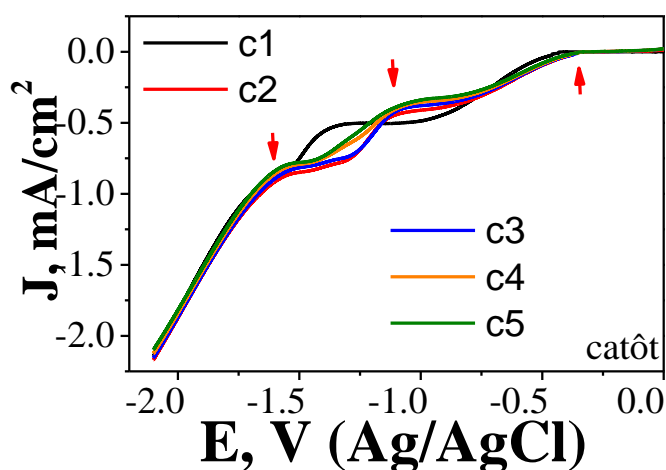
Hình 3.3. Đường catôt phổ CV các dung dịch 1 – M00, 2 – M0, 3 – M1. Tốc độ quét 10 mV/s, khoảng quét -2,1 ÷ 0,0V.

Quá trình catôt ứng với phản ứng khử DDT (đường số 3); ở đây xuất hiện ba phản ứng điện hóa với ba điện thế bắt đầu phản ứng (ba điểm đánh dấu trên đường 3) có giá trị, theo thứ tự tương ứng là -0,46V, -1,32V và -1,58V; các điện thế phản ứng khử này được kí hiệu lần lượt là E_{k1} , E_{k2} và E_{k3} . Có hai giá trị dòng tới hạn xác định được ký hiệu J_{k1th} ứng với phản ứng 1 và J_{k2th} ứng với phản ứng 2. Lưu ý là các đường catôt mẫu M00 (của dung dịch etanol (1)) và mẫu M0 ($CaCl_2$ trong etanol (2)) không xuất hiện phản ứng điện hóa như đường 3 mẫu 1. Nghiên cứu sự biến đổi của quá trình điện hóa với các chu kỳ quét khác nhau được thể hiện ở hình 3.4. Sự biến đổi dòng catôt (hình 3.5) và anôt (hình 3.6) theo số chu kỳ quét cho thấy, từ chu kỳ 1 đến chu kỳ 5 đều xuất

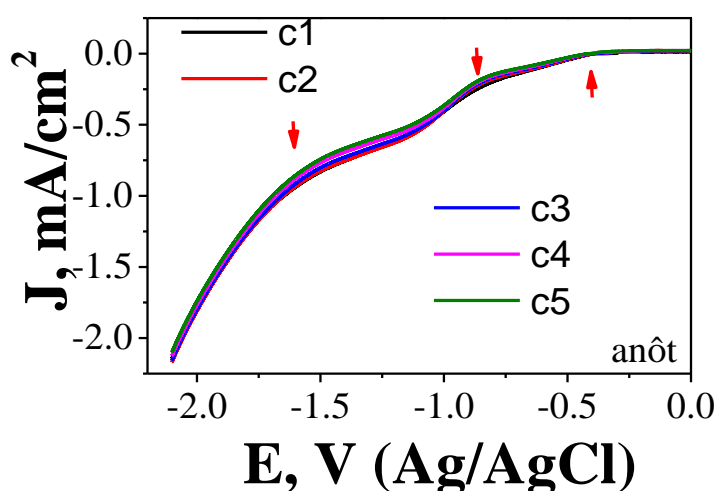
hiện 3 phản ứng điện hóa. Tuy nhiên, tại chu kỳ 1 sự biến đổi dòng và điện thế phản ứng có sự khác biệt so với các chu kỳ còn lại. Điều này được giải thích là do khi quét với chu kỳ đầu tiên, phản ứng xảy ra trên bề mặt điện cực diễn ra có sự tham gia rõ rệt của phần DDT hấp phụ mà các phản ứng xảy ra trên đường phân cực sau này, trên các nhánh catốt chu kỳ sau không có được. Minh chứng là duy nhất nhánh catốt chu kỳ c1 có dòng khử lớn, còn các chu kỳ sau c2-c5 độ lặp lại cao, đặc biệt nhánh anốt có độ lặp lại cao ngay từ chu kỳ 1, nhánh anốt a1 đến a5 đều đồng dạng và có biến thiên dòng như nhau (hình 3.5 và 3.6).



Hình 3.4. Phổ CV chu kì 1 đến 5 của DDT. Tốc độ quét 10 mV/s, khoảng quét $-2,1 \div 0,0V$.



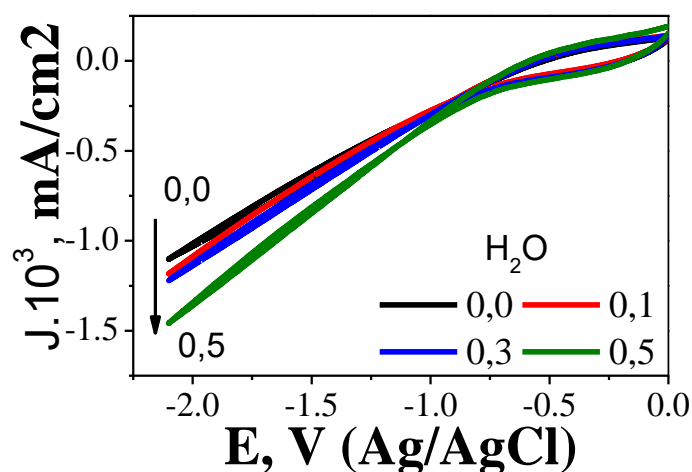
Hình 3.5. Đường catốt chu kì 1 đến 5 phổ CV của DDT. Tốc độ quét 10 mV/s, khoảng quét $-2,1 \div 0,0V$.



Hình 3.6. Đường anôt chu kì 1 đến 5 phổ CV của DDT. Tốc độ quét 10 mV/s, khoảng quét -2,1 ÷ 0,0V.

3.1.2. Vai trò của nước với hệ dung môi etanol

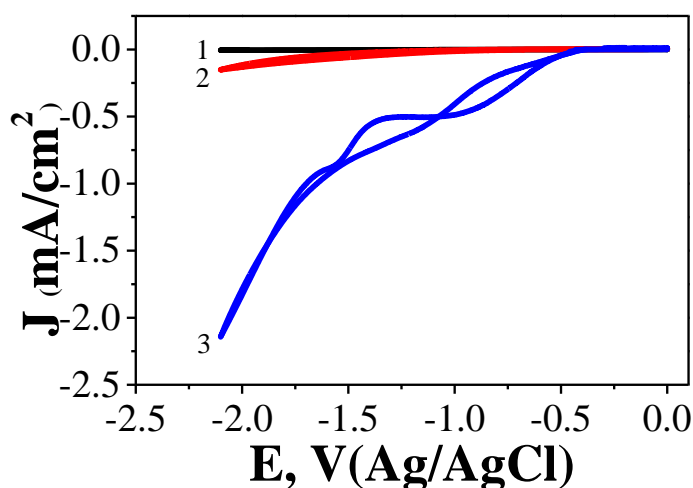
Để nghiên cứu vai trò của nước đến hệ dung môi etanol, tiến hành quét 5 chu kì CV đối với 10 mL mỗi dung dịch M0-01, M0-03, M0-05. Phổ CV của các mẫu được thể hiện trong hình 3.7.



Hình 3.7. Phổ CV đo trong dung dịch C_2H_5OH và $C_2H_5OH + xH_2O$ chu kì 1. Tốc độ quét 10 mV/s, khoảng quét -2,1 ÷ 0,0V.

Mật độ dòng CV của M00 có và không có nước đều rất nhỏ cỡ μA ở phân cực lớn nhất -2,1V. Khi tăng nồng độ của nước thì mật độ dòng catôt tại đầu mút này tăng từ 1 μA ($C_{H_2O} = 0M$) lên 1,5 μA ($C_{H_2O} = 0,5M$). Kết quả

này cho thấy, nước có ảnh hưởng tới phổ CV của dung môi etanol, mặc dù rất nhỏ cỡ $10^{-6}A/cm^2$. Nguyên nhân chủ yếu do nước có phân cực phân tử cao hơn etanol nên làm tăng độ dẫn. Tuy nhiên, không xuất hiện thêm các pic anốt và catốt khi thay đổi nồng độ nước trong dung dịch, điều này cho thấy, nước không tham gia vào quá trình điện phân khi quét CV với dung môi etanol. Tuy nhiên sự có mặt của DDT đã làm xuất hiện dòng phản ứng (hình 3.8).



Hình 3.8. Phổ CV đo trong dung dịch C_2H_5OH và $C_2H_5OH + 0,5H_2O$ và DDT chu kì 1. Tốc độ quét 10 mV/s, khoảng quét $-2,1 \div 0,0V$.

Nhận xét: Kết quả nghiên cứu phổ CV cho quá trình chuyển hóa điện hóa DDT chỉ ra rằng, hệ dung môi etanol với $CaCl_2$ thuận lợi cho quá trình điện hóa của DDT với sự xuất hiện của 3 phản ứng điện hóa tại các điện thế phản ứng là $-0,46V$, $-1,32V$ và $-1,58V$. Trên cơ sở đó có thể xây dựng hệ điện hóa phân hủy DDT với các nồng độ khác nhau phù hợp với phản ứng điện hóa này.

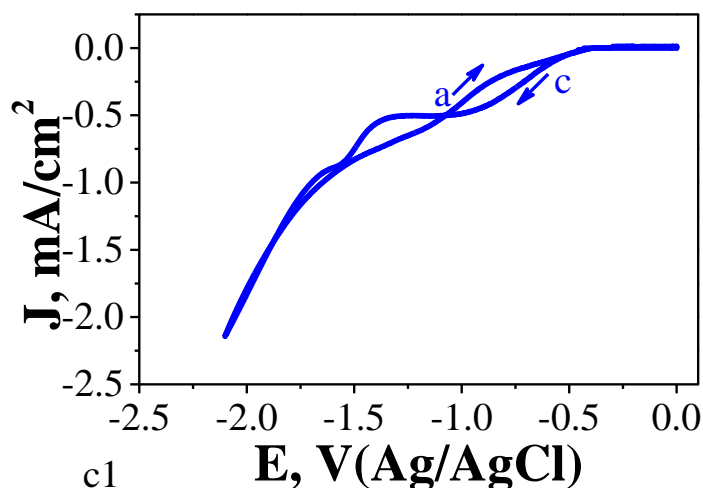
3.1.3. Xác định thế và dòng của phản ứng khử DDT

3.1.3.1. Định vị phản ứng khử DDT

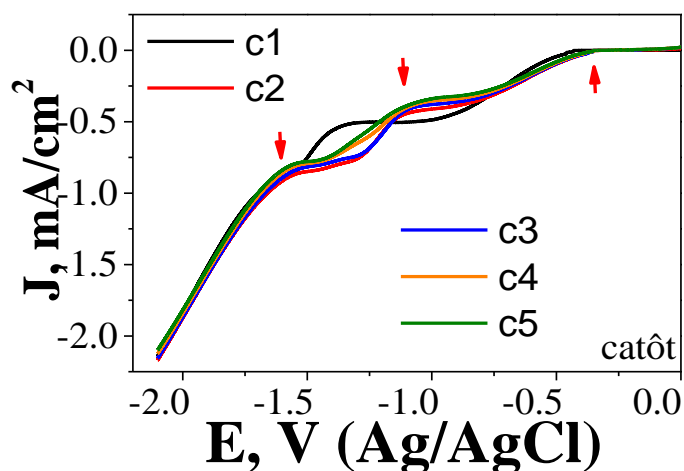
Phổ phân cực CV khảo sát phản ứng khử dẫn xuất DDT, giữa các mẫu có (M1) và không có DDT (M0) đã được đánh giá trong mục 3.1. Kết quả đo phổ CV của mẫu M1, chu kì c1, được giới thiệu trong hình 3.9.

Để nghiên cứu cụ thể các thông số điện hóa trên các nhánh catốt ứng với quá trình khử điện hóa DDT, nhánh catốt trong từng chu kì CV được tách riêng,

hình 3.10. Có thể dễ dàng phân biệt 3 phản ứng khử các dẫn xuất DDT. Phân tích dạng đường cong phân cực catôt đối với mỗi phản ứng đều có thể nhận biết điểm bắt đầu, vùng động học và vùng dòng tới hạn.



Hình 3.9. Phân cực CV chu kì 1, mẫu M1. Tốc độ quét 10 mV/s, khoảng quét -2,1 ÷ 0,0V.



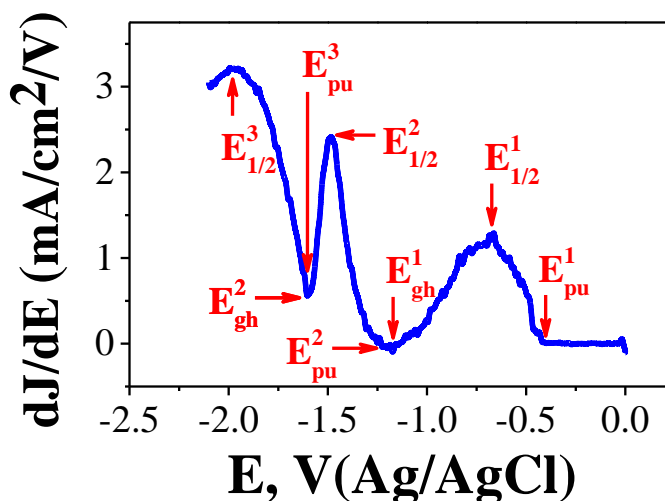
Hình 3.10. Đường catôt phổ CV chu kì 1 đến 5, mẫu M1. Tốc độ quét 10 mV/s, khoảng quét -2,1 ÷ 0,0V.

Tuy nhiên dạng đường cong catôt chu kì 1 khác với 4 chu kì sau. Chu kì 2 đến 5 có dạng đường tương tự như nhau, điều này chứng tỏ quá trình điện hóa đã ổn định. Đọc trực tiếp giá trị thế phản ứng trên đường cong catôt gặp nhiều khó khăn, độ chính xác phụ thuộc độ nhạy, dải giá trị và cả nồng độ chất

phản ứng. Để xác định chính xác các giá trị thế phản ứng này cần lấy vi phân đường phân cực.

Vi phân nhánh catôt

Kết quả xác định vi phân nhánh catôt (dJ/dE) được giới thiệu trong hình 3.11.



Hình 3.11. Vi phân dJ/dE đường catôt chu kì 1.

Trên đường vi phân này dễ dàng xác định chính xác ba thế đặc trưng cho mỗi phản ứng: E_{pu} , thế bán sóng $E_{1/2}$ và thế xuất hiện dòng tới hạn E_{gh} , hình 3.11. Lưu ý là E_{gh} của phản ứng trước ở đây lại chính là E_{pu} của phản ứng sau:

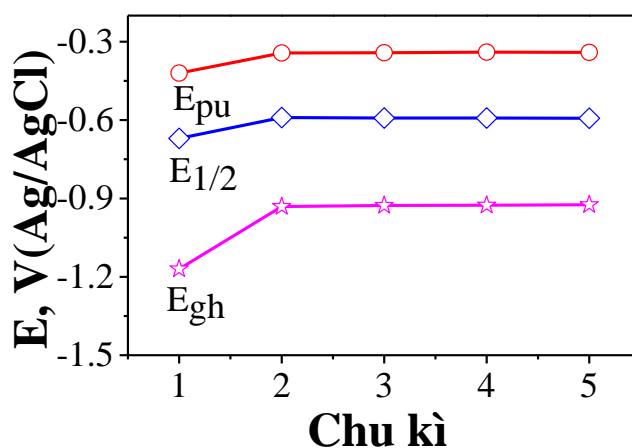
$$E_{gh}^1 = E_{pu}^2; E_{gh}^2 = E_{pu}^3$$

Tương ứng với thế, chính tại điểm xác định dòng giới hạn J_{gh} của phản ứng trước xác định được dòng phản ứng của phản ứng ngay sau đó là J_{pu} , lưu ý là dòng phản ứng tại E_{pu} của mỗi phản ứng đều có giá trị qui về bằng 0: $J_{pu} = 0$. Với các chu kì tiếp của phân cực CV, việc xác định các vị trí đặc trưng của các phản ứng khử dẫn xuất DDT được thực hiện bằng vi phân tương tự như trên.

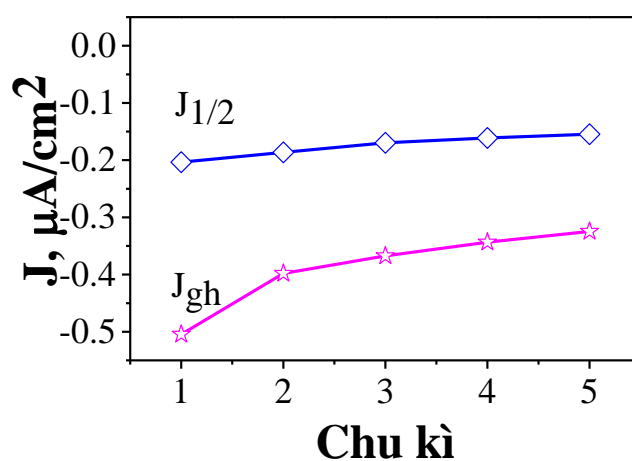
Theo Caitlyn M. McGuire [79] thì điện thế phản ứng khử điện hóa của DDT là -0,56V, DDD là -1,17V; Các giá trị điện thế thực nghiệm này tuy không có sự trùng lặp do điều kiện phản ứng khác nhau, nhưng theo thứ tự năng lượng sắp xếp cho thấy phản ứng 1 tương ứng với khử phân hủy DDT, phản ứng 2 tương ứng với khử phân hủy DDD.

3.1.3.2. Xác định thế và dòng phản ứng 1

Kết quả xác định thế phản ứng E_{pu} , thế điểm tới hạn E_{gh} , thế bán sóng $E_{1/2}$ tại các chu kỳ khác nhau của phản ứng 1 được giới thiệu trong hình 3.12. Với chu kỳ c1 các giá trị thế đặc trưng đều âm hơn so với chu kỳ sau c2 – c5. Từ chu kỳ 2 các giá trị điện thế (E_{pu} là $-0,46V$, E_{gh} là $-0,85V$) ổn định và lặp lại theo chu kỳ quét. Tương tự, tại các điểm thế đặc trưng xác định được dòng tới hạn đặc trưng ($J_{gh} = -0,505 \text{ mA/cm}^2$), hình 3.13.



Hình 3.12. Biến thiên các giá trị thế đặc trưng phản ứng 1 nhánh catôt theo số chu kỳ quét.



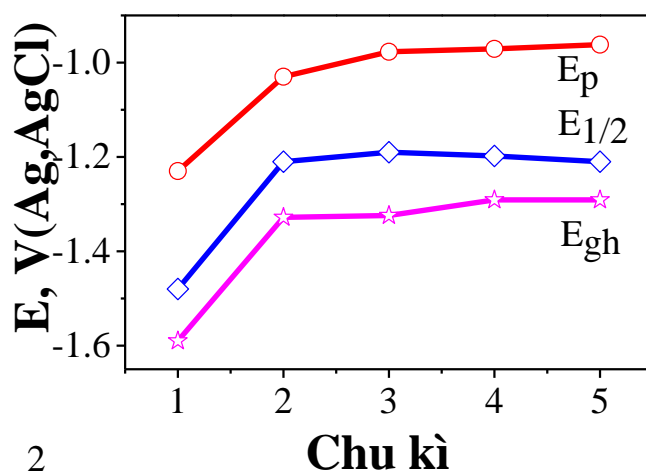
Hình 3.13. Biến thiên các giá trị dòng đặc trưng phản ứng 1 nhánh catôt theo số chu kỳ quét.

Tương tự đối với các giá trị thế đặc trưng hình 3.12, giá trị dòng chu kỳ c1 thấp hơn các chu kỳ sau c2-c5, riêng dòng tới hạn J_{gh} tăng rõ rệt theo chu kỳ

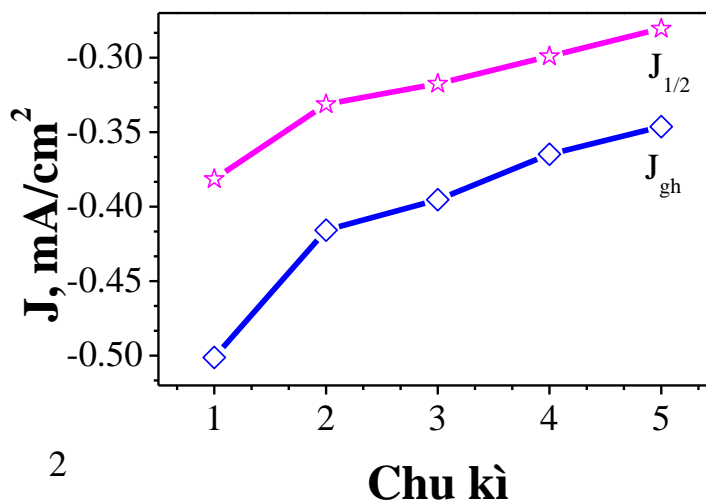
quét c2 - c5, hình 3.13. Trường hợp tăng dòng theo số chu kỳ quét có thể do sản phẩm phản ứng khuếch tán đến bề mặt điện cực sau mỗi chu kỳ và tham gia trực tiếp vào phản ứng.

3.1.3.3. Xác định thế và dòng của phản ứng 2

Tương tự như phản ứng 1, kết quả xác định thế và dòng của các phản ứng 2 được giới thiệu trên hình 3.14 và 3.15.



Hình 3.14. Biến thiên các giá trị thế đặc trưng phản ứng 2 nhánh catôt theo số chu kỳ quét.

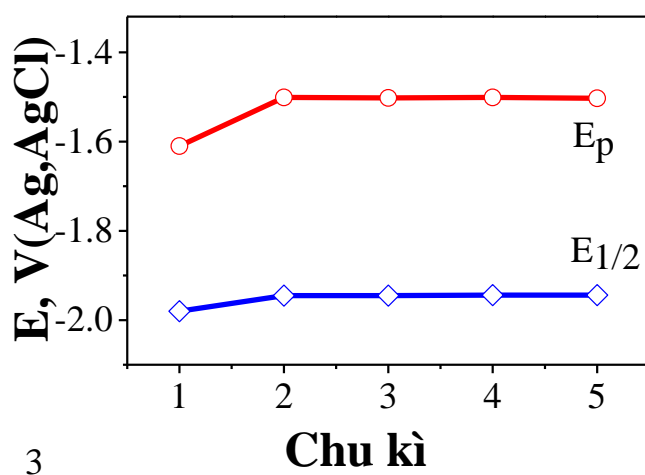


Hình 3.15. Biến thiên các giá trị dòng đặc trưng phản ứng 2 nhánh catôt theo số chu kỳ quét.

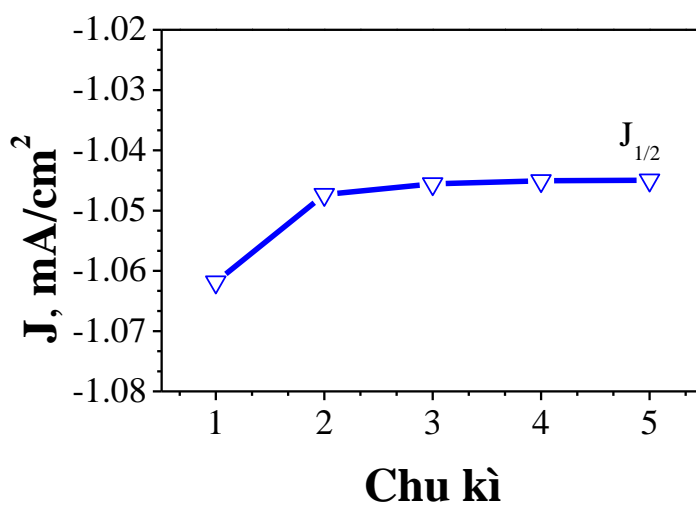
Tương tự với phản ứng 1 cho thấy, với chu kì c1 các giá trị thế và dòng đặc trưng đều âm hơn so với chu kì sau c2 – c5. Từ chu kì 2 các giá trị điện thế ổn định và lặp lại theo chu kì quét. Các giá trị động học của các phản ứng 2 (điện thế phản ứng (E_{pu}), điện thế tới hạn (E_{gh}) và dòng tới hạn (J_{gh})) được xác định lần lượt là: $E_{pu} = -1,32V$, $E_{gh} = -1,55V$, $J_{gh} = -0,331 \text{ mA/cm}^2$.

3.1.3.4. Xác định thế và dòng phản ứng 3

Tương tự như phản ứng 1 và 2, kết quả xác định thế và dòng của các phản ứng 2 được giới thiệu trên hình 3.16 và 3.17.



Hình 3.16. Biến thiên các giá trị thế đặc trưng phản ứng 3 nhánh catôt theo số chu kì quét.

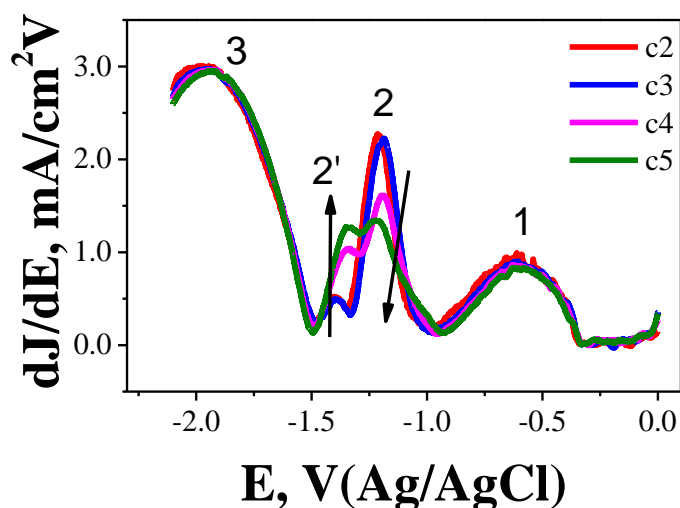


Hình 3.17. Biến thiên các giá trị dòng đặc trưng phản ứng 3 nhánh catôt theo số chu kì quét.

Tương tự với phản ứng 2 cho thấy, với chu kì c1 các giá trị thế và dòng đặc trưng đều âm hơn so với chu kì sau c2 – c5. Từ chu kì 2 các giá trị điện thế ổn định và lặp lại theo chu kì quét. Tuy nhiên, dòng phản ứng chỉ xác định được dòng bán sóng $J_{1/2}$, không xác định được dòng tới hạn.

3.1.3.5. So sánh các phản ứng khử dẫn xuất DDT

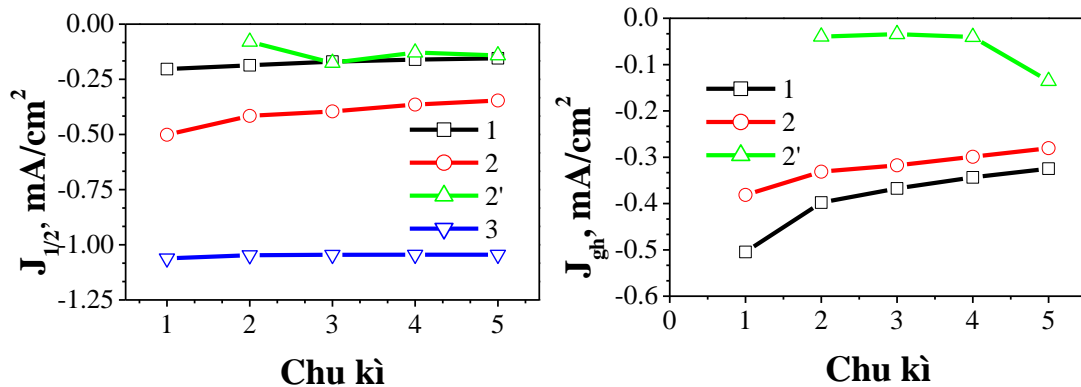
Bắt đầu từ chu kì 2 trên đường vi phân có thể nhận biết đến 4 phản ứng khử dẫn xuất DDT đặc trưng bởi 4 cực đại dJ/dE , phản ứng mới xuất hiện được ký hiệu là 2', hình 3.18. Việc xuất hiện thêm phản ứng 2' trên đường dJ/dE c2 cho thấy có thể đó là phản ứng thứ cấp của sản phẩm phản ứng trước đó.



Hình 3.18. Vi phân dJ/dE nhánh catốt phổ CV, chu kì 2 đến 5, mẫu M1.

❖ Dòng J đặc trưng của các phản ứng

Sự biến đổi dòng J của các phản ứng từ 1 đến 3 theo chu kì CV được giới thiệu trong hình 3.19. Tương tự như thế phản ứng, chu kì c1 dòng phản ứng nhỏ, sau đó tăng theo số chu kì CV, đặc biệt là J_{gh} . Dòng của phản ứng 3 là lớn nhất, phản ứng 1 là nhỏ nhất. Riêng phản ứng 3 không xác định được điểm tới hạn do nằm ngoài vùng thế phân cực, phản ứng này ở điện thế lớn có thể coi là phản ứng khử các thành phần DDT trong dung dịch kể cả sản phẩm của các phản ứng 1 và 2.



Hình 3.19. Biến thiên $J_{1/2}$ và J_{gh} phản ứng catôt theo số chu kì quét.

3.1.3.6. Thảo luận

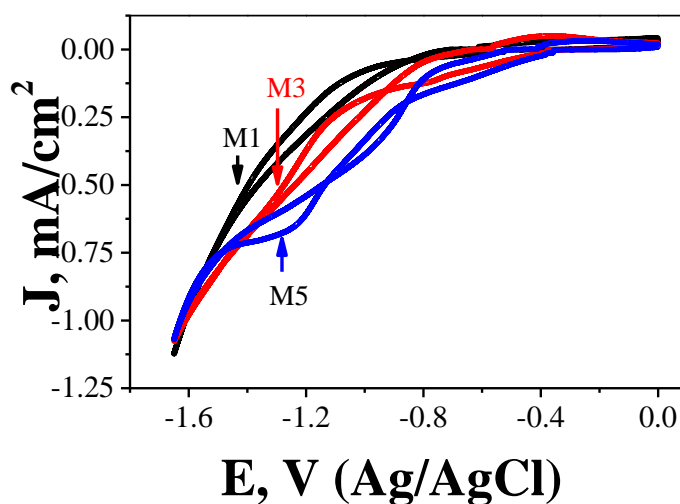
Quá trình khử DDT xuất hiện 4 phản ứng điện hóa, cho thấy quá trình khử điện hóa các dẫn xuất DDT là chuỗi phản ứng phức tạp [70]. Quá trình khử DDT nhận 2e tạo thành DDD, quá trình này ứng với phản ứng 1 được xác định trên đường phân cực CV. Quá trình điện hóa thứ 2 được xác định như là quá trình khử điện hóa DDD. Ngoài ra, phản ứng 2' có thể là phản ứng thứ cấp của sản phẩm phản ứng khử DDT và DDD. Hơn nữa các phản ứng ghi được trên nhánh anôt của phân cực CV cũng cần được phân tích khảo nghiệm hướng tới thảo luận sâu hơn về cơ chế.

Nhận xét: Kết quả nghiên cứu cho thấy, bằng kỹ thuật vi phân cho phép xác định chính xác và tin cậy hơn số lượng các phản ứng điện hóa trên đường phân cực CV, các đại lượng hóa lí – nhiệt động học và động học – của một hay nhiều phản ứng xác định được. Việc xác định chính xác các đại lượng thế E và dòng J của phản ứng điện hóa cho phép nghiên cứu quá trình xảy ra cả về nhiệt động học và động học. Sự ổn định các thông số E và J đặc trưng của phản ứng trên đường phân cực CV cho thấy độ tin cậy và độ lặp lại cao của kết quả đo, đảm bảo cho độ chính xác trong nghiên cứu động học và cơ chế phản ứng.

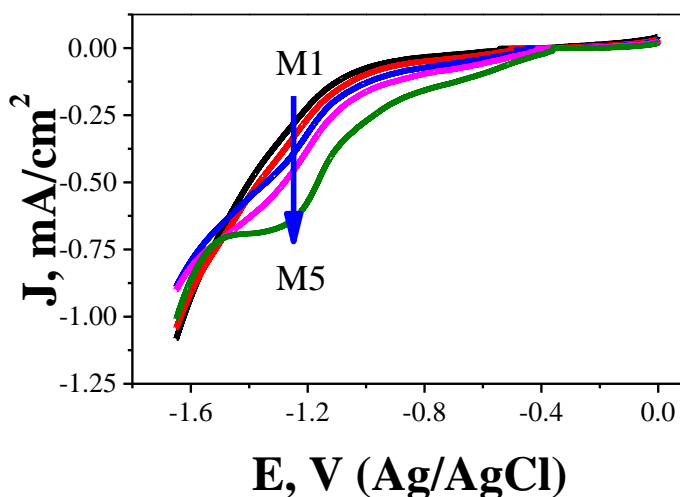
3.1.4. Tương quan dòng khử dẫn xuất DDT với nồng độ DDT và tốc độ quét thế

3.1.4.1. Ảnh hưởng của nồng độ DDT

Để nghiên cứu tương quan dòng khử dẫn xuất DDT với nồng độ của chúng, tiến hành quét 5 chu kỳ CV đối với mỗi dung dịch M1 đến M5. Kết quả đo phân cực CV với nồng độ DDT khác nhau được giới thiệu hình 3.20.



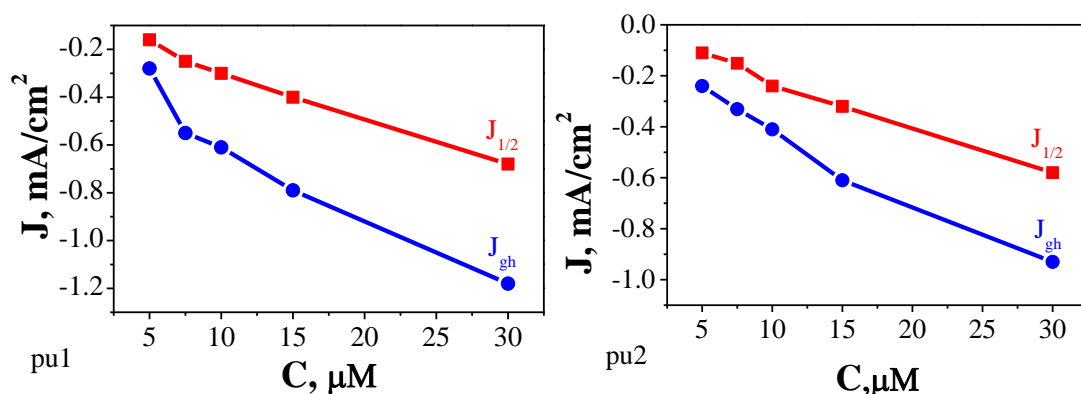
Hình 3.20. Phổ CV chu kỳ 1 mẫu M1, M3, M5. Tốc độ quét 10 mV/s, khoảng quét $-1,65 \div 0,0V$.



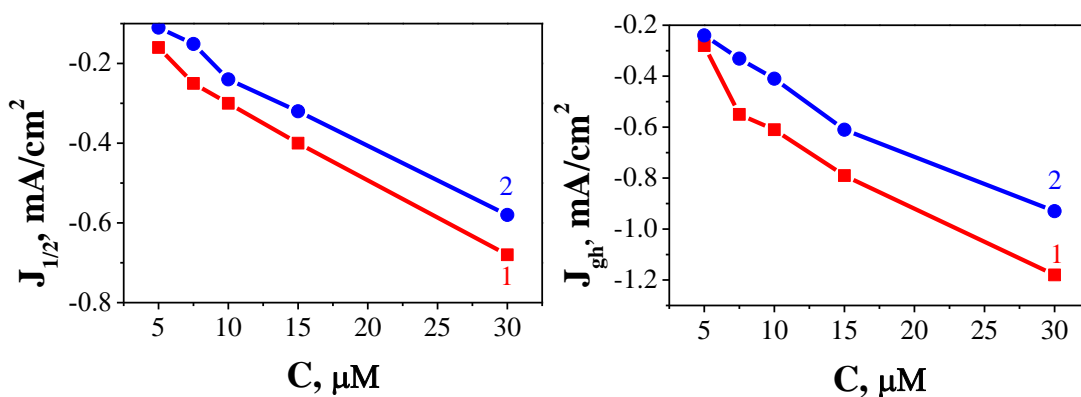
Hình 3.21. Đường catốt phổ CV chu kỳ 1, 5 mẫu M1- M5. Tốc độ quét 10 mV/s, khoảng quét $-1,65 \div 0,0V$.

Tăng nồng độ ban đầu của DDT thì mật độ dòng catôt và anôt đều tăng theo. Đặc biệt, với mẫu M1 ứng với nồng độ DDT 0,005mM (M1) các phản ứng điện hóa đối với quá trình khử hóa DDT không rõ ràng. Đến nồng độ DDT 0,01mM (M3) đã có phản ứng diễn ra, tuy nhiên đến nồng độ DDT 0,03 (M5) đã thể hiện rõ trên phổ CV. Kết quả này còn được chỉ rõ hơn trên đường catôt (hình 3.21) với các nồng độ DDT khác nhau.

Bằng kỹ thuật vi phân dJ/dE [88] đã xác định được 2 phản ứng khử dẫn xuất DDT, mỗi phản ứng đều xác định được thế phản ứng E_{pu} và thế bán sóng $E_{1/2}$, đồng thời dòng động học tương ứng $J_{1/2}$ và dòng tới hạn J_{gh} . Các thông số dòng động học được khảo sát cho từng phản ứng dưới tác động của nồng độ DDT ban đầu và của vận tốc quét CV. Sự phụ thuộc của dòng động học của từng phản ứng 1 và 2 vào nồng độ được giới thiệu trong hình 3.22.



Hình 3.21. Sự phụ thuộc của dòng vào nồng độ DDT.

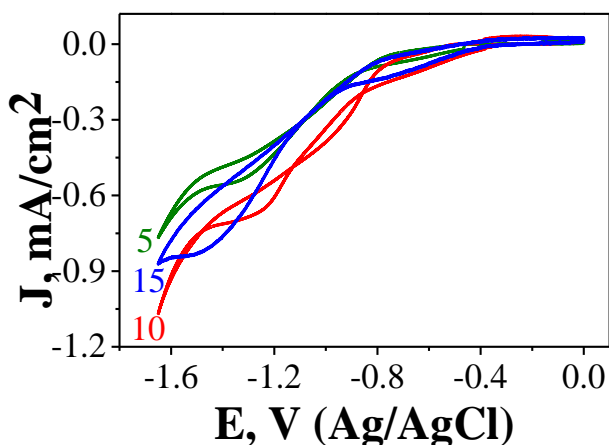


Hình 3.22. So sánh dòng hai phản ứng 1 và 2, theo nồng độ DDT khác nhau.

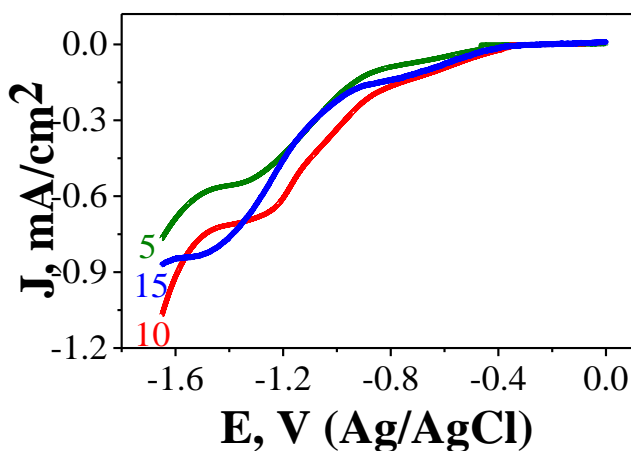
Nồng độ DDT tác động mạnh tới dòng phản ứng, dòng bán sóng $J_{1/2}$ và dòng tới hạn J_{gh} tăng mạnh khi nồng độ của DDT tăng, hình 3.23. So sánh hai phản ứng với nhau cho thấy phản ứng 1 xảy ra ở giá trị catôt thấp, và có dòng catôt nhỏ, hình 3.23.

3.1.4.2. Ảnh hưởng của tốc độ quét

Để nghiên cứu tương quan dòng phản ứng khử dẫn xuất DDT với tốc độ quét thế, tiến hành quét 5 chu kỳ CV đối với dung dịch M5, tốc độ quét thế lần lượt là 5 - 15 mV/s. Phổ CV với tốc độ quét khác nhau được giới thiệu trên hình 3.24. Tốc độ quét 5 mV/s có mật độ dòng thấp nhất. Việc xác định các dòng phản ứng của các phản ứng khử dẫn xuất DDT được xác định trên nhánh catôt, hình 3.25 giới thiệu nhánh catôt chu kỳ c1.

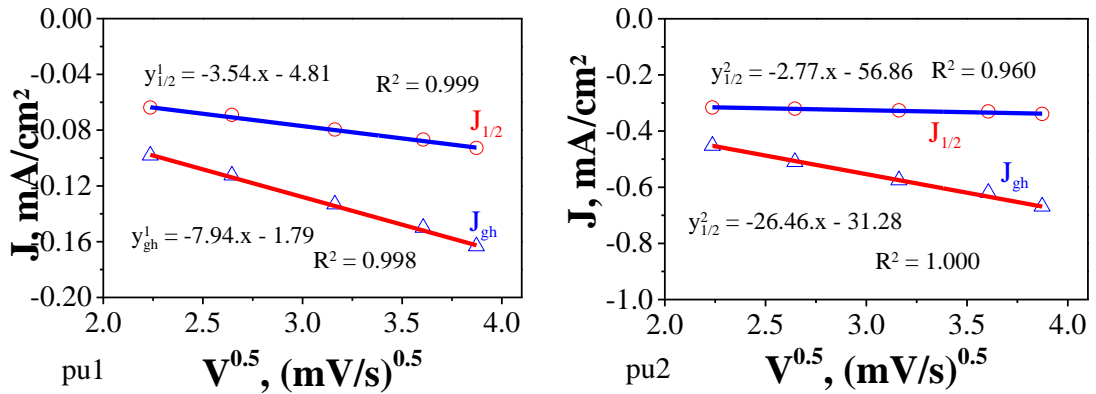


Hình 3.24. Phổ CV chu kỳ 1 với tốc độ quét thế khác nhau, khoảng quét $-1,65 \div 0,0V$.



Hình 3.25. Nhánh catôt phổ CV chu kỳ 1, mẫu M5, tốc độ quét thế khác nhau.

Theo lý thuyết phương pháp CV, dòng đặc trưng của phản ứng phụ thuộc tuyến tính vào căn bậc hai của tốc độ quét thế phân cực v (mV/s) [90]. Kết quả thực nghiệm theo hướng này được giới thiệu trong hình 3.26.



Hình 3.26. Sự phụ thuộc của dòng phản ứng J vào $v^{0,5}$.

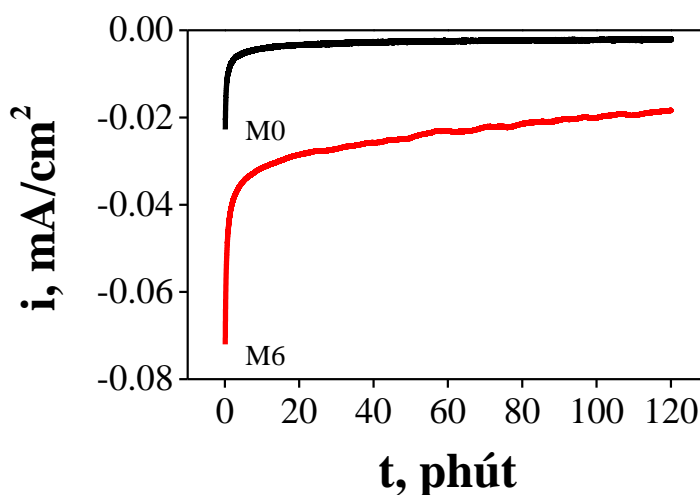
Từ hình 3.26 ta thấy, khi biến số x (tức là $v^{0,5}$) tăng thì y (mật độ dòng catốt J của phản ứng) cũng tăng. Đối với phản ứng 1, theo phương trình $y = -3,54.v^{0,5} - 4,81$ với hệ số tương quan $R^2 = 0,999$, dòng tới hạn có sự phụ thuộc theo phương trình $y = -7,94.v^{0,5} - 1,79$ với hệ số tương quan tương ứng là $R^2 = 0,998$. Đối với phản ứng 2, dòng bán sóng tăng theo phương trình $y = -2,77.v^{0,5} - 56,86$ với hệ số tương quan $R^2 = 0,960$, dòng tới hạn tăng theo phương trình $y = -26,46.v^{0,5} - 31,28$ với hệ số tương quan tương ứng là $R^2 = 1,000$. Như vậy từ số liệu thực nghiệm thu được ta thấy mối quan hệ giữa các đại lượng $J - v^{0,5}$ phù hợp với lý thuyết của phân cực volt – ampe CV [90], là mối quan hệ tuyến tính, và do đó thêm một lần nữa khẳng định độ tin cậy cao của phép đo cũng như xử lý số liệu.

Nhận xét: Kết quả nghiên cứu cho thấy, dòng động học phù hợp với lý thuyết phân cực volt – ampe CV là phụ thuộc tuyến tính vào căn bậc hai của vận tốc quét thế dạng $J = k_v.v^{0,5} + J_{v0}$.

3.2. NGHIÊN CỨU KHỬ DDT BẰNG PHƯƠNG PHÁP THỂ TĨNH

3.2.1. Khử điện hóa DDT tại điện thế tĩnh -0,85V

Điện thế tĩnh -0,85V là điện thế mà tại đó dòng phản ứng khử DDT (được xác định từ phổ CV) đạt giá trị tới hạn. Để nghiên cứu khử điện hóa DDT tại điện thế tĩnh -0,85V, tiến hành áp điện thế -0,85 V vào điện cực làm việc, đo dòng đáp ứng i theo thời gian t với dung dịch M6. Với điện thế tĩnh -0,85V, thời gian điện phân 120 phút, đường cong đáp ứng $i-t$ khi tiến hành điện phân dung dịch M0 ($C_2H_5OH + CaCl_2$ 0,05M) và dung dịch M6 ($C_2H_5OH + CaCl_2$ 0,05M + DDT 0,05mM) được giới thiệu trên hình 3.27.



Hình 3.27. Đường cong đáp ứng $i-t$, thế tĩnh -0,85V, dung dịch M0, M6.

Thời gian điện phân 120 phút.

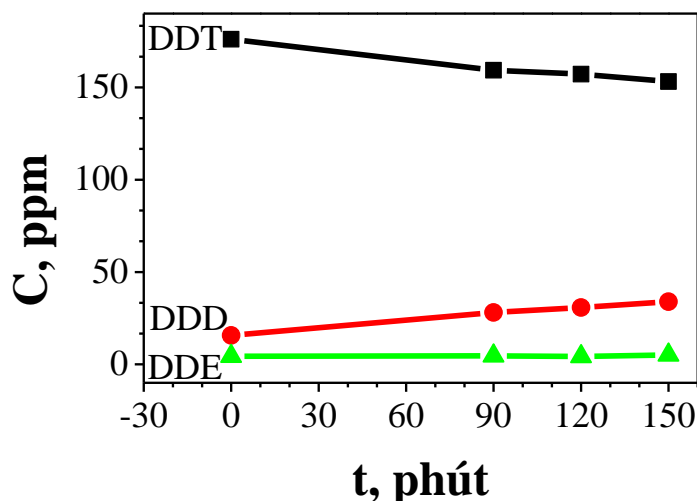
Kết quả phân tích cho thấy, với dung dịch M0 (không chứa DDT), dòng đáp ứng là rất nhỏ, gần như không xảy ra phản ứng. Với dung dịch M6, kết quả cho thấy, trong khoảng thời gian điện phân từ 2 đến 120 phút, dòng đáp ứng $i-t$ giảm dần theo thời gian điện phân. Tuy nhiên, dòng này lớn hơn nhiều so với dòng đáp ứng của dung dịch M0, kết quả này cho thấy phản ứng khử DDT trong dung dịch đã xảy ra tại điện thế tĩnh -0,85V.

Sau các thời gian (90, 120 và 150 phút) điện phân với thế tĩnh -0,85V mẫu dung dịch được phân tích các thành phần DDT (DDD, DDE và DDT). Kết

quả hàm lượng thành phần DDT được giới thiệu trong bảng 3.2 và sự biến đổi hàm lượng thành phần DDT được giới thiệu trên hình 3.28.

Bảng 3.2. Hàm lượng các thành phần DDT sau các thời gian điện phân, điện thế điện phân -0,85V.

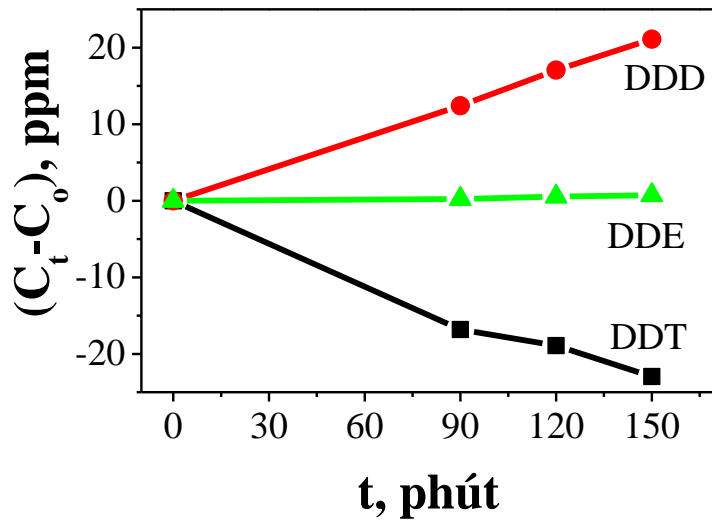
Thời gian (phút)	Hàm lượng (ppm)		
	DDT	DDD	DDE
0	176,10	15,71	4,38
90	159,28	31,11	4,62
120	157,18	32,78	4,92
150	153,14	36,81	5,12



Hình 3.28. Hàm lượng DDT, DDD, DDE sau thời gian điện phân. Điện thế tĩnh -0,85V.

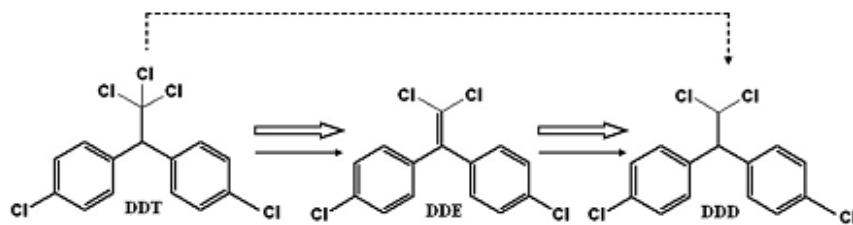
Khi thời gian điện phân tăng lên, hàm lượng các chất DDT giảm, hàm lượng DDD và DDE tăng trong các thời gian điện phân 90, 120 và 150 phút, sự biến đổi hàm lượng DDE là rất nhỏ so với DDT, DDD trong quá trình điện phân tại điện thế -0,85V. Kết quả này cho thấy, tại điện thế -0,85V xảy ra quá trình điện phân DDT.

Suy giảm hàm lượng DDT, DDD và DDE sau các thời gian điện phân 90, 120 và 150 phút được giới thiệu trên hình 3.29.



Hình 3.29. Độ suy giảm hàm lượng các chất tại các thời gian điện phân khác nhau. Điện thế tĩnh -0,85V.

Kết quả cho thấy, độ giảm hàm lượng DDT càng lớn thì độ tăng hàm lượng DDD càng lớn. Tuy nhiên, độ suy giảm hàm lượng DDE tăng nhưng rất nhỏ, gần như bằng 0. Kết quả này cho thấy, tại điện thế tĩnh -0,85V sự hình thành và chuyển hóa DDE bằng con đường điện hóa xảy ra ở mức độ thấp. Sự biến đổi hàm lượng DDE trong hỗn hợp sau phản ứng chủ yếu là do quá trình chuyển hóa giữa DDT và DDD theo con đường hóa học. Điều này được Adi Setyo Purnomo và cộng sự giải thích là trong quá trình phân hủy DDT, DDD và DDE có sự chuyển hóa lẫn nhau theo quá trình được giới thiệu trên hình 3.30 [91].



Hình 3.30. Quá trình chuyển hóa DDT, DDE và DDD [91].

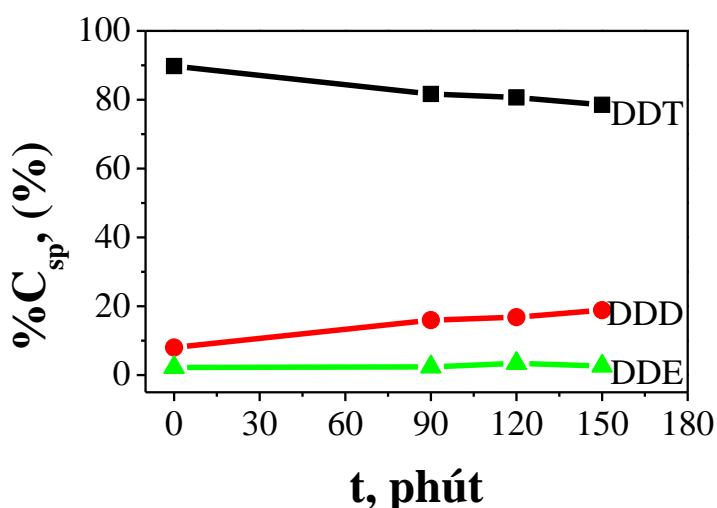
Kết quả này cho thấy, quá trình khử điện hóa DDT tại điện thế tĩnh -0,85V đồng thời xảy ra quá trình chuyển hóa hóa học trong cân bằng trên hình 3.30 và quá trình khử điện hóa DDT.

3.2.2. Ảnh hưởng của quá trình khử điện hóa đến tỉ lệ thành phần DDT

Tỷ lệ % hàm lượng các sản phẩm DDT trước và sau điện phân được giới thiệu trong bảng 3.3. Sự phụ thuộc của tỷ lệ % sản phẩm theo thời gian được giới thiệu trên hình 3.31.

Bảng 3.3. Tỷ lệ % thành phần DDT theo thời gian t.

Thời gian (phút)	% Hàm lượng thành phần DDT (%)		
	DDT	DDD	DDE
0	89,76	8,01	2,23
90	81,68	15,95	2,37
120	80,65	16,82	3,4
150	78,51	18,87	2,62



Hình 3.31. Tỷ lệ % hàm lượng sản phẩm DDT, DDD, DDE sau các thời gian điện phân. Điện thế tĩnh -0,85V.

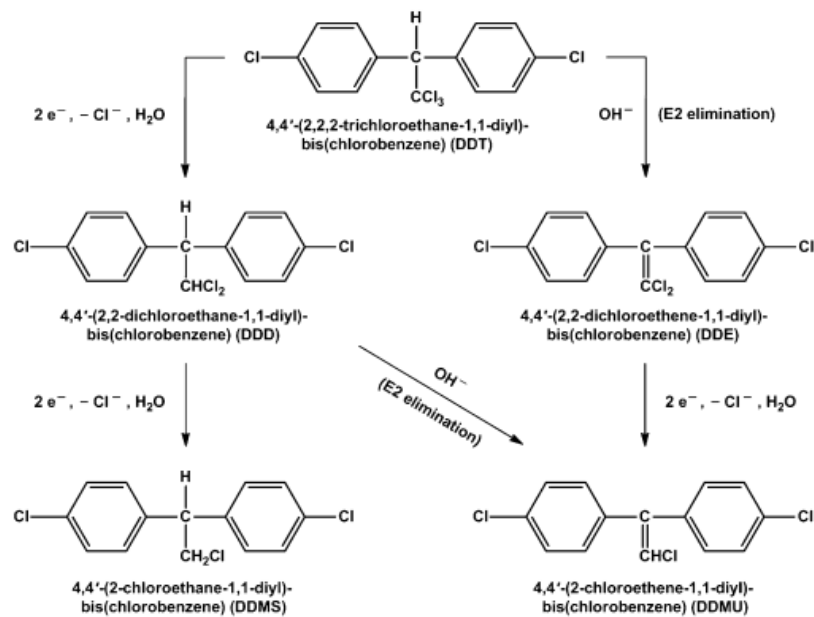
Kết quả cho thấy, với các thời gian điện phân, tỷ lệ % hàm lượng DDT sau phản ứng giảm, tỷ lệ các chất DDE, DDD đều tăng. Tuy nhiên, tỷ lệ % hàm lượng DDE tăng rất nhỏ và gần như bằng 0. Cụ thể:

- % DDT giảm sau 90 phút là 8,08%, sau 120 phút là 9,11%, sau 150 phút là 11,25%.

- % DDD tăng sau 90 phút là 7,94%, sau 120 phút là 8,81%, sau 150 phút là 10,86%.
- % DDE tăng sau 90% là 0,14%, sau 120 phút là 1.17%, sau 150 phút là 0,39%.

Kết quả này cho thấy, với điện thế tĩnh -0,85V xảy ra quá trình khử DDT ban đầu. Tỷ lệ % hàm lượng của DDD, DDE trong hỗn hợp sản phẩm sau thời gian điện phân tăng lên có thể hai chất này là sản phẩm trong các giai đoạn khử hóa DDT. Sau các thời gian phản ứng khác nhau, % tỷ lệ hàm lượng DDT trong hỗn hợp sản phẩm giảm đi, trong khi đó % tỷ lệ của DDD tăng lên gần sấp xỉ % hàm lượng DDT giảm, cho thấy ở điện thế -0,85V xảy ra quá trình chuyển hóa DDT thành DDD điều này phù hợp với nghiên cứu của Caitlyn M. McGuire và cộng sự [79].

Khi đó, điện thế phản ứng khử điện hóa của DDT là -0,56V và của DDD là -1,07V, với điện cực bạc có diện tích $0,071\text{cm}^2$ trong dung dịch DMF (dimethylformamide) với chất điện li TMABF₄ (Tetramethyl- ammonium tetraflororat) 0,05M, điện cực so sánh là SCE, quá trình này được giới thiệu trên hình 3.32 [79].



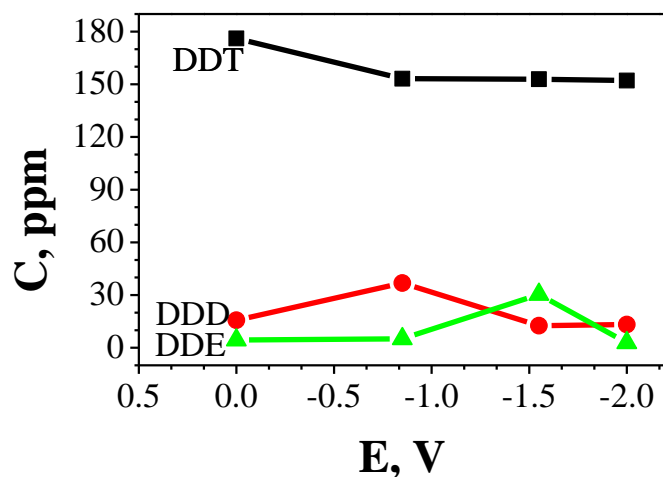
Hình 3.32. Sơ đồ chuyển hóa DDT [79].

3.2.3. Ảnh hưởng của điện thế điện phân đến tỷ lệ thành phần DDT

Tiến hành nghiên cứu ảnh hưởng của điện thế điện phân đến tỷ lệ % hàm lượng các sản phẩm sau thời gian điện phân 150 phút được tiến hành nghiên cứu tương tự như tiến hành ở điện thế -0,85V. Các điện thế tại điện thế tới hạn (-0,85, -1,55V) của các phản ứng được xác định tại mục 3.1 và giá trị điện thế cao tại -2,0V. Kết quả phân tích hàm lượng DDT, DDD và DDE tại các điện thế điện phân -1,55V và -2,0V được giới thiệu trong bảng 3.4. Sự biến đổi hàm lượng DDT, DDD và DDE theo thế điện phân được giới thiệu trên hình 3.33.

Bảng 3.4. Hàm lượng thành phần DDT tại các điện thế điện phân. Thời gian điện phân 150 phút, nồng độ ban đầu DDT là 176,10, DDD là 15,71 DDE là 4,38 ppm.

Điện thế (V)	Hàm lượng (ppm)		
	DDT	DDD	DDE
-0,85	153,14	36,81	5,12
-1,55	152,91	13,66	30,38
-2,0	152,12	13,24	2,81



Hình 3.33. Hàm lượng DDT, DDD, DDE tại các điện thế điện phân. Thời gian điện phân 150 phút.

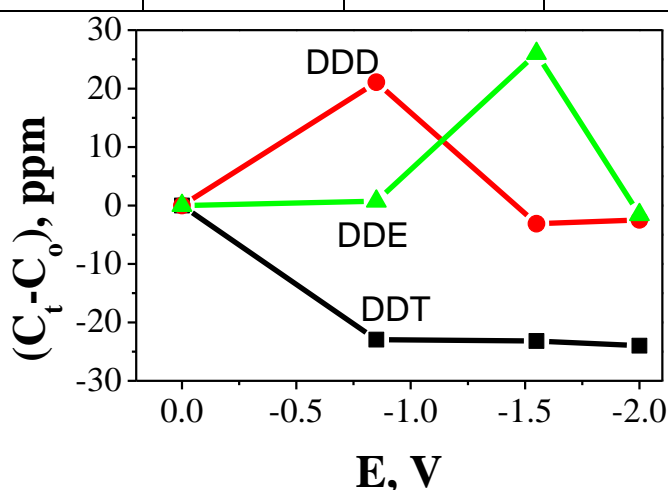
Kết quả cho thấy, sau 150 phút điện phân hàm lượng của DDT tại các điện thế điện phân gần như nhau, đều giảm so với nồng độ DDT ban đầu. Tuy nhiên, nồng độ của DDD và DDE tại các điện thế điện phân là khác nhau. Cụ thể:

- Tại điện thế -0,85V: hàm lượng DDD, DDE tăng so với hàm lượng ban đầu. Tuy nhiên, nồng độ DDE tăng không đáng kể.
- Tại điện thế -1,55V: hàm lượng DDD giảm, hàm lượng DDE tăng mạnh so với hàm lượng ban đầu.
- Tại điện thế -2,0 V: hàm lượng DDD và DDE đều giảm so với hàm lượng ban đầu.

Suy giảm hàm lượng DDT, DDD và DDE tại các điện thế tĩnh, thời gian điện phân 150 phút được giới thiệu trong bảng 3.5. Sự biến đổi của độ suy giảm theo điện thế được giới thiệu trên hình 3.34.

Bảng 3.5. Độ suy giảm hàm lượng thành phần DDT tại các điện thế điện phân.

Điện thế (V)	$(C_t - C_0)$ (ppm)		
	DDT	DDD	DDE
-0,85	-22,96	21,1	0,74
-1,55	-23,19	-2,04	26,01
-2,0	-23,98	-2,47	-1,57



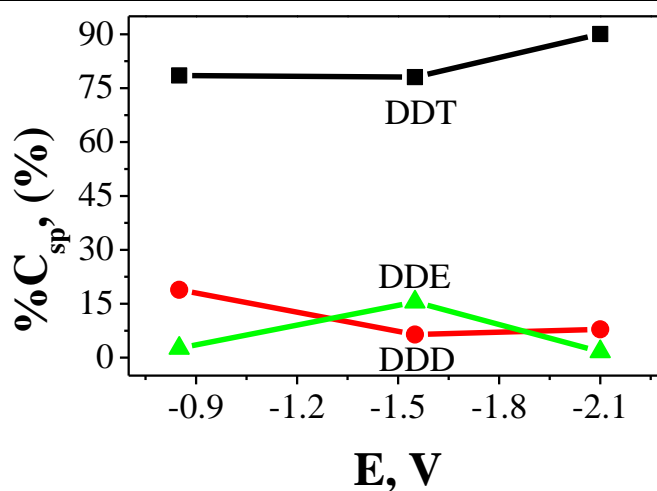
Hình 3.34. Độ suy giảm hàm lượng các chất tại điện thế tĩnh.
Thời gian 150 phút.

Kết quả cho thấy, sự biến đổi hàm lượng các chất DDT, DDD, DDE tại các điện thế điện phân khác nhau là khác nhau. Tại điện thế -0,85V hàm lượng DDT giảm gần bằng hàm lượng DDD tăng. Tại điện thế -1,55V hàm lượng DDE tăng lớn nhất gần bằng với hàm lượng DDT và DDD giảm. Tuy nhiên, tại điện thế -2,0V, hàm lượng DDT, DDT và DDE đều giảm. Kết quả này cho thấy, tại điện thế -0,85V là điện thế khử DDT thành DDD, tại điện thế -1,55V là điện thế khử DDD thành DDE, tại điện thế -2,0V là điện thế khử các thành phần DDT trong dung dịch điện phân.

Tỷ lệ % hàm lượng thành phần DDT tại điện thế tĩnh, thời gian điện phân 150 phút giới thiệu trong bảng 3.6. Sự phụ thuộc của % hàm lượng thành phần DDT vào điện thế tĩnh được giới thiệu trên hình 3.35.

Bảng 3.6. Phần trăm hàm lượng sản phẩm tại các điện thế điện phân. Thời gian điện phân 150 phút. Phần trăm thành phần DDT, DDD, DDE ban đầu lần lượt là 89,76%, 8,01% và 2,23%.

Điện thế (V)	Thành phần phần trăm sản phẩm (%)		
	DDT	DDD	DDE
-0,85	78,51	18,87	2,62
-1,55	77,63	6,94	15,43
-2,0	90,05	7,87	1,67



Hình 3.35. Tỷ lệ % hàm lượng sản phẩm DDT, DDD, DDE tại các điện thế tĩnh -0,85V, -1,55V và -2,0V. Thời gian điện phân 150 phút.

Kết quả cho thấy, sau 150 phút điện phân, phần trăm thành phần DDT biến đổi như sau:

- Tại điện thế $-0,85V$ thì %DDT giảm 11,25%, %DDD tăng là 10,86%, %DDE tăng là 0,39%.
- Tại điện thế $-1,55V$ thì % DDT giảm 12,13%, %DDD giảm 1,07%, % DDE tăng là 13,20%.
- Tại điện thế $-2,0V$ thì % DDT tăng 0,29%, %DDD giảm 0,14%, % DDE giảm là 0,95%.

Kết quả này cho thấy, tại điện thế $-0,85V$, hàm lượng DDT giảm là 22,96 ppm, % DDT giảm là 11,25%. Trong đó, hàm lượng DDD tăng 21,1 ppm, %DDD tăng là 10,86%. Như vậy, tại điện thế này xảy ra quá trình khử DDT thành DDD. Hàm lượng DDE tăng 0,74 ppm, %DDE tăng 0,39%, kết quả này cho thấy rằng có một lượng nhỏ DDE được hình thành từ điện thế tĩnh $-0,85V$, có thể quá trình này là sự chuyển hóa hóa học giữa DDD và DDE.

Tại điện thế $-1,55V$, hàm lượng DDT giảm 23,19 ppm, % DDT giảm 12,13%. Hàm lượng DDD giảm 2,04 ppm, %DDD giảm 1,07%. Trong đó, hàm lượng DDE tăng 26,01ppm, %DDE tăng 13,20% gần bằng tổng lượng DDT và DDD giảm đi. Kết quả này cho thấy, tại điện thế $-1,55V$ xảy ra đồng thời phản ứng điện phân DDT thành DDD và DDD thành DDE.

Tại điện thế cao $-2,1V$, kết quả cho thấy sự biến đổi hàm lượng DDT và DDD gần như tại các điện thế $-0,85V$ và $-1,55V$, tuy nhiên, hàm lượng DDE lại giảm. Phần trăm hàm lượng các chất trong hỗn hợp sản phẩm biến đổi không nhiều. Kết quả này cho thấy, tại điện thế $-2,0V$ xảy ra quá trình chuyển hóa các thành phần DDT trong dung dịch.

Hiệu suất của quá trình khử DDT, DDD và DDE tại các điện thế tĩnh, thời gian điện phân 150 phút được giới thiệu trên bảng 3.7.

Bảng 3.7. Hiệu suất của quá trình điện phân tại điện thế tĩnh, thời gian 150 phút. Nồng độ ban đầu DDT là 176,10, DDD là 15,71 DDE là 4,38 ppm.

Điện thế (V)	Hiệu suất (%)		
	DDT	DDD	DDE
-0,85	13,04	-	-
-1,55	13,17	12,98	-
-2,0	13,67	15,72	35,84

Kết quả này cho thấy, với điện thế -2,0V hiệu suất tổng khử các thành phần DDT lớn nhất đạt 65,23% do tại điện thế này xảy ra quá trình điện phân các thành phần DDT, hiệu suất phân hủy cao nhất. Tại điện thế -0,85V, hiệu suất tổng đạt thấp nhất do chỉ có phân hủy thành phần DDT trong dung dịch.

3.3. ĐỘNG HỌC PHÂN HỦY DDT BẰNG PHƯƠNG PHÁP HÓA HỌC

Đã có nhiều nghiên cứu sử dụng bột kim loại trong xử lý ô nhiễm môi trường như sử dụng bột sắt, bột kẽm xử lý TNT, TNR [18], sử dụng bột sắt xử lý DDT trong đất ô nhiễm [8] cho hiệu quả xử lý cao. Trong khuôn khổ luận án này, chúng tôi sử dụng bột sắt kim loại được chế tạo tại viện Kỹ thuật Nhiệt đới – Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam để nghiên cứu động học quá trình phân hủy DDT bằng phương pháp hóa học. Trong điều kiện thực nghiệm, khi bỏ qua tác động của diện tích thành bình và bình phản ứng tác động đến động học phản ứng, các yếu tố ảnh hưởng được khảo sát bao gồm: pH, hàm lượng bột sắt và tốc độ khuấy.

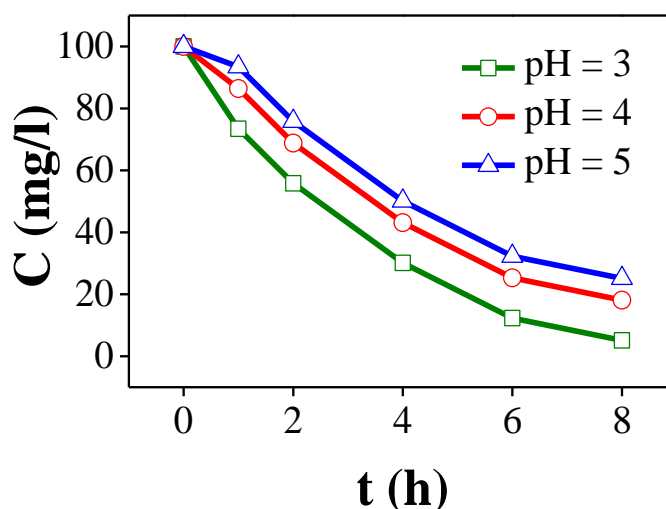
3.3.1. Ảnh hưởng của pH

3.3.1.1. Khảo sát điều kiện pH tối ưu

Tiến hành khảo sát điều kiện pH tối ưu cho quá trình phân hủy DDT bằng bột sắt kim loại, chúng tôi tiến hành khảo sát tại các giá trị pH là 3, 4 và 5. Kết quả phân tích nồng độ DDT tổng khi thay đổi pH của dung dịch tại các thời điểm khác nhau được giới thiệu trên bảng 3.8 và sự biến đổi nồng độ DDT theo thời gian được giới thiệu trên hình 3.36.

Bảng 3.8. Nồng độ của DDT tổng khi thay đổi pH dung dịch. Hàm lượng sắt 7g/L, tốc độ khuấy 150 vòng/phút.

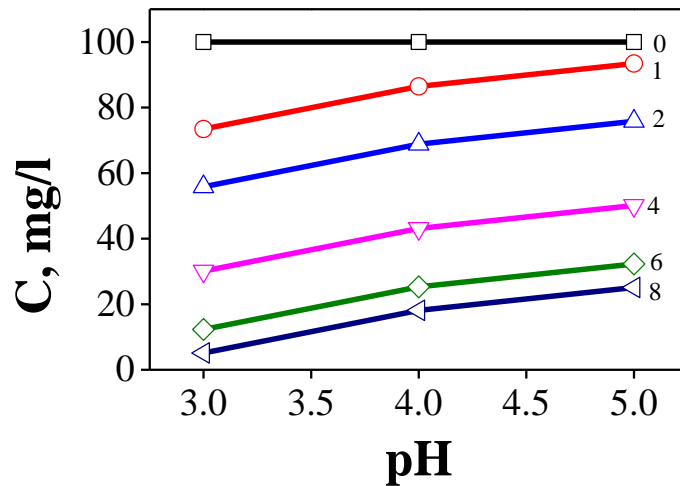
Giá trị pH	Nồng độ DDT tổng (mg/L)					
	0 giờ	1 giờ	2 giờ	4 giờ	6 giờ	8 giờ
3	100	73,44	55,82	30,93	13,95	6,74
4	100	86,35	68,70	42,94	25,09	18,04
5	100	93,33	77,57	51,88	33,97	25,94



Hình 3.36. Hàm lượng DDT tại các thời điểm khác nhau khi thay đổi pH.

Kết quả cho thấy, thời gian phản ứng tăng nồng độ DDT tổng giảm, pH càng tăng thì nồng độ DDT tổng sau các thời điểm phản ứng tăng. Sau 8 giờ phản ứng, nồng độ DDT giảm tại pH = 3 là 94,88 mg/L, tại pH = 4 là 81,85 mg/L và tại pH = 5 là 74,79 mg/L. Như vậy, sau 8 giờ phân hủy DDT với pH = 3 nồng độ DDT giảm mạnh nhất, pH = 5 nồng độ DDT giảm ít nhất.

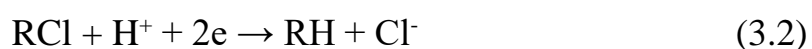
Nồng độ DDT tổng theo pH tại các thời gian khác nhau được giới thiệu trên hình 3.37. Kết quả cho thấy, tại cùng một thời điểm phản ứng, khi pH tăng, nồng độ DDT tăng. Tại cùng một thời gian phản ứng, nồng độ DDT tổng thay đổi nhiều nhất khi pH biến đổi từ 3-4 và nhỏ nhất khi pH biến đổi từ 4-5.



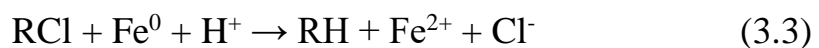
Hình 3.37. Biến thiên nồng độ DDT tổng theo pH tại các thời gian phản ứng khác nhau ($t = 0, 1, 2, 4, 6, 8$ h).

Kết quả từ hình 3.38 cho thấy, mỗi giai đoạn phản ứng khác nhau thì nồng độ DDT tổng biến đổi khác nhau. Trong đó, nồng độ DDT tổng giảm nhiều nhất sau 4 giờ đầu phản ứng và ít dần trong 4 giờ phản ứng tiếp theo. Sau 4 giờ đầu phản ứng, nồng độ DDT tổng giảm tại pH = 3 là 69,88 mg/L, tại pH = 4 là 56,76 mg/L và tại pH = 5 là 49,85 mg/L. Sau 4 giờ phản ứng tiếp theo, nồng độ DDT tổng giảm tại pH = 3 là 25,00 mg/L, tại pH = 4 là 15,09 mg/L và tại pH = 5 là 24,94 mg/L. Kết quả này cho thấy, tốc độ phản ứng xảy ra nhanh nhất trong giai đoạn từ 0 đến 4 giờ phản ứng và giảm trong giai đoạn từ 4 đến 8 giờ phản ứng. Tốc độ phản ứng xảy ra nhanh nhất với pH = 3, nhỏ nhất với pH = 5.

Sự khác biệt này là do cơ chế của quá trình khử hợp chất hữu cơ chứa clo bằng bột sắt kim loại. Cơ chế này được Paul Tratnyek [71] nghiên cứu vào năm 1994, là cơ chế khử của bột sắt. Trong môi trường axit, bột sắt đóng vai trò chất khử, cho electron:



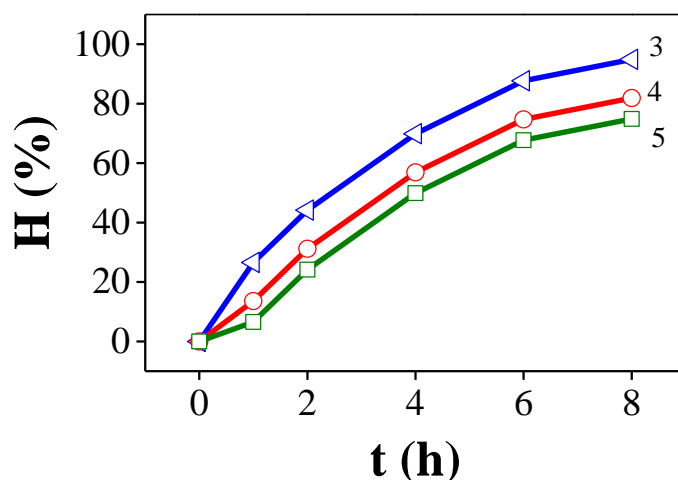
Tổng hợp phản ứng (1) và (2) ta được:



Theo nghiên cứu “khử clo trong thuốc diệt cỏ bằng bột sắt” của tác giả Angela Volpe (2004) [89] cho thấy kết quả của quá trình xử lý S-2,3,3-tricloallyl diisopropyl thiocacbanat bằng bột sắt cho thấy hiệu suất sau 5 ngày xử lý đạt 96,89% và sản phẩm chính của phản ứng là alkyl đã được khử clo S2-propyl diisopropyl thiocacbanat [89]. Sản phẩm của quá trình khử hợp chất hữu cơ bền hóa chứa clo gồm những chất đã được khử clo, sản phẩm này là những chất không độc hoặc độc hại ít hơn so với các chất ban đầu trước khi xử lý.

Khi pH của dung dịch càng tăng, khả năng khử của bột sắt càng giảm. Vì vậy, nồng độ DDT tổng bị khử càng giảm khi pH tăng, pH = 3 cho thấy quá trình khử DDT tổng xảy ra nhanh nhất và pH = 5 quá trình khử DDT tổng xảy ra chậm nhất.

Hiệu suất phân hủy DDT tổng theo thời gian với pH = 3, 4, 5 được giới thiệu trên hình 3.38.



Hình 3.38. Hiệu suất phân hủy DDT tại thời điểm t , với pH khác nhau.

Sau 8h phân hủy, hiệu suất của quá trình khử DDT với pH = 3, 4 và 5 là 94,88%, 81,85% và 74,79%. Kết quả này cho thấy pH càng tăng, hiệu suất quá trình phân hủy DDT càng giảm.

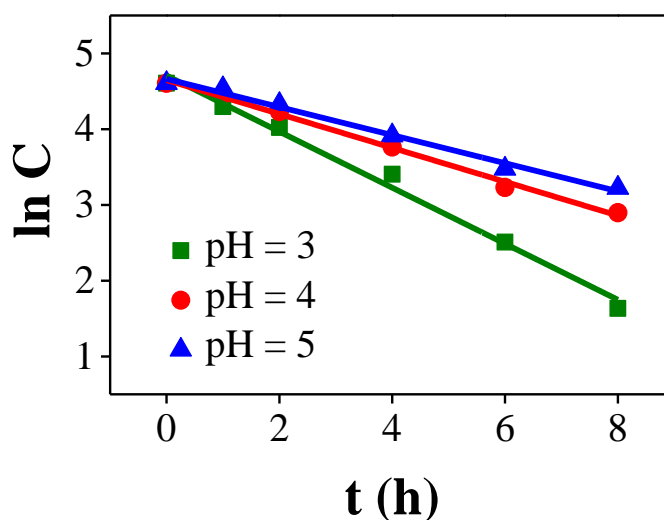
Tại các thời điểm khác nhau, hiệu suất của quá trình phân hủy DDT khi thay đổi pH cũng khác nhau, hiệu suất đạt cao nhất trong khoảng thời gian 4

giờ đầu tiên của phản ứng, 4 giờ tiếp theo hiệu suất phản ứng giảm mạnh và đi vào ổn định. Với pH = 3, hiệu suất phản ứng cao nhất và hiệu suất thấp nhất với pH = 5.

3.3.1.2. Ảnh hưởng của pH đến động học phân hủy DDT

❖ Phương trình động học của phản ứng

Kết quả khảo sát sự phụ thuộc $\ln C_{DDT}$ vào thời gian t được giới thiệu trên hình 3.39.



Hình 3.39. Sự phụ thuộc của $\ln C_{DDT, pH}$ vào thời gian t khi thay đổi pH.

Kết quả nghiên cứu tại hình 3.40 cho thấy, sự phụ thuộc của $\ln C_{DDT, pH}$ vào t biến đổi tuyến tính theo quy luật động học của phản ứng bậc 1 [18, 33, 35]. Phương trình trùng phương biểu thị mối quan hệ giữa $\ln C_{DDT, pH}$ vào thời gian tương ứng là:

$$\ln C_{DDT, pH=3} = -0,370.t + 4,706 \quad R^2 = 0,989$$

$$\ln C_{DDT, pH=4} = -0,224.t + 4,647 \quad R^2 = 0,994$$

$$\ln C_{DDT, pH=5} = -0,185.t + 4,663 \quad R^2 = 0,988$$

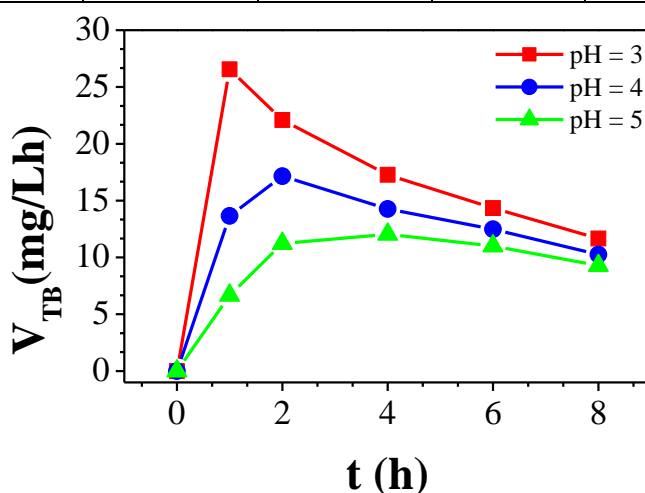
❖ Tốc độ trung bình khử DDT tổng

Tốc độ trung bình khử DDT tổng ở thời điểm t của phản ứng được xác định theo công thức: $v_{tb} = (C_0 - C_t)/t_{pr}$. Trong đó, C_0 , C_t là nồng độ của DDT ở thời điểm ban đầu $t_0 = 0$ và thời điểm t . Kết quả xác định tốc độ trung bình của

phản ứng ở thời gian t được giới thiệu trong bảng 3.9 và sự phụ thuộc của tốc độ trung bình của phản ứng vào thời gian được giới thiệu trên hình 3.40.

Bảng 3.9. Tốc độ trung bình phản ứng khử DDT theo thời gian. Hàm lượng sắt 7g/L, tốc độ khuấy 150 vòng/phút.

Giá trị pH	Tốc độ trung bình(mg/Lh)					
	0 giờ	1 giờ	2 giờ	4 giờ	6 giờ	8 giờ
3	0	26,56	22,09	17,27	14,34	11,66
4	0	13,66	17,15	14,27	12,48	10,25
5	0	6,67	11,22	12,03	11,01	9,28



Hình 3.40. Sự phụ thuộc của tốc độ trung bình của phản ứng vào thời gian phản ứng t . Hàm lượng sắt 7g/L, tốc độ khuấy 150 vòng/phút.

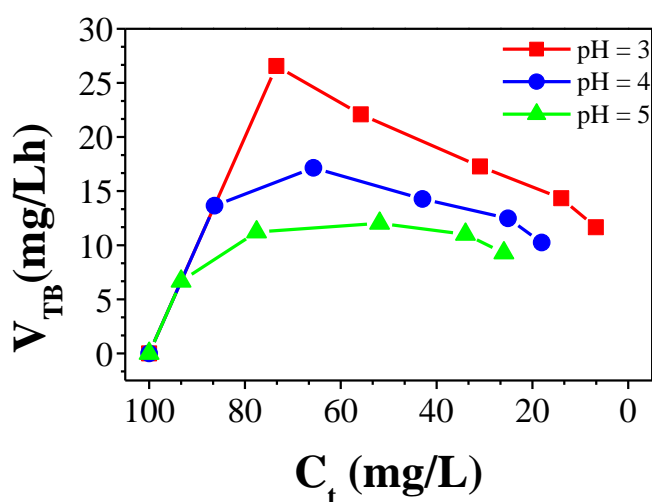
Kết quả cho thấy:

- Tốc độ trung bình ở mọi thời điểm phản ứng đạt giá trị lớn nhất với pH = 3 và nhỏ nhất ở pH = 5, phù hợp với phương trình (3.3), tốc độ phản ứng tăng theo nồng độ H^+ .

- Ở mỗi giá trị pH thì tốc độ trung bình của phản ứng đều xảy ra hai giai đoạn: Giai đoạn tăng tốc độ trung bình của phản ứng và giai đoạn giảm tốc độ trung bình của phản ứng. Với pH = 3, giai đoạn tăng tốc độ trung bình phản ứng là giai đoạn có thời gian phản ứng từ 0 đến 1 giờ, giai đoạn giảm tốc độ

trung bình phản là giai đoạn từ 1 giờ đến 8 giờ phản ứng. Với pH = 4, giai đoạn tăng tốc độ trung bình của phản ứng là giai đoạn có thời gian phản ứng từ 0 đến 2 giờ, giai đoạn giảm tốc độ trung bình phản ứng là giai đoạn từ 2 đến 8 giờ phản ứng. Với pH = 5, giai đoạn tăng tốc độ trung bình phản ứng là giai đoạn có thời gian phản ứng từ 0 đến 4 giờ, giai đoạn giảm tốc độ trung bình phản là giai đoạn từ 4 giờ đến 8 giờ phản ứng.

Sự phụ thuộc của tốc độ trung bình của phản ứng khử DDT ở các giá trị pH khác nhau vào nồng độ của DDT ở thời điểm t được giới thiệu trên hình 3.41.



Hình 3.41. Sự phụ thuộc của tốc độ trung bình của phản ứng vào nồng độ phản ứng ở thời điểm t. Hàm lượng sắt 7g/L, tốc độ khuấy 150 vòng/phút.

Kết quả từ hình 3.42 cho thấy, tốc độ trung bình khử DDT ở tất cả các thời điểm phản ứng t_{pu} tại pH bằng 3 là lớn nhất và pH bằng 5 là nhỏ nhất.

Nhận xét: Bột sắt kim loại có hiệu quả xử lý DDT cao, tại pH = 3 thì sau 8 giờ hiệu suất xử lý tốt nhất đạt 94,88%. Đồng thời, phản ứng phân hủy DDT tuân theo quy luật động học của phản ứng giả bậc 1 với DDT. Khi pH tăng, hiệu quả quá trình xử lý giảm.

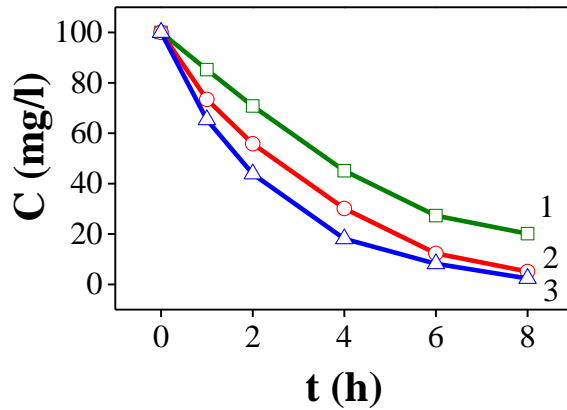
3.3.2. Ảnh hưởng của hàm lượng bột sắt

3.3.2.1. Khảo sát điều kiện tối ưu

Qua nghiên cứu tổng quan [33] cho thấy rằng kim loại sắt có tính khử phù hợp, dễ kiểm soát, giá thành thấp nên được sử dụng phổ biến trong xử lý môi trường. Để xác định hàm lượng bột sắt phù hợp nhất và đánh giá được ảnh hưởng của bột sắt đến hiệu suất và tốc độ khử DDT 100mg/L, thí nghiệm này được khảo sát với hàm lượng sắt trong dung dịch là 3,5g/L, 7,0 g/L và 10,5g/L (tương đương với diện tích tiếp xúc của bột sắt kim loại là 0,532; 1,064; 1,586 m²/L) trong điều kiện không có oxi không khí để nghiên cứu tốc độ phản ứng khử hóa DDT, pH = 3, tốc độ khuấy 150 vòng/phút. Kết quả phân tích nồng độ DDT tổng khi thay đổi hàm lượng bột sắt trong dung dịch tại các thời điểm khác nhau được giới thiệu trên bảng 3.10 và sự phụ thuộc của nồng độ DDT tổng vào thời gian phản ứng được giới thiệu trên hình 3.42. Khi hàm lượng bột sắt tăng, thời gian phản ứng tăng nồng độ DDT tổng giảm. Sau 8 giờ phản ứng, nồng độ DDT tổng giảm với hàm lượng bột sắt 3,5 g/L là 79,61 mg/L, với hàm lượng bột sắt 7,0 g/L là 94,88 mg/L, với hàm lượng bột sắt 10,5 g/L là 97,04 mg/L. Như vậy, sau 8 giờ phân hủy hàm lượng bột sắt càng tăng thì nồng độ DDT tổng càng giảm.

Bảng 3.10. Nồng độ của DDT tổng khi thay đổi hàm lượng bột sắt trong dung dịch. Tốc độ khuấy 150 vòng/phút, pH = 3.

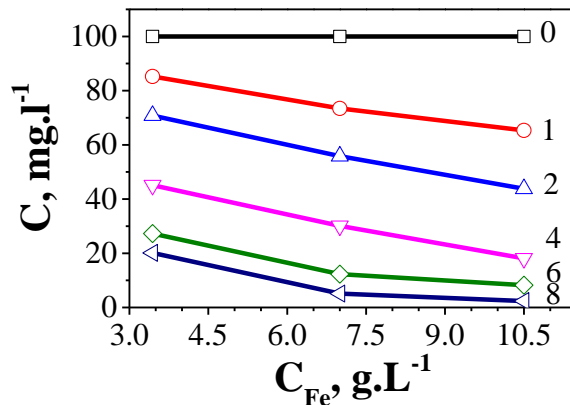
Hàm lượng bột sắt (g/L)	Nồng độ DDT tổng (mg/L)					
	0 giờ	1 giờ	2 giờ	4 giờ	6 giờ	8 giờ
3,5	100	85,24	70,82	45,12	27,38	20,21
7,0	100	73,44	55,82	30,25	12,29	5,12
10,5	100	65,34	43,82	18,14	8,23	2,96



Hình 3.42. Hàm lượng DDT tại các thời điểm khác nhau, hàm lượng sắt tương ứng là 1 – 3,5g/L, 2 – 7g/L, 3 – 10,5g/L.

Nồng độ DDT tổng theo hàm lượng bột sắt tại các thời gian khác nhau được giới thiệu trên hình 3.43. Kết quả cho thấy, tại cùng một thời điểm phản ứng, khi tăng hàm lượng bột sắt, nồng độ DDT tổng giảm. Nồng độ DDT tổng tại từng thời gian phản ứng giảm nhiều nhất khi hàm lượng bột sắt tăng từ 3,5 g/L đến 7,0 g/L và biến đổi ít nhất khi hàm lượng bột sắt biến đổi từ 7,0 g/L đến 10,5 g/L.

Kết quả từ hình 3.43 cho thấy, mỗi giai đoạn phản ứng khác nhau thì nồng độ DDT tổng giảm là khác nhau. Trong đó, sau 4 giờ đầu phản ứng, nồng độ DDT tổng giảm nhiều nhất. Giai đoạn phản ứng từ 6 đến 8 giờ, khi hàm lượng bột sắt tăng thì độ giảm nồng độ DDT tổng biến đổi không nhiều.

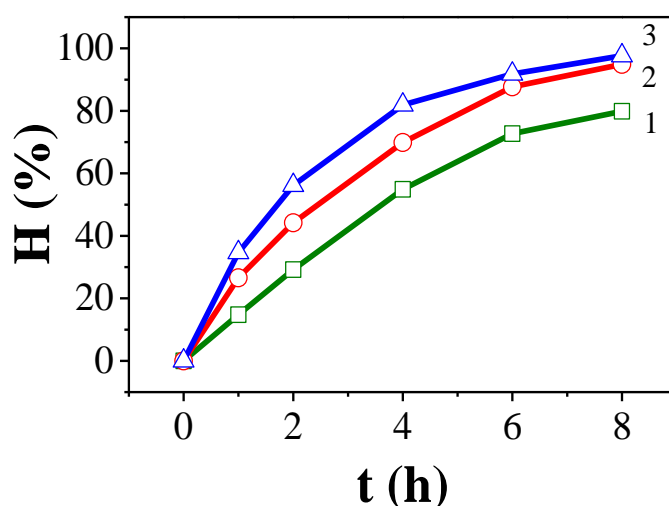


Hình 3.43. Biến thiên nồng độ DDT tổng theo hàm lượng sắt tại các thời điểm khác nhau ($t = 0, 1, 2, 4, 6, 8$ h).

Sau 4 giờ đầu phản ứng, độ giảm nồng độ DDT tổng với hàm lượng bột sắt 3,5 g/L là 54,97 mg/L, với hàm lượng bột sắt 7,0 g/L là 69,88 mg/L và với hàm lượng bột sắt 10,5 g/L là 81,94 mg/L. Sau 4 giờ phản ứng tiếp theo, độ giảm nồng độ DDT tổng với hàm lượng bột sắt 3,5 g/L là 24,65 mg/L, với hàm lượng bột sắt 7,0 g/L là 25,0 mg/L và với hàm lượng bột sắt 10,5 g/L là 15,1 mg/L. Kết quả này cho thấy, tốc độ phản ứng xảy ra nhanh nhất trong giai đoạn từ 0 đến 4 giờ phản ứng và giảm trong giai đoạn từ 4 đến 8 giờ phản ứng. Tốc độ phản ứng xảy ra nhanh nhất với hàm lượng bột sắt 10,5 g/L, nhỏ nhất với hàm lượng bột sắt là 3,5g/L. Sự khác biệt này là do khi tăng hàm lượng sắt làm tăng va chạm giữa các phần tử trong hệ phản ứng, phù hợp với phương trình phản ứng (3.3).

Hiệu suất phân hủy DDT tổng khi tăng hàm lượng bột sắt được giới thiệu trên hình 3.44.

Sau 8h phân hủy, hiệu suất của quá trình khử DDT với hàm lượng bột sắt 3,5 g/l, 7,0 g/L và 10,5 g/L là 79,61%, 94,88% và 97,04%. Kết quả này cho thấy hàm lượng bột sắt càng tăng, hiệu suất quá trình xử lý càng tăng.



Hình 3.44. Hiệu suất phân hủy DDT tại thời điểm t , hàm lượng bột sắt khác nhau 1 – 3,5; 2 – 7; 3 – 10,5g/L.

Tại các thời điểm khác nhau, hiệu suất của quá trình phân hủy DDT khi hàm lượng bột sắt thay đổi cũng khác nhau, hiệu suất đạt cao nhất trong khoảng thời gian 4 giờ đầu tiên của phản ứng, 4 giờ tiếp theo hiệu suất phản ứng giảm mạnh và đi vào ổn định. Với hàm lượng bột sắt 10,5 g/L, hiệu suất phản ứng cao nhất và hiệu suất thấp nhất với hàm lượng bột sắt 3,5 g/L.

3.3.2.2. Ảnh hưởng của hàm lượng bột sắt đến động học phân hủy DDT

❖ Phương trình động học của phản ứng

Phản ứng giữa DDT và kim loại sắt xảy ra trong hệ dị thể giữa DDT ở pha lỏng với các tâm hoạt động trên bề mặt kim loại. Tốc độ của quá trình chuyển hóa DDT cũng tuân theo định luật tốc độ thông thường:

$$-d[\text{DDT}]/dt = k[\text{DDT}]^a[\text{S}]^b$$

Trong đó, k là hằng số tốc độ có thứ nguyên là $t^{-1} \cdot S^{-1}$ (thời gian⁻¹.diện tích⁻¹) [18]. Trong biểu thức (1) giá trị k' không thể xác định được trực tiếp vì diện tích tiếp xúc tiếp xúc của kim loại thay đổi trong phản ứng, nếu tính trực tiếp sẽ có sai số lớn. Do đó, k' có thể xác định gián tiếp khi trong hỗn hợp phản ứng với diện tích tiếp xúc tiếp xúc của kim loại đủ lớn so với nồng độ DDT. Giả sử phản ứng là bậc 1 đối với DDT, ta có biểu thức tốc độ như sau:

$$-d[\text{DDT}]/dt = k'[\text{DDT}]$$

Với: $k' = k.S$

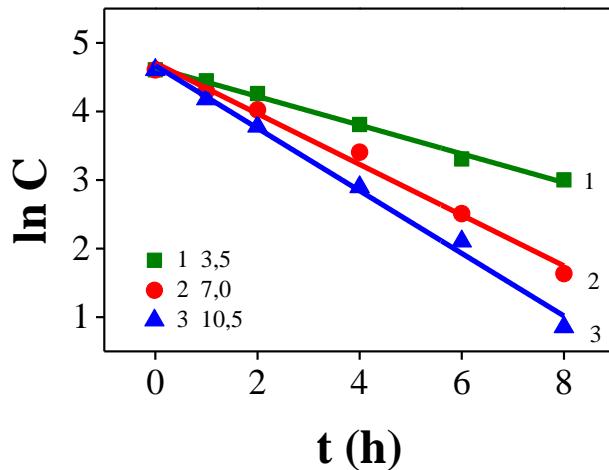
S: là diện tích tiếp xúc của kim loại (m^2) trong một lít dung dịch phản ứng (m^2/L).

Giá trị k' có thể xác định bằng thực nghiệm dựa vào hệ số góc của đường $\ln(C_{\text{DDT}})_t$ theo thời gian trong biểu thức:

$$\ln C = \ln C_0 - k'.t$$

Với C_0 , C là nồng độ DDT (mg/L) tại thời điểm ban đầu và thời điểm t, k có thứ nguyên giờ⁻¹.

Kết quả khảo sát sự phụ thuộc $\ln C$ vào thời gian t được giới thiệu trên hình 3.45.



Hình 3.45. Sự phụ thuộc của $\ln C_{DDT,m}$ vào thời gian khi thay đổi hàm lượng bột sắt.

Kết quả cho thấy, sự phụ thuộc của $\ln C_{DDT,m}$ vào t biến đổi tuyến tính theo quy luật động học của phản ứng bậc 1 [18]. Phương trình trùng phương biểu thị mối quan hệ giữa $\ln C_{DDT,m}$ vào thời gian tương ứng là:

$$\ln C_{DDT,3,5} = -0,209.t + 4,637 \quad R^2 = 0,994$$

$$\ln C_{DDT,7,0} = -0,370.t + 4,706 \quad R^2 = 0,989$$

$$\ln C_{DDT,10,5} = -0,456.t + 4,668 \quad R^2 = 0,992$$

Kết quả nghiên cứu sự phụ thuộc của hằng số tốc độ phản ứng vào hàm lượng sắt cho thấy, khi tăng hàm lượng sắt, giá trị k' tăng. Với S_{Fe} là diện tích tiếp xúc của sắt, kết quả này cho thấy hằng số k của phản ứng được xác định dựa vào giá trị $k = k'/S_{Fe}$. Hằng số tốc độ k được xác định trong bảng 3.11.

Bảng 3.11. Hằng số tốc độ quá trình chuyển hóa DDT theo diện tích tiếp xúc kim loại sắt.

Hằng số phản ứng	$S_{Fe}, m^2.L^{-1}$		
		0,532	1,064
k'	0,209	0,370	0,456
k	0,342		

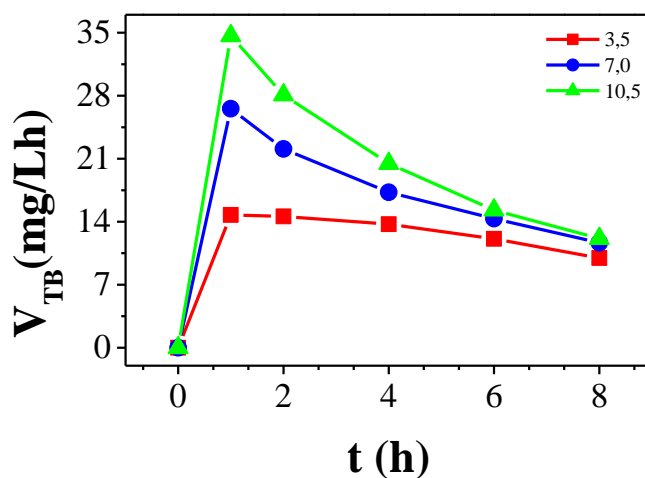
Kết quả từ bảng 3.11 cho thấy, phản ứng khử DDT bằng bột sắt kim loại tuân theo quy luật động học phản ứng giả bậc 1 với hằng số tốc độ phản ứng k là $0,342 (h^{-1})$.

❖ Tốc độ trung bình khử DDT tổng

Tốc độ trung bình của phản ứng khử DDT khi thay đổi hàm lượng bột sắt tại thời gian phản ứng khác nhau được giới thiệu trên bảng 3.12 và sự phụ thuộc của tốc độ trung bình của phản ứng vào thời gian phản ứng được giới thiệu trên hình 3.46.

Bảng 3.12. Tốc độ trung bình phản ứng khử DDT theo thời gian. Tốc độ khuấy 150 vòng/phút, pH = 3.

Hàm lượng bột sắt (mg/L)	Tốc độ trung bình(mg/Lh)					
	0 giờ	1 giờ	2 giờ	4 giờ	6 giờ	8 giờ
3,5	0	14,76	14,59	13,72	12,10	9,97
7,0	0	26,56	22,09	17,27	14,34	11,66
10,5	0	34,66	28,09	20,47	15,29	12,13



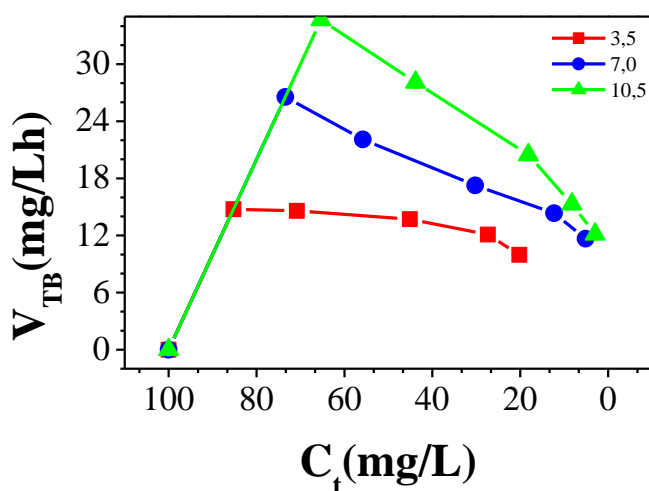
Hình 3.46. Sự phụ thuộc của tốc độ trung bình của phản ứng vào thời gian phản ứng t. Tốc độ khuấy 150 vòng/phút, pH = 3.

Kết quả cho thấy:

- Tốc độ trung bình ở mọi thời điểm lớn nhất với hàm lượng sắt ban đầu 10,5 g/L và nhỏ nhất với hàm lượng sắt ban đầu 3,5 g/L, phù hợp với phương trình (3.3), tốc độ phản ứng tăng theo nồng độ Fe⁰.

- Khi pH và nồng độ ban đầu của DDT không đổi, ở mỗi hàm lượng bột sắt ban đầu thì tốc độ trung bình của phản ứng đều xảy ra hai giai đoạn: giai đoạn tăng tốc độ trung bình của phản ứng là giai đoạn có thời gian phản ứng từ 0 đến 1 giờ và giai đoạn giảm tốc độ trung bình của phản ứng là giai đoạn từ 1 giờ đến 8 giờ.

Sự phụ thuộc của tốc độ trung bình của phản ứng khử DDT ở các giá trị hàm lượng bột sắt khác nhau vào nồng độ của DDT ở thời điểm t (C_t) được giới thiệu trên hình 3.47.



Hình 3.47. Sự phụ thuộc của tốc độ trung bình của phản ứng vào nồng độ phản ứng ở thời điểm t . Tốc độ khuấy 150 vòng/phút, pH = 3.

Kết quả từ hình 3.48 cho thấy, tốc độ trung bình khử DDT ở tất cả các thời điểm phản ứng tại hàm lượng bột sắt 3,5 g/L là nhỏ nhất và hàm lượng bột sắt 10,5 g/L là lớn nhất.

Nhận xét: Kết quả cho thấy, với sắt được chế tạo tại viện Kỹ thuật Nhiệt đới cho kết quả xử lý DDT tốt, sau thời gian 8 giờ phân hủy được hàm lượng DDT đạt hiệu suất 97,04%. Phương trình động học phản ứng tuân theo quy luật động học của phản ứng giả bậc 1.

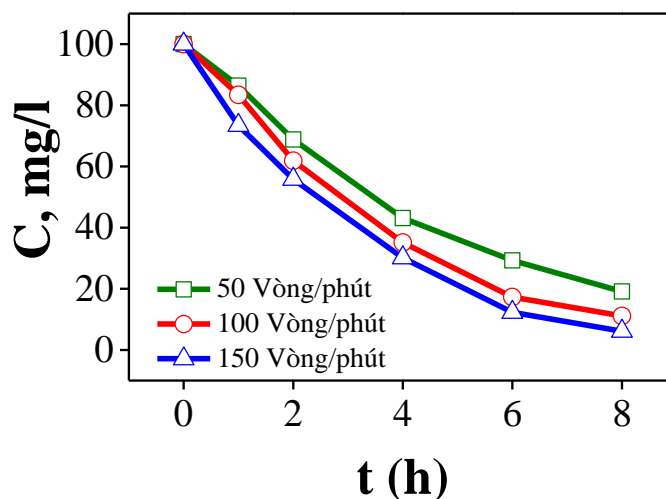
3.3.3. Ảnh hưởng của tốc độ khuấy

3.3.3.1. Khảo sát điều kiện tối ưu

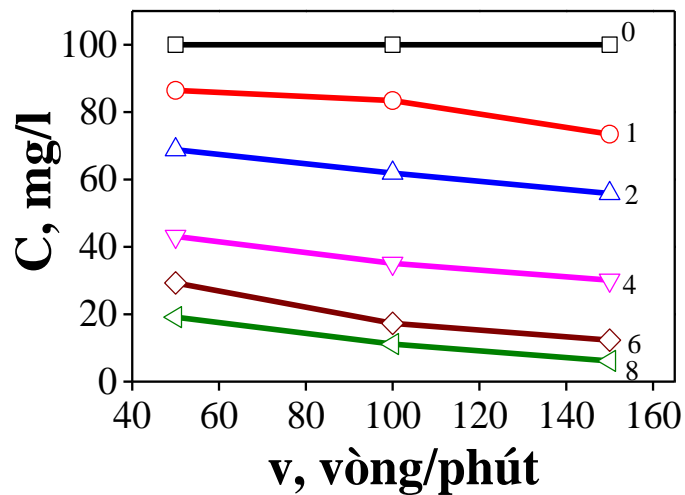
Khuấy có tác dụng chuyển chất từ trong dung dịch đến vùng phản ứng và ngược lại, chuyển sản phẩm của phản ứng từ vùng phản ứng vào trong dung dịch. Tốc độ khuấy là yếu tố quan trọng ảnh hưởng đến tốc độ phản ứng. Để khảo sát ảnh hưởng của tốc độ khuấy đến động học khử DDT, chúng tôi tiến hành phản ứng với tốc độ khuấy 50, 100, 150 vòng/phút. Nồng độ DDT tổng tại các thời điểm khác nhau được giới thiệu trong bảng 3.13 và sự phụ thuộc của nồng độ DDT tổng vào thời gian được giới thiệu trên hình 3.48.

Bảng 3.13. Nồng độ của DDT tổng khi thay đổi tốc độ khuấy. Hàm lượng bột sắt 10,5 g/L, pH = 3.

Tốc độ khuấy (vòng/phút)	Nồng độ DDT tổng (mg/L)					
	0 giờ	1 giờ	2 giờ	4 giờ	6 giờ	8 giờ
50	100	86,44	68,82	43,12	29,29	19,12
100	100	83,35	61,80	35,03	17,20	11,02
150	100	65,77	44,35	18,06	7,95	2,96



Hình 3.48. Hàm lượng DDT tại các thời điểm khác nhau.



Hình 3.49. Biến thiên nồng độ DDT tổng theo tốc độ khuấy tại các thời điểm khác nhau ($t = 0, 1, 2, 4, 6, 8$ h).

Kết quả cho thấy, thời gian khuấy tăng lên thì nồng độ DDT tổng giảm đi. Đồng thời, khi tốc độ khuấy tăng lên hàm lượng DDT tại các thời điểm khác nhau giảm, nồng độ DDT tổng giảm mạnh trong khoảng thời gian từ 0 đến 4 giờ phản ứng.

Nồng độ DDT tổng theo tốc độ khuấy tại các thời gian khác nhau được giới thiệu trên hình 3.49. Kết quả cho thấy, tại cùng một thời điểm phản ứng, khi tốc độ khuấy tăng, nồng độ DDT tổng giảm.

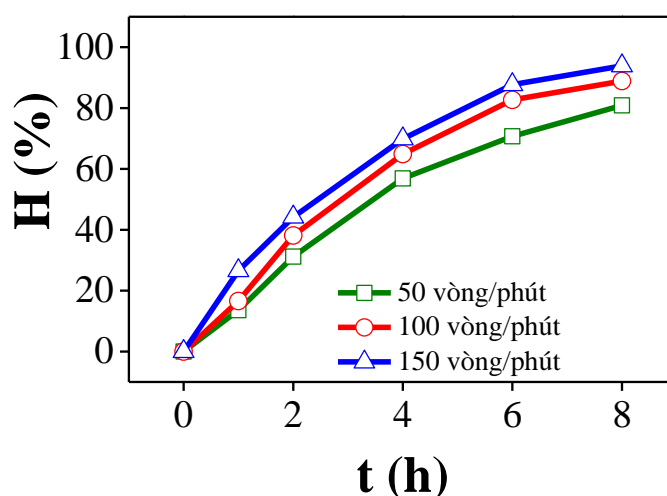
Kết quả từ hình 3.49 cho thấy, mỗi giai đoạn phản ứng khác nhau thì nồng độ DDT tổng giảm là khác nhau.

Sự khác biệt này có thể được giải thích, khi tăng tốc độ khuấy thì tốc độ va chạm giữa các phân tử tăng lên. Tại thời điểm ban đầu khi hàm lượng DDT lớn, tốc độ va chạm giữa các phân tử DDT với sắt lớn nhất, các va chạm hiệu quả tăng lên. Do đó, sau giờ đầu phản ứng thì nồng độ DDT giảm nhanh khi tốc độ khuấy tăng từ 100 lên 150 vòng/phút.

Phản ứng đi vào ổn định sau 1 giờ đầu tiên, tốc độ va chạm giữa các phân tử trong hệ ổn định dần, làm sự biến đổi nồng độ trong khoảng thời gian từ 2 đến 6 giờ là ổn định.

Sau 6 và 8 giờ phản ứng, độ giảm nồng độ DDT ứng với tốc độ quét 50 lên 100 vòng/phút lớn hơn so với khoảng tốc độ quét từ 100 đến 150 vòng/phút là do trong khoảng thời gian này, nồng độ DDT còn lại lớn hơn. Do đó, va chạm giữa phân tử DDT và sắt ứng với tốc độ quét từ 50 đến 100 vòng/phút nhiều hơn từ 100 đến 150 vòng/phút, khả năng phản ứng cũng tăng lên làm nồng độ DDT giảm nhiều hơn.

Hiệu suất phân hủy DDT tổng theo thời gian với tốc độ quét 50, 100 và 150 vòng/phút được giới thiệu trên hình 3.50.



Hình 3.50. Hiệu suất phân hủy DDT theo thời điểm t , tốc độ khuấy khác nhau.

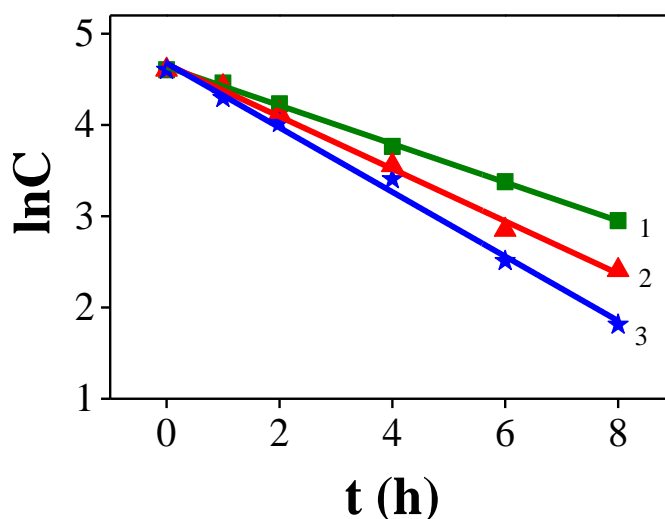
Sau 8h phân hủy, hiệu suất của quá trình khử DDT với tốc độ khuấy 50, 100 và 150 vòng/phút là 80,88%, 88,93% và 97,04%. Kết quả này cho thấy tốc độ khuấy càng tăng, hiệu suất quá trình xử lý càng tăng.

Tại các thời điểm khác nhau, hiệu suất của quá trình phân hủy DDT khi hàm lượng bột sắt thay đổi cũng khác nhau, hiệu suất đạt cao nhất trong khoảng thời gian 4 giờ đầu tiên của phản ứng, 4 giờ tiếp theo hiệu suất phản ứng giảm mạnh và đi vào ổn định. Với tốc độ khuấy 150 vòng/phút, hiệu suất phản ứng cao nhất và hiệu suất thấp nhất với tốc độ khuấy 50 vòng/phút.

3.3.3.2. Ảnh hưởng của tốc độ khuấy đến động học phân hủy DDT

❖ Phương trình động học của phản ứng

Kết quả khảo sát sự phụ thuộc $\ln C_{DDT}$ vào thời gian t được giới thiệu trên hình 3.52.



Hình 3.51. Sự phụ thuộc $\ln C_{DDT,v}$ vào thời gian khi thay đổi tốc độ khuấy.

Kết quả nghiên cứu tại hình 3.51 cho thấy, sự phụ thuộc của $\ln C_{DDT,v}$ vào t biến đổi tuyến tính theo quy luật động học của phản ứng bậc 1. Phương trình trùng phương biểu thị mối quan hệ giữa $\ln C_{DDT, v}$ vào thời gian tương ứng là:

$$1- \ln C_{DDT, 50} = -0,211.t + 4,636 \quad R^2 = 0,998$$

$$2- \ln C_{DDT, 100} = -0,287.t + 4,666 \quad R^2 = 0,994$$

$$3- \ln C_{DDT, 150} = -0,456.t + 4,668 \quad R^2 = 0,992$$

Kết quả này cho thấy khi tăng tốc độ khuấy, làm tăng khả năng phản ứng của DDT trong môi trường etanol. Đồng thời làm tăng khả năng tương tác của các phân tử có trong hệ. Đặc biệt, tương tác DDT với hệ phản ứng chứa bột sắt kim loại. Kết quả này phù hợp với những nghiên cứu của các tác giả trước đó [18].

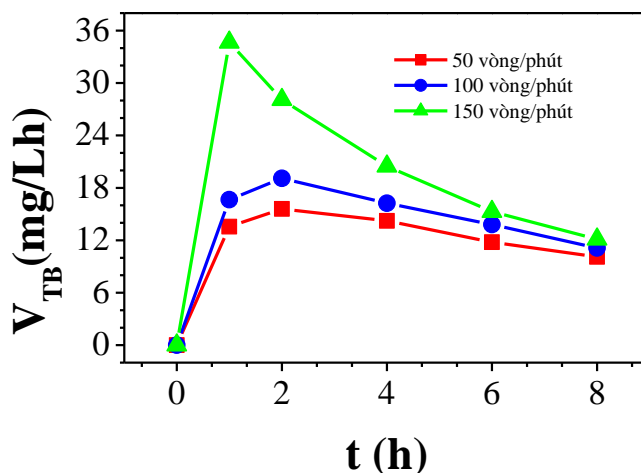
Kết quả nghiên cứu cho thấy, khi tăng tốc độ khuấy thì tốc độ phản ứng tăng, ứng với tốc độ khuấy từ 50 đến 100 vòng/phút phản ứng diễn ra không ổn định trong khoảng một giờ đầu phản ứng. Bột sắt có khả năng khử hóa DDT tốt có định hướng tốt để xử lý ô nhiễm DDT nói riêng cũng như POP nói chung. Sau giờ phản ứng đầu tiên thì phản ứng đi vào ổn định và tuân theo quy luật động học của phản ứng giả bậc 1.

❖ Tốc độ trung bình khử DDT tổng

Tốc độ trung bình của phản ứng khử DDT khi thay đổi tốc độ khuấy tại thời gian phản ứng khác nhau được giới thiệu trên bảng 3.14 và sự phụ thuộc của tốc độ trung bình của phản ứng vào thời gian được giới thiệu trên hình 3.52.

Bảng 3.14. Tốc độ trung bình phản ứng khử DDT theo thời gian. Hàm lượng bột sắt 10,5 g/L, pH = 3.

Tốc độ khuấy (vòng/phút)	Tốc độ trung bình(mg/Lh)					
	0 giờ	1 giờ	2 giờ	4 giờ	6 giờ	8 giờ
50	0	13,56	15,59	14,22	11,79	10,11
100	0	16,65	19,10	16,24	13,80	11,12
150	0	34,66	28,09	20,47	15,29	12,13

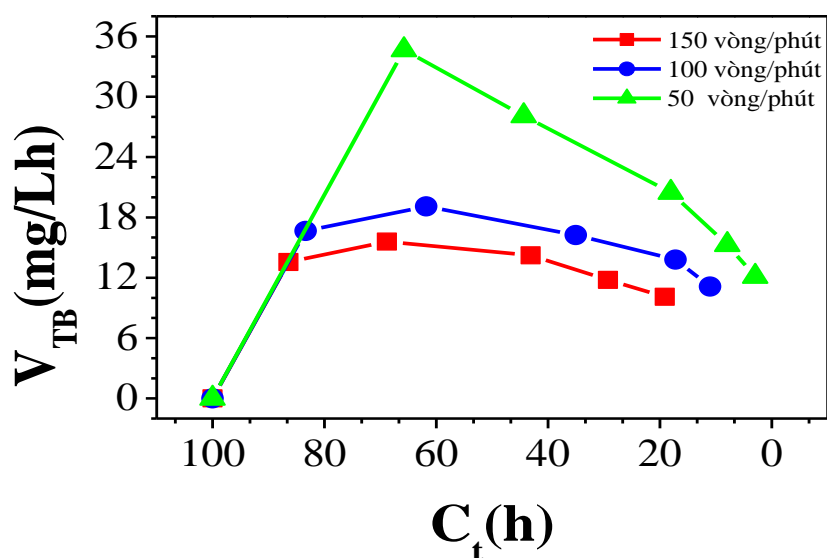


Hình 3.52. Sự phụ thuộc của tốc độ trung bình của phản ứng vào thời gian phản ứng t. Hàm lượng bột sắt 10,5g/L, pH = 3.

Kết quả cho thấy:

- Tốc độ trung bình ở mọi thời điểm phản ứng đạt giá trị lớn nhất với tốc độ khuấy 150 vòng/phút và nhỏ nhất 50 vòng/phút. Tốc độ khuấy càng tăng, tốc độ va chạm giữa các phân tử phản ứng càng tăng, phù hợp với phương trình (3.3), tốc độ phản ứng tăng theo tốc độ khuấy.

- Ở mỗi tốc độ khuấy thì tốc độ trung bình của phản ứng đều xảy ra hai giai đoạn: Giai đoạn tăng tốc độ trung bình của phản ứng và giai đoạn giảm tốc độ trung bình của phản ứng. Với tốc độ khuấy 150 vòng/phút, giai đoạn tăng tốc độ trung bình phản ứng là giai đoạn có thời gian phản ứng từ 0 đến 1 giờ, giai đoạn giảm tốc độ trung bình phản ứng là giai đoạn từ 1 giờ đến 8 giờ phản ứng. Với tốc độ khuấy 50 và 100 vòng/phút, giai đoạn tăng tốc độ trung bình của phản ứng là giai đoạn có thời gian phản ứng từ 0 đến 2 giờ, giai đoạn giảm tốc độ trung bình phản ứng là giai đoạn từ 2 đến 8 giờ phản ứng. Sự phụ thuộc của tốc độ trung bình của phản ứng khử DDT ở các tốc độ khuấy khác nhau vào nồng độ của DDT ở thời điểm t được giới thiệu trên hình 3.53.



Hình 3.53. Sự phụ thuộc của tốc độ trung bình của phản ứng vào nồng độ phản ứng ở thời điểm t . Hàm lượng sắt 10,5g/L, pH = 3.

Kết quả từ hình 3.54 cho thấy, tốc độ trung bình khử DDT ở tất cả các thời điểm phản ứng t_{pr} tại tốc độ khuấy 150 vòng/phút là lớn nhất và tốc độ khuấy 50 vòng/phút là nhỏ nhất.

Tổng hợp phương trình động học của phản ứng khử DDT với các điều kiện phản ứng được giới thiệu trong bảng 3.15.

Bảng 3.15. Bảng tổng hợp phương trình động học của phản ứng khử DDT.

Yếu tố ảnh hưởng		Phương trình động học	Độ dốc
pH (hàm lượng sắt 7,0g/L, tốc độ khuấy 150 vòng/phút)	3	$\ln C_{DDT, pH=3} = -0,370.t + 4,706$	-0,370
	4	$\ln C_{DDT, pH=4} = -0,224.t + 4,647$	-0,224
	5	$\ln C_{DDT, pH=5} = -0,185.t + 4,663$	-0,185
Hàm lượng bột sắt (pH = 3, tốc độ khuấy 150 vòng/phút)	3,5	$\ln C_{DDT, 3,5} = -0,209.t + 4,637$	-0,209
	7,0	$\ln C_{DDT, 7,0} = -0,370.t + 4,706$	-0,370
	10,5	$\ln C_{DDT, 10,5} = -0,456.t + 4,668$	-0,456
Tốc độ khuấy (pH = 3, hàm lượng sắt 10,5 g/L)	50	$\ln C_{DDT, 50} = -0,211.t + 4,636$	-0,211
	100	$\ln C_{DDT, 100} = -0,287.t + 4,666$	-0,287
	150	$\ln C_{DDT, 150} = -0,456.t + 4,677$	-0,456

Bảng 3.15 cho thấy, độ dốc (-k) của các phương trình về $\ln C - t$ là khác nhau:

Ở cùng điều kiện hàm lượng bột sắt ban đầu, khi pH giảm thì độ dốc giảm, hằng số tốc độ phản ứng tăng, khi tăng hàm lượng bột sắt, độ dốc giảm, hằng số tốc độ phản ứng tăng, phù hợp với phương trình phản ứng (3.3). Tăng tốc độ khuấy, độ dốc giảm, hằng số tốc độ phản ứng tăng.

Hàm lượng bột sắt 10,5 g/L với pH = 3 hệ số góc là 0,456, lớn hơn nhiều với pH = 4 hàm lượng bột sắt 7,0 g/L, hệ số góc là 0,224. Như vậy, việc điều chỉnh hàm lượng bột sắt làm tăng làm tốc độ phản ứng tăng tốt hơn điều chỉnh pH. Khuấy 100 vòng/phút với hàm lượng sắt 10,5g/L hệ số góc là 0,287, gần tương

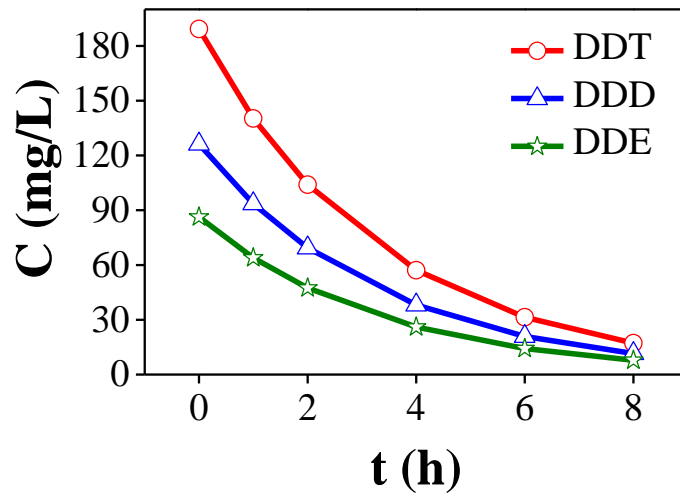
đương với khuấy 150 vòng/phút nhưng hàm lượng bột sắt chỉ là 7,0g/L, hệ số góc là 0,370. Như vậy việc điều chỉnh tốc độ khuấy tương đương với việc tăng hàm lượng sắt, tức là tăng “tiếp xúc – va chạm” các chất phản ứng với nhau, và đều có cùng khả năng làm tăng tốc độ phản ứng.

Kết luận mục 3.3: Kết quả nghiên cứu cho thấy, phản ứng phân hủy DDT bằng bột sắt kim loại tuân theo quy luật động học của phản ứng giả bậc 1 với DDT. Trong điều kiện phản ứng, với pH = 3, hàm lượng sắt 10,5 g/L (diện tích tiếp xúc 1,596 m²/L), tốc độ khuấy 150 vòng/phút cho kết quả phân hủy tốt nhất.

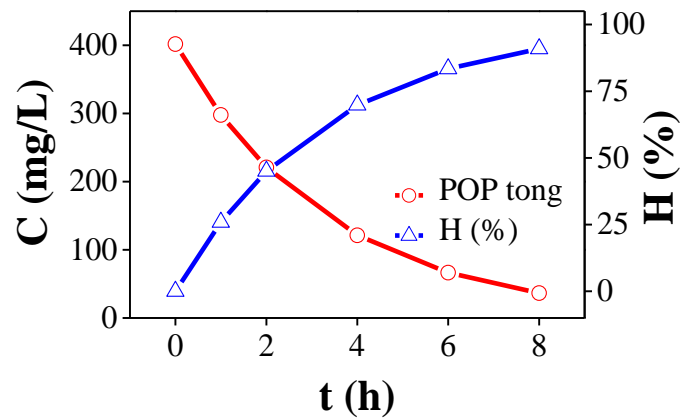
3.4. PHÂN HỦY DDT TÁCH TỪ ĐẤT Ô NHIỄM

Kết quả phân hủy DDT tách từ đất ô nhiễm tại Hòn Trơ, Diễn Châu, Nghệ An bằng bột sắt kim loại sử dụng kết quả nghiên cứu trên mục 3.3. Sự biến đổi hàm lượng DDT theo thời gian phân hủy được giới thiệu trên hình 3.55. Kết quả cho thấy, hàm lượng của các chất DDT, DDD, DDE giảm dần theo thời gian và giảm mạnh trong khoảng thời gian từ 0 đến 4h với hiệu suất xử lý đạt 69,85% (hình 3.54).

Tốc độ khử trung bình trong khoảng 4 giờ đầu tiên đạt 17,54 mg/Lh, trong 4 giờ tiếp theo tốc độ khử trung bình đạt được 5,30 mg/hL. Như vậy, trong giai đoạn đầu tiên khả năng khử là mạnh nhất và giảm dần trong giai đoạn sau của phản ứng. Điều này có thể do hàm lượng bột sắt giảm dần, một phần bị oxi hóa theo thời gian thành Fe²⁺ và Fe³⁺. Sau 8 giờ phân hủy, nồng độ DDT giảm từ 189,3 mg/L xuống còn 17,21mg/L; nồng độ của DDD giảm từ 126,2mg/L xuống còn 11,47mg/L; nồng độ của DDE giảm từ 80,3mg/L xuống còn 7,85mg/L. Hiệu suất tổng trong quá trình xử lý đạt 90,91% (hình 3.55).



Hình 3.54. Hàm lượng DDT tại các thời điểm khác nhau.



Hình 3.55. Hàm lượng DDT tổng và hiệu suất xử lý tại các thời điểm khác nhau.

Kết quả phân hủy này phù hợp với nghiên cứu được trình bày trên mục 3.3, tuy nhiên, hiệu suất xử lý giảm hơn nhiều. Điều này được giải thích, trong mẫu dung dịch tách từ đất ô nhiễm có chứa nhiều thành phần hữu cơ khác nhau được tách ra từ đất, các thành phần hữu cơ này có thể tương tác với bột sắt kim loại. Quá trình khử DDT trong dung dịch chiết bằng bột sắt kim loại chịu sự cạnh tranh của các hợp chất hữu cơ có trong dung dịch chiết.

Kết quả này cho thấy, bột sắt kim loại có khả năng phân hủy DDT tốt trong dung dịch chiết từ đất ô nhiễm.

KẾT LUẬN

Đề tài đã nghiên cứu động học quá trình khử DDT bằng phương pháp điện hóa (phương pháp CV và phương pháp thế tĩnh) trong dung môi etanol với chất điện li CaCl_2 , đồng thời nghiên cứu động học phân hủy DDT bằng phương pháp hóa học sử dụng bột sắt kim loại, kết quả chính đạt được cụ thể là:

1. Thực nghiệm nghiên cứu khử DDT bằng phương pháp CV cho thấy, hệ dung môi etanol + CaCl_2 thuận lợi cho quá trình khử điện hóa DDT với sự xuất hiện trên đường phân cực CV ba phản ứng điện hóa tại các điện thế phản ứng -0,46V (khử DDT), -1,32V (khử DDD) và -1,58V. Dòng động học khử tới hạn và điện thế tới hạn của các phản ứng được xác định:
 - Phản ứng khử DDT có $J_{gh} = -0,505\text{mA/cm}^2$, $E_{gh} = -0,85\text{V}$.
 - Phản ứng khử DDD có $J_{gh} = -0,331\text{mA/cm}^2$, $E_{gh} = -1,55\text{V}$.
2. Phân hủy DDT bằng phân cực 150 phút tại thế tĩnh E_{PS} , trong đó $E_{PS} = E_{gh}$ trên đây, đạt hiệu suất điện phân khá cao, tại $E_{PS} = -2,0\text{V}$ là $H = 65,23\%$.
3. Phân hủy mẫu DDT trong phòng thí nghiệm bằng bột sắt tại pH = 3, có khuấy 150 vòng/phút trong 8 giờ, cho thấy hiệu suất phân hủy đạt tới 97,04%, và động học biểu kiến của phản ứng phân hủy là bậc 1.
4. Ứng dụng các kết quả trên đây cho phân hủy DDT tổng tách từ đất ô nhiễm Hòn Trơ bằng bột sắt kim loại chế tạo được (viện KTND) cho hiệu suất xử lý cao, đạt 90,91%, đáp ứng được yêu cầu xử lý đất ô nhiễm hiện nay.
5. Ứng dụng kết quả phân cực thế tĩnh cho phép sử dụng phương pháp điện hóa với điện thế phân cực cao, từ -2,0V có thể khử DDT và các dẫn xuất trong dung dịch ô nhiễm DDT.
6. Trên cơ sở khoa học thu được từ nghiên cứu phân hủy điện hóa và kết quả thực nghiệm khử bằng bột sắt trên đây cho phép khẳng định việc xử lý DDT hoàn nguyên đất ô nhiễm hoàn toàn có thể thực hiện được bằng công nghệ trong nước.

CÁC CÔNG TRÌNH KHOA HỌC ĐÃ CÔNG BỐ

1. **Trần Quang Thiện**, Nguyễn Quang Hợp, Lê Xuân Quế (2016), “Xác định thế và dòng động học của phản ứng khử DDT trên đường phân cực CV”, *Tạp chí Phân tích Lý – Hóa – Sinh*, Số 3, Tr.85-92.
2. **Trần Quang Thiện**, Lê Xuân Quế (2016), “Nghiên cứu tương quan dòng động học khử các dẫn xuất DDT với nồng độ và tốc độ quét trong phương pháp CV”, *Tạp chí Phân tích Lý – Hóa – Sinh*, Số 4, Tr.80-86.
3. **Trần Quang Thiện**, Trần Thị Huyền, Lê Xuân Quế (2016), “Phân hủy thuốc trừ sâu chứa DDT tồn lưu trong đất ô nhiễm bằng bột sắt kích thước nano”, *Tạp chí Hóa học & Ứng dụng*, số 01, Tr.29-32.
4. Nguyễn Quang Hợp, **Trần Quang Thiện**, Dương Quang Huân, Nguyễn Văn Bằng, Lê Xuân Quế (2015), “Nghiên cứu tách thuốc bảo vệ thực vật khó phân hủy (POP) tồn dư trong đất bằng phương pháp chiết nước với phụ gia QH2”, *Tạp chí hóa học*, T.53(4E1), Tr.1-4.
5. **Trần Quang Thiện**, Nguyễn Quang Hợp, Dương Quang Huân, Nguyễn Văn Bằng, Lê Xuân Quế (2015), “Phân hủy thuốc bảo vệ thực vật tách chiết từ đất ô nhiễm”, *Tạp chí Hóa học*, số T.53(5e3), Tr.99-102.
6. Nguyễn Quang Hợp, **Trần Quang Thiện**, Dương Quang Huân, Nguyễn Văn Bằng, Lê Xuân Quế (2015), “Nghiên cứu sự ảnh hưởng của các chất phụ gia đến hiệu quả chiết rửa đất ô nhiễm thuốc bảo vệ thực vật khó phân hủy”, *Tạp chí Hóa học*, số T.53(5e3), Tr.103-106.
7. **Trần Quang Thiện**, Lê Xuân Quế, “Nghiên cứu khử phân hủy DDT bằng phân cực điện hóa”, *Tạp chí Hóa học*, (2018 - Đang chờ đăng).

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Lê Huy Bá (2002), *Độc học môi trường*, NXB Đại học Quốc gia TP. Hồ Chí Minh.
- [2] Bùi Cách Tuyên, Nguyễn Mạnh Chinh Phạm Văn Biên (2003), *Cẩm nang thuốc bảo vệ thực vật*, NXB Nông nghiệp.
- [3] Lê Văn Căn (2012), "Nghiên cứu điều chế và ứng dụng thử nghiệm Fe(0) nano để xử lý tồn dư DDT trong đất," Báo cáo đề tài KH-CN cấp Bộ.
- [4] Vũ Mạnh Chiến, Đặng Thị Cẩm Hà, Nghiêm Ngọc Minh (2006), "Nghiên cứu phân loại và khả năng sử dụng DDT của chủng XKNA21 được phân lập từ đất ô nhiễm DDT", *Tạp chí Công nghệ Sinh học*, số 4(2), Tr. 257-264.
- [5] Liên Hợp Quốc (2001), "Công ước Stockholm về các chất thải hữu cơ khó phân hủy", trong *Chương trình liên hợp quốc*.
- [6] Nguyễn Văn Viên, Bùi Trọng Thủy Nguyễn Trần Oánh (2007), *Giáo trình sử dụng thuốc bảo vệ thực vật*, NXB Giáo dục.
- [7] Phạm Việt Đức, Lê Đức (2010), "Testing of nano iron for removal of DDT in soils", *Journal of Science - Natural Sciences and Technology*, vol. 26 (5S), pp. 696-702.
- [8] Nguyễn Xuân Huân, Lê Thị Thùy An, Phan Thị Thùy Dương, Đào Thị Lựu, Trần Thị Thúy, Lê Đức (2012), "Một số yếu tố ảnh hưởng đến hiệu quả xử lý DDT tồn lưu trong môi trường đất và nước bằng sắt nano", *Tạp chí Nông nghiệp và Phát triển nông thôn*, số. 1, Tr. 40-46.
- [9] M.D., M.P.H. Julie Louise Gerberding (2002), *Toxicological Profile for DDT, DDE and DDD*.: Agency for Toxic Substances & Disease Registry.
- [10] R.M. Baxtor (1990), "Reductive dechlorination of certain chlorinated organic compounds by reduced haematin compared with their behaviour in the environment", *Chemosphere*, vol. 21, pp. 451-458.

- [11] Australian Government (2016), Acceptable daily intakes for agricultural and veterinary chemicals, Department of Health office of Chemical Safety, ISSN 1446-1412.
- [12] Hainer P.J Kealey (2002), *Analytical Chemistry, BIOS.:* Scientific Publishers Limited.
- [13] M. M. Shah, D. P. Barr, N. Chung, and Aust S.D. (1992), "Use of white rotfungi for the degradation of environmental chemicals", *Toxicology letters*, vol. 65, pp. 493- 501.
- [14] Paul G. Tratnyek Abinas Agrawal (1996), "Reduction of nitro aromatic compounds by zero-valent iron metal", *Environmental Science Technology*, vol. 30(1), pp. 143-160.
- [15] David L. Sedlak Christina R. Keenan (2008), "Factors affecting the yield of oxidants from the reaction of nanoparticulate zero-valent iron and oxygen", *Environmental Science Technology*, vol. 42, pp. 1262-1267.
- [16] Do-Gun Kim, Hang-Sik Shin Yu-Hoon Hwang (2011), "Mechanism study of nitrate reduction by nano zero valent iron", *Journal of Hazardous Materials*, vol. 185, pp. 1513–1521.
- [17] Megharaj Mallavarapu, Ravendra Naidu Yunfei Xi (2010), "Reduction and adsorption of Pb^{2+} in aqueous solution by nano-zero-valent iron-A SEM, TEM and XPS study", *Materials Research Bulletin*, vol. 45, pp. 1361–1367.
- [18] Lê Quốc Trung (2011), “Nghiên cứu động học quá trình chuyển hóa bằng sắt, kẽm hóa trị không với 2,4,6 - trinitrotoluene và 2,4,6 – trinitroresorxin”, Luận án tiến sĩ, Viện Khoa học và Công nghệ Quân sự.
- [19] Nguyễn Thị Kim Thường Nguyễn Thị Nhung (2007), "Nghiên cứu tổng hợp Nano sắt bằng phương pháp hoá học", *Tạp chí Khoa học ĐHQGHN, Khoa học Tự nhiên và Công nghệ*, số. 23, Tr. 253 – 256.

- [20] Christopher W., Roske I., Francis Cheng Derek F. Laine (2008), "Electrochemical detection of triacetone triperoxide employing the electrocatalytic reaction of iron(II/III)-ethylenediaminetetraacetate and hydrogen peroxide", *Analytica chimica acta*, vol. 608, pp. 56-60.
- [21] Feitz A. J, Waite T. D Joo S. H (2004), "Oxidative degradation of the carbothioate herbicide, molinate, using nanoscale zero-valent iron", *Environmental Science & Technology*, vol. 38, pp. 2242-2247.
- [22] Nguyễn Thị Kim Thường Nguyễn Thị Nhung (2007), "Nghiên cứu tổng hợp nano sắt bằng phương pháp hóa học", *Tạp chí Khoa học ĐHQG Hà Nội*, vol. 23, pp. 253-256.
- [23] Mohammed Sidhoum, Pisha Wanaratna Christos Christodoulatos (2006), "Kinetics of RDX degradation by zero-valent iron (ZVI)", *Journal of Hazardous Materials*, vol. 136, pp. 68-74.
- [24] Aniruddha B. Pandit Parag R. Gogate (2004), "A review of imperative technologies for wastewater treatment II: hybrid methods", *Advances in Environmental Research*, vol. 8, pp. 553-597.
- [25] W. Mroziak, Z. Kaczyński, P. Stepnowski E.M. Siedlecka (2008), "Degradation of 1-butyl-3-methylimidazolium chloride ionic liquid in a Fenton-like system", *Journal of Hazardous Materials*, vol. 154, pp. 893-900.
- [26] Zhongzhi Zhang, Wei Qiao, Xiaofang Wei, Yueming Guan, Qingxia Ma, Yingchun Guan Mang Lu (2010), "Remediation of petroleumcontaminated soil after composting by sequential treatment with Fenton like oxidation and biodegradation", *Bioresource Technology*, vol. 101, pp. 2106-2113.
- [27] Laine I., Francis Cheng Derek F. (2007), "The destruction of organic pollutants under mild reaction conditions: A review", *Journal of Microchemical*, vol. 85, pp. 183-193.

- [28] Verunica Garcí'a Molina, Miguel A. Bauos, Jaime Gimenez, Santiago Esplugas Marc Pera Titus (2004), "Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review", *Applied Catalysis B:environmental*, vol. 47, pp. 219-256.
- [29] Zhongzhi Zhang, Wei Qiao, Xiaofang Wei, Yueming Guan, Qingxia Ma, Yingchun Guan Mang Lu (2010), "Remediation of petroleumcontaminated soil after composting by sequential treatment with Fenton like oxidation and biodegradation", *Bioresource Technology*, vol. 101, pp. 2106-2113.
- [30] Flovio T. Silva, Teresa C.B. Paiva Marcio Barreto Rodrigues (2009), "Optimization of Brazilian TNT industry wastewater treatment using combined zero-valent iron and fenton processes", *Journal of Hazardous Materials*, vol. 168, pp. 1065-1069.
- [31] Verunica Garcí'a Molina, Miguel A. Bauos, Jaime Gimenez, Santiago Esplugas Marc Pera Titus (2004), "Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review", *Applied Catalysis B:environmental*, vol. 47, pp. 219-256.
- [32] Flovio T. Silva, Teresa C.B. Paiva Marcio Barreto Rodrigues (2009), "Combined zero-valent iron and fenton processes for the treatment of Brazilian TNT industry wastewater", *Journal of Hazardous Materials*, vol. 165, pp. 1224-1228.
- [33] Trần Văn Nhân (2004), *Hóa lí*, tập 3, NXB Giáo dục.
- [34] Yu Man Lin, Xaio Quan Shan, Zu Liang Chen, Xin Zhang (2010), "Degradation of 2,4,6-trinitrotoluene (TNT) from explosive wastewater using nanoscale zero-valent iron", *Chemical Engineering Journal*, vol. 75, pp. 915-921.

- [35] Yu Man Lin, Zu Liang Chen Xin Zhang (2009), "2,4,6-Trinitrotoluene reduction kinetics in aqueous solution using nanoscale zero-valent iron", *Journal of Hazardous Materials*, vol. 165, pp. 923-927.
- [36] Eric D. Van Hullebusch, Michel Cassir, Alain Bermond Kaidar Ayoub (2010), "Application of advanced oxidation processes for TNT removal: A Review", *Journal of Hazardous Materials*, vol. 178, pp. 10-28.
- [37] Verunica Garcí'a Molina, Miguel A. Bauos, Jaime Gimenez, Santiago Esplugas Marc Pera Titus (2004), "Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review", *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 47, pp. 219-256.
- [38] A.Schierz, U.Trommler, C.P.Horwitz, T.J.Collins, F.D.Kopinke A.Georgi (2007), "Humic acid modified Fenton reagent for enhancement of the working pH range", *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 72, pp. 26–36.
- [39] B.K.G Theng, M.L. Mora E.G. Garrido-Ramírez(2010), "Clays and oxide minerals as catalysts and nanocatalysts in Fenton-like reactions: A review", *Applied Clay Science*, vol. 47, pp. 182-192.
- [40] Charles E. Schaefer, Jean M. Lowey Mark E. Fuller (2007), "Degradation of explosives related compounds using nickel catalysts", *Chemosphere*, vol. 67, pp. 419-427.
- [41] Kremer M.L. (1999), "Mechanism of the Fenton reaction, Evidence for a new intermediate", *Physical Chemical Physic*, vol. 1, pp. 3595-3605.
- [42] Walling C. (1975), "Fenton's Reagent Revisited", *Accounts of Chemical Research*, vol. 8, pp. 125-131.
- [43] Trương Ngọc Liên (2004), *Ăn mòn và bảo vệ kim loại*, NXB Khoa học và Kỹ thuật.
- [44] Trịnh Xuân Sến (2004), *Điện hóa học*, NXB ĐHQG Hà Nội.

- [45] Trương Ngọc Liên (2000), *Điện hóa lý thuyết*, NXB Khoa học và Kỹ thuật.
- [46] Bộ Y tế (2007), *Hóa học hữu cơ*, NXB Y học.
- [47] Guodong Fang , Dionysios D. Dionysiou , Cun Liu , Juan Gao Changyin Zhu (2016), "Efficient transformation of DDTs with Persulfate Activation by Zero-valent Iron Nanoparticles: A Mechanistic Study", *Journal of Hazardous Materials*, vol. 316, pp. 232–241.
- [48] Gioia F. Murena F. (2004), "Catalytic hydrotreating of 2,4'- DDT and 4,4'-DDT", *J. Hazard. Mater.*, vol. 112, p. 151.
- [49] Dickson J.R., Wilkinson D. Brinkman D.W. (1995), "Full scale hydrotreatment of polychlorinated biphenyls in the presence of used lubricating oils", *Environ. Sci. Technol*, vol. 29, p. 87.
- [50] Famiglietti V., Gioia F. Murena F., (1993) "Detoxification of chlorinated organic compounds using hydrodechlorination on sulfidated NiO-MoO₃/γ-Al₂O₃ catalyst. Kinetic analysis and effect of temperature", *Environ. Prog*, vol. 12, p. 231.
- [51] Gioia F. Murena F. (2002), "Catalytical hydrodechlorination of decachlorobiphenyl", *Appl. Catal. B: Environ*, vol. 38, p. 39.
- [52] Kume A., Sajiki H. Monguchi Y. (2006), "Facile and catalytic degradation method of DDT using Pd/C–Et₃N system under ambient pressure and temperature", *Tetrahedron*, vol. 62, p. 8384.
- [53] Chang T. Lin C. (2007), "Photosensitized reduction of DDT using visible light: The intermediates and pathways of dechlorination", *Chemosphere*, vol. 66, p. 1003.
- [54] Shinkova N.A., Perosa A., Tundo P. Zinovyev S.S. (2005), "Liquid phase hydrodechlorination of dieldrin and DDT over Pd/C and Raney-Ni", *Appl. Catal. B: Environ*, vol. 55, p. 39.

- [55] Belokopytov Y.V. Serguchev Y.A. (2001), "Kinetics and Mechanism of the Heterogeneous Catalytic Hydrogenolysis of Chlorobenzenes and Chlorocyclohexanes", *Kinet. Catal*, vol. 42, p. 195.
- [56] Morozov S.V., Anshits N.N., Tsiganova S.I., Anshits A.G. Suzdorf A.R. (1994), "Gas phase hydrodechlorination of chlorinated aromatic compounds on nickel catalysts", *Catal. Lett*, vol. 29, p. 49.
- [57] Dakoji S.R., Hughes R.C., Carmody R.E. Roth J.A. (1994), "Hydrogenolysis of polychlorinated biphenyls by sodium borohydride with homogeneous and heterogeneous nickel catalysts. Environ", *Sci. Technol*, vol. 28, p. 80.
- [58] Yuan G., Patterson P.M., Keane M.A. Amorim C. (2005), "Catalytic hydrodechlorination over Pd supported on amorphous and structured carbon", *J. Cat*, vol. 234, p. 268.
- [59] Keane M.A. Shin E. (2000), "Gas phase catalytic hydroprocessing of trichlorophenols", *J. Chem. Technol. Biotechnol*, vol. 75, p. 159.
- [60] Keane M.A. (2004), "Hydrodehalogenation of haloarenes over Silica supported Pd and Ni: A consideration of catalytic activity/selectivity and haloarene reactivity", *Appl. Cat. A: General*, vol. 271, p. 109.
- [61] de Jong V., Louw R. Santoro D. (2003), "Hydrodehalogenation of chlorobenzene on activated carbon and activated carbon supported catalysts", *Chemosphere*, vol. 50, p. 1255.
- [62] Gallagher E.J., Famiglietti V. Gioia F. (1994), "Effect of hydrogen pressure on detoxification of 1,2,3-trichlorobenzene by catalytic hydrodechlorination with both unsulphided and sulphided Ni-Mo/ γ -Al₂O₃ catalyst", *J. Hazard. Mater*, vol. 38, p. 277.
- [63] Uddin M.A., Muto A., Iwamoto T., Sakata Y., Kusano Y. Lingaiah N. (2000), "Vapour phase catalytic hydrodechlorination of chlorobenzene

- over Ni-carbon composite catalysts", *J. Mol. Catal. A: Chemical*, vol. 161, p. 157.
- [64] Wojciech Piechocki, Stanisław Gryglewicz (2010), "Conversion Pathways of DDT and Its Derivatives during Catalytic Hydrodechlorination", *Polish J. of Environ. Stud*, vol. 19(4), pp. 715-721.
- [65] Wenbo Yang, Chenxi Zhang, Yuyang Zhao, Chen Gong, Xiaomin Sun, , Qingzhu Zhang, Wenxing Wang, Jing Bai (2013), "Theoretical study on the OH-initiated atmospheric reaction of 1,1,1-trichloro-2,2-bis(4-chlorophenyl) ethane (DDT)", *Atmospheric Environment*, vol. 67, pp. 177-183.
- [66] Lê Xuân Quế Dương Quang Huân (2013), "Báo cáo khoa học: Xử lý đất ô nhiễm thuốc BVTV khó phân hủy - POP", ĐHSP Hà Nội 2.
- [67] D.G. Peters P. Vanalabhpatana (2005), "Catalytic reduction of 1,6-dihalo hexanes by nickel(I) salen electrogenerated at glassy carbon cathodes in dimethylformamide", *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 152, p. E222.
- [68] P. Du, K.J. Griffith, J.A. Karty, M.S. Mubarak, K. Raghavachari, D.G. Peters M.P. Foley (2010), "Electrochemistry of substituted salen complexes of nickel(II): Nickel(I)-catalyzed reduction of alkyl and acetylenic halides", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 647, p. 194.
- [69] G. Sandonà, C. Durante, A. Gennaro A.A. Isse (2009), "Voltammetric investigation of the dissociative electron transfer to polychloromethanes at catalytic and noncatalytic electrodes", *Electrochimica Acta*, vol. 54, p. 3235.
- [70] J.A. Karty, D.G. Peters A.A. Peverly (2013), "Electrochemical reduction of (1R,2r,3S,4R,5r,6S) - hexachlorocyclohexane (Lindane) at silver

- cathodes in organic and aqueous-organic media", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 692, p. 66.
- [71] Paul Tratnyek and Matheson (1994), "Kinetics of reactions of chlorine dioxin (OCIO) in water – II. Quantitative structure-activity relationships for phenolic compounds", *War. Res.*, vol. 28(1), pp. 57-66.
- [72] R.J. Lacoste I. Rosenthal (2014), "Systematic polarographic study of the aromatic chloroethanes, Journal of the American Chemical Society 81 (1959) 3268. 430 C.M. McGuire, D.G. Peters", *Electrochimica Acta*, vol. 137, pp. 423–430.
- [73] S.J. Reddy A.S. Reddy (1984), "Electrochemical reduction of DDT at the hanging mercury drop electrode", *Indian Journal of Chemistry*, vol. 23A, p. 619.
- [74] I. Bala, M. Singh R. Tandon (1986), "Investigations on the kinetics and mechanism of polarographic reduction of methoxychlor and DDT", *Zeitschrift für Physikalische Chemie (Leipzig)*, vol. 267, p. 340.
- [75] W. Jedral, S. Lait, P. Keech, N.J. Bunce S.G. Merica (1999), "Electrochemical reduction and oxidation of DDT", *Canadian Journal of Chemistry*, vol. 77, p. 1281.
- [76] J.F. Rusling, Q. Huang S. Schweizer (1994), "Electrolytic dechlorination of DDT in a bicontinuous microemulsion", *Chemosphere*, vol. 28, p. 961.
- [77] P.C. Gach, D.G. Peters M.S. Mubarak (2006), "Electrochemical reduction of 4,4 - (2,2,2 - trichloroethane - 1,1-diyl)bis(chlorobenzene) (DDT) and 4,4 - (2,2-dichloroethane-1,1-diyl) bis (chlorobenzene) (DDD) at carbon cathodes in dimethylformamide", *Electroanalysis*, vol. 18, p. 417.
- [78] W.F. Carroll Jr., B.C. Willett, E.C. Torp, D.G. Peters D.M. La Perriere (1999), "Radicals and carbanions as intermediates in the electrochemical reduction of 1-iododecane at mercury. Effect of potential, electrolysis

- time, and water concentration on the mechanism", *Journal of the American Chemical Society*, vol. 101, p. 7561.
- [79] Dennis G. Peters Caitlyn M. McGuire (2014), "Electrochemical dechlorination of 4,4 - (2,2,2 -trichloroethane -1 , 1-diyl)bis(chlorobenzene) (DDT) at silver cathodes", *Electrochimica Acta* , vol. 137, pp. 423–430.
- [80] Jonathan A. Karty, Dennis G. Peters, Elizabeth R. Wagoner (2013), "Catalytic reduction of 4,4 -(2,2,2-trichloroethane-1,1-diyl)bis (chlorobenzene) (DDT) with nickel(I) salen electrogenerated at vitreous carbon cathodes in dimethylformamide", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 706, pp. 55–63.
- [81] M.S. Mubarak, J.A. Karty, D.G. Peters P.C. Gach (2006), "Catalytic reduction of 4,4-(2,2,2-trichloroethane-1,1-diyl) bis (chlorobenzene) with cobalt (I) salen electrogenerated at vitreous carbon cathodes in dimethylformamide", *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 154, p. F1.
- [82] A. Thomas, B.-C. Han, C.A. Hansen J.-G. Shao(2010), "DDT-reductive dechlorination catalyzed by cobalt phthalocyanine, 2,3- and 3,4-tetrapyrroldoporphyrine complexes in non-aqueous media", *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, vol. 14, p. 133.
- [83] Y. Fang, W. Shen, G. Lu, Y. Zhang, Z. Ou, K.M. Kadish W. Zhu (2011), "Reductive dechlorination of DDT electrocatalyzed by synthetic cobalt porphyrins in N,N - dimethylformamide", *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, vol. 15, p. 66.
- [84] J.A. Karty, D.G. Peters E.R. Wagoner (2013), "Catalytic reduction of 4,4 - (2,2,2- trichloroethane - 1,1-diyl)bis(chlorobenzene) (DDT) with nickel(I) salen electrogenerated at vitreous carbon cathodes in dimethylformamid", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 706, p. 55.

- [85] H. Shimakoshi, Y. Hisaeda M.A. Jabbar (2007), "Enhanced reactivity of hydrophobic vitamin B12 towards the dechlorination of DDT in ionic liquid", *Chemical Communications*, vol. 1, pp. 1653.
- [86] L. Falciola, P.R. Mussini, A. Gennaro A.A. Isse (2006), "Relevance of electron transfer mechanism in electrocatalysis: the reduction of organic halides at silver electrodes", *Chemical Communications*, vol. 1, pp. 344.
- [87] A. De Giusti, A. Gennaro, L. Falciola, P.R. Mussini A.A. Isse (2006), "Electrochemical reduction of benzyl halides at a silver electrode", *Electrochimica Acta*, vol. 51, pp. 4956.
- [88] S. Gottardello, C. Durante, A. Gennaro A.A. Isse (2008), "Dissociative electron transfer to organic halides: Electrocatalysis at metal cathodes", *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 10, pp. 2409.
- [89] Antonio Lopez, Giuseppe Mascolo and Antonio Detomaso-Italia Angela Volpe (2004), "Chlorinated herbicide (trallate) dehalogenation by iron powder", *Chemosphere ISSN Codencmshaf*, vol. 57 (7), no. 0045-6535, pp. 579-586.
- [90] Larry R. Faulkner Allen J. Bard (2001), *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, 2nd ed., Wiley Ed., Ed. New York: ISBN: 978-0-471-04372-0.
- [91] Adi Setyo Purnomo (2011), "Basic studies and applications on bioremediation of DDT", *International Biodeterioration & Biodegradation*, vol. 65 (2011), pp. 921 - 930.
- [92] Daniel W.E., and Zhang W Li X. (2006), "Zero-valent iron nanoparticles for Abatement of Environmental Pollutants: Materials and Engineering Aspects", *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, vol. 31, pp. 111-122.

- [93] Wei-xian Zhang (2003), "Nanoscale iron particles for environmental remediation: An overview", *Journal of Nanoparticle Research*, vol. 5, pp. 323–332, (2003).
- [94] Lê Đức (2012), "Xử lý đất ô nhiễm tại Tiên Du - Bắc Ninh," Đề tài khoa học cấp Bộ, Hà Nội.
- [95] Trung tâm phân tích và chuyển giao công nghệ môi trường - Viện Môi trường Nông nghiệp (2012), "Ứng dụng GC/MS phân tích các chất hữu cơ trong nước".
- [96] Bộ Tài nguyên và Môi trường (2015), "Báo cáo đánh giá 5 năm thực hiện Quyết định 1946/QĐ-TTG của Thủ tướng chính phủ".
- [97] B. I. Kharisov et al. (2012), "Iron-containing nanomaterials: synthesis, properties, and environmental applications", *RSC Advances*, 2, pp. 9325-9358.
- [98] Yan W. L.; Lien H. L. and Zhang W. X. (2013), "Iron nanoparticles for environmental clean-up: Recent developments and future outlook", *Environmental Science: Processes and Impacts*, 15 (1), pp.63-77.
- [99] M. Taghizadeh, D. Y. Kebria, G. Darvishi and F. G. Kootenaei (2013), "The use of nano zero valent iron in remediation of contaminated soil and groundwater", *International J. of Scientific Research in Environmental Sciences*, 1(7), pp.152-157.
- [100] Belen Batanero, Marina Ramirez-Moreno, Fructuoso Barba (2016), Electrochemical transformation of DDT into new 2-(Bis(4-chlorophenyl)methylene) and 2-(Bis(4-chlorophenyl)methyl) phenanthro[9,10- d] [1,3] dioxoles, *Tetrahedron Letters* 57 pp. 2290–2293.
- [101] Nguyễn Đình Huệ, Trần Kim Thanh, Nguyễn Thị Thu (2003), *Động Hóa học và xúc tác*, NXB Giáo dục, Tr. 10-11.
- [102] Phạm Thanh Hiền và Huỳnh Hồng Quang (2008), "Sắc ký khí ghép khối phổ và một số ứng dụng", Viện Sốt rét - Ký Sinh trùng - Côn trùng Quy Nhơn.

PHỤ LỤC