# NGHIÊN CỨU LOẠI BỎ DƯ LƯỢNG THUỐC TRỪ SÂU CHLORPYRIFOS BẰNG CHẤT XÚC TÁC QUANG $TiO_2$

## STUDY ON THE REMOVAL OF PESTICIDE RESIDUE CHLORPYRIFOS USING $TiO_2$ PHOTOCATALYST

**Nguyễn Thị Mai Hương**

*Khoa Công nghệ thực phẩm, Trường Đại học Kinh tế - Kỹ thuật Công nghiệp*

Đến Tòa soạn ngày 27/02/2025, chấp nhận đăng ngày 24/3/2025

**Tóm tắt:** Nghiên cứu này khảo sát việc sử dụng vật liệu $TiO_2$ ứng dụng loại bỏ dư lượng thuốc trừ sâu chlorpyrifos (CHP). Đặc tính của $TiO_2$ được xác định bằng các phương pháp SEM, phân tích phổ EDS và UV-vis. Quang phổ UV-vis xác nhận khả năng hoạt động tốt của $TiO_2$ dưới ánh sáng UV, với vùng năng lượng được ước tính vào khoảng 3,1 eV. Khi liều lượng $TiO_2$ từ 0,01 lên 0,1 g, hiệu quả phân hủy CHP cũng tăng từ 38,2 lên 60,3%. Bên cạnh đó, khi nồng độ chất ô nhiễm tăng từ 1 mg/L lên 10 mg/L, hiệu suất phân hủy CHP giảm từ 60,3% xuống 42,7%. Ảnh hưởng của các gốc tự do trong quá trình phân hủy CHP đã được xác định cùng với việc thảo luận về các ưu nhược điểm trong quá trình lại bỏ dư lượng thuốc trừ sâu bằng xúc tác quang $TiO_2$.

**Từ khóa:** $TiO_2$, xúc tác quang oxit kim loại, dư lượng thuốc trừ sâu, ánh sáng UV.

**Abstract:** This study investigates the use of metal oxide photocatalyst ($TiO_2$) to remove chlorpyrifos pesticide residues (CHP). The characteristics of $TiO_2$ are determined using SEM, EDS spectral analysis, and UV-Vis methods. The UV-vis spectra confirmed the good activity of $TiO_2$ under UV light, with the band gap energy found to be 3.1 eV. As the catalyst dosage increased from 0.01 g to 0.1 g, the degradation efficiency rose from 38.2% to 60.3%. However, when the pollutant concentration increased from 1 mg/L to 10 mg/L, the degradation performance of CHP dropped from 60.3% to 42.7%. The main radicals contribute to degradation of CHP was determined, along with the advantages and disadvantages of using $TiO_2$ for pesticide residue removal.

**Keywords:** $TiO_2$, metal oxide photocatalyst, pesticide residue, UV light.

### 1. PHẦN MỞ ĐẦU

Trong những năm gần đây, việc sử dụng thuốc trừ sâu và thuốc bảo vệ thực vật trong nông nghiệp đã trở thành một phần quan trọng trong việc bảo vệ cây trồng và nâng cao năng suất, chất lượng nông sản. Nhưng việc sử dụng không đúng cách các loại thuốc này dẫn đến sự tồn đọng của dư lượng thuốc trừ sâu, thuốc bảo vệ thực vật trên các loại rau quả, gây ra mối nguy hại tiềm tàng cho người tiêu dùng [2]. Tiếp xúc với thuốc trừ sâu thông qua việc ăn được tìm thấy có hại hơn so với tiếp xúc với da, khiến việc ăn thô trái cây và rau quả từ các nguồn không xác định có khả năng gây hại. Tiếp xúc với thuốc trừ sâu ngay cả ở liều thấp có thể gây ra các tác dụng phụ bất lợi cấp tính với các triệu chứng như nhức đầu, phát ban, chóng mặt, buồn nôn và hậu quả lâu dài, bao gồm bệnh ác tính, độc tính đa hệ thống, các vấn đề về sinh nở và khả năng sinh sản và gián đoạn hệ thống trao đổi chất [1].

Các kết quả trước đây đã chỉ ra rằng dư lượng

thuốc bảo vệ thực vật như chlorpyrifos (CHP) và malathion có thể gây ra các tác động tiêu cực đến hệ thần kinh, hệ miễn dịch [7]. Do đó, việc loại bỏ các chất này là một nhiệm vụ cấp bách và cần thiết góp phần tránh rủi ro cho con người cũng như những nguy hại tiềm ẩn tới môi trường.

Hiện nay, có nhiều phương pháp xử lý dư lượng thuốc trừ sâu bao gồm: phương pháp hóa học sử dụng chất oxy hóa mạnh ($O_3$, $Cl_2$, Fenton), hiệu quả cao nhưng có thể tạo sản phẩm phụ độc hại, chi phí lớn; phương pháp vật lý thì hấp phụ bằng than hoạt tính, màng lọc nano có ưu điểm dễ thực hiện nhưng chỉ cô lập chứ không phân hủy hoàn toàn hay phương pháp sinh học sử dụng vi sinh vật hoặc enzyme, thân thiện môi trường nhưng tốc độ xử lý chậm, phụ thuộc vào điều kiện môi trường. Trong số các phương pháp trên, quang xúc tác được đặc biệt quan tâm nhờ khả năng phân hủy chất ô nhiễm hiệu quả. Cơ chế hoạt động của quang xúc tác dựa trên ánh sáng để kích thích quá trình phân tách điện tử – lỗ trống, từ đó tạo ra các gốc tự do có tính oxy hóa mạnh (•OH, $O_2^{\bullet -}$), giúp phân hủy thuốc trừ sâu một cách triệt để. Một trong những chất xúc tác quang được sử dụng rộng rãi nhất là $TiO_2$ (Titanium Dioxide) nhờ các ưu điểm: Có khả năng tạo ra gốc tự do mạnh để phân hủy thuốc trừ sâu mà không tạo sản phẩm phụ độc hại, bền vững trong môi trường. Bên cạnh đó với giá thành thấp, đã được thương mại hóa rộng rãi, $TiO_2$ mang lại lợi ích về mặt kinh tế trong việc xử lý nước thải [3, 4, 5].

Với các đặc tính ưu việt của mình, $TiO_2$ được kỳ vọng là một giải pháp hiệu quả trong việc xử lý dư lượng thuốc trừ sâu, đặc biệt là chlorpyrifos (CHP) trong nước. Do đó, trong nghiên cứu này, chúng tôi tiến hành thí nghiệm sử dụng $TiO_2$ để loại bỏ chlorpyrifos nhằm đánh giá hiệu quả xử lý của phương pháp này.

## 2. ĐỐI TƯỢNG VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

### 2.1. Đối tượng

Vật liệu $TiO_2$ được tổng hợp dựa trên các nghiên cứu của chúng tôi đã được báo cáo trước đó [6].

### 2.2. Phương pháp phân tích đặc tính của vật liệu $TiO_2$

Phân tích hình thái bề mặt của chất xúc tác quang $TiO_2$ được xác định bằng cách sử dụng kính hiển vi điện tử quét (Scanning Electron Microscope, SEM).

Phương pháp phân tích phổ EDS để xác định sự phân bố các nguyên tố trên bề mặt chất xúc tác $TiO_2$.

Phân tích UV-Vis Spectroscopy: Dựa trên kết quả phổ hấp thụ ánh sáng của vật liệu $TiO_2$ để xác định tính chất quang học của chất xúc tác, đồng thời ước tính năng lượng vùng cấm của vật liệu.

### 2.3. Đánh giá hiệu suất loại bỏ dư lượng thuốc trừ sâu CHP bằng vật liệu $TiO_2$

Khả năng phân hủy CHP bằng vật liệu $TiO_2$ dưới ánh sáng UV được bố trí thí nghiệm như sau:

- Yếu tố phi thí nghiệm: nhiệt độ và pH của dung dịch được cố định ở 22$^oC$ và pH 6.0.
- Yếu tố thí nghiệm: Dung dịch chứa CHP với nồng độ ban đầu từ 1 mg/L đến 10 mg/L và liều lượng vật liệu $TiO_2$ từ 0,01 g đến 0,2 g.

Tiến hành lấy dung dịch CHP có chứa 1 lượng $TiO_2$ nhất đinh được đưa vào trong bóng tối 30 phút với mục đích là để $TiO_2$ hấp thụ - phân giải diễn ra.

Sau đó, quá trình phân hủy quang xúc tác được thực hiện thông qua việc chiếu đèn UV vào bình phản ứng. Sau mỗi khoảng thời gian nhất định (20 phút), mẫu dung dịch sẽ được lấy ra đo và khả năng xử lý CHP được tính dựa vào công thức:

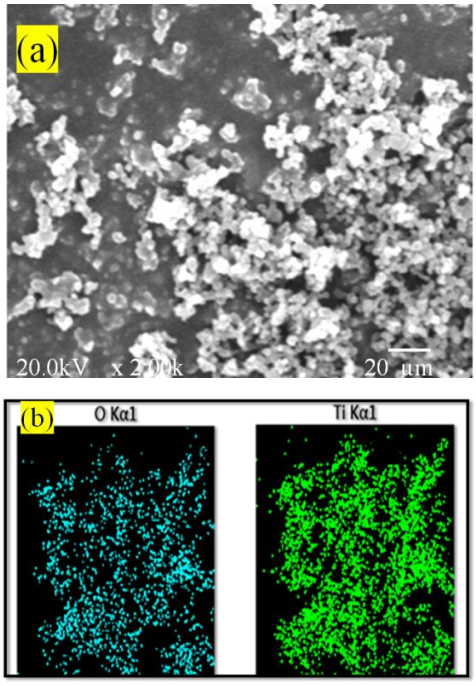
$$\%H = Co\text{-}Ct/\ Co \times 100\ \%$$

Trong đó, H là hiệu suất loại bỏ CHP, Co là nồng độ ban đầu của CHP, Ct là nồng độ còn lại của CHP tại thời gian t.

## 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

### 3.1. Kết quả phân tích đặc tính và tính chất của $TiO_2$

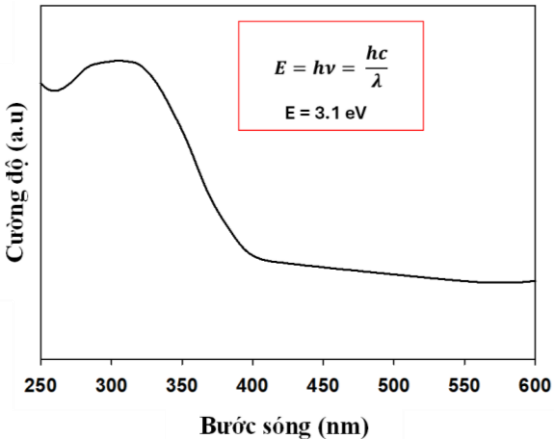
Kết quả phân tích hình ảnh quét điện tử SEM (hình 1a) cho thấy $TiO_2$ có dạng hình cầu đặc trưng với sự phân bố khá đồng nhất, thể hiện sự ổn định của các hạt trên bề mặt xúc tác. Như vậy, các hạt $TiO_2$ được tổng hợp thành công, cùng với việc có cấu trúc đồng nhất sẽ mang lại khả năng tối ưu hóa khả năng ứng dụng của vật liệu trong xử lý CHP.




**Hình 1. Xác định thành phần hóa học và sự phân bố của các nguyên tố trên bề mặt của vật liệu $TiO_2$ bằng phân tích SEM (a) và phân tích EDS (b)**

Ngoài ra, bằng phân tích phổ EDS (hình 1b) mô tả sự phân bố các thành phần của $TiO_2$, kết quả cho thấy sự phân bố đồng đều của titanium và oxy trong các hạt $TiO_2$, xác nhận tính chất hóa học đồng nhất và ổn định của vật liệu [3, 8].

Kết quả phân tích hình 2 phổ hấp thụ ánh sáng UV-vis, cho thấy $TiO_2$ thể hiện khả năng hấp phụ ánh sáng tốt trong vùng tử ngoại, đặc biệt là trong dải bước sóng từ 250 nm đến 400 nm. Đây là một đặc tính quan trọng, vì nó chỉ ra rằng vùng UV có thể kích hoạt các phản ứng quang xúc tác trong quá trình phân hủy CHP, giống như các nghiên cứu trước đây [3, 5].




**Hình 2. Phổ hấp thụ UV – Vis của $TiO_2$**

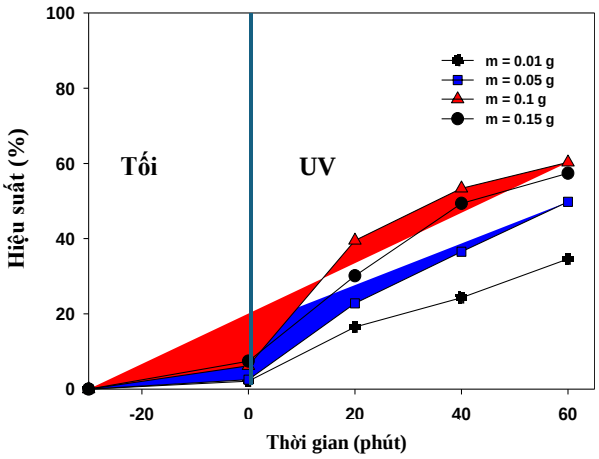
### 3.2. Nghiên cứu các yếu tố ảnh hưởng đến hiệu suất loại bỏ dư lượng thuốc trừ sâu chlorpyrifos của $TiO_2$

#### *3.2.1. Ảnh hưởng của liều lượng $TiO_2$ đến hiệu suất loại dư lượng thuốc trừ sâu chlorpyrifos*

Hình 3 cho thấy sự ảnh hưởng của liều lượng chất xúc tác $TiO_2$ đến hiệu suất loại bỏ CHP, khi liều lượng $TiO_2$ được tăng lên, khả năng loại bỏ CHP cũng tăng theo. Cụ thể, hiệu suất loại bỏ CHP tăng từ 34,6% ở liều lượng 0,01 g lên 60,3% khi sử dụng 0,1 g $TiO_2$. Kết quả thu được giống với các nghiên cứu trước đây về ảnh hưởng của liều lượng chất xúc tác lên khả

năng phân hủy chất ô nhiễm hữu cơ. Kết quả này giải thích dựa trên việc nâng cao lượng chất xúc tác $TiO_2$ sẽ làm tăng diện tích bề mặt cũng như các trung tâm phản ứng, dẫn đến việc hình thành nên nhiều gốc tự do để phân hủy chất ô nhiễm CHP.

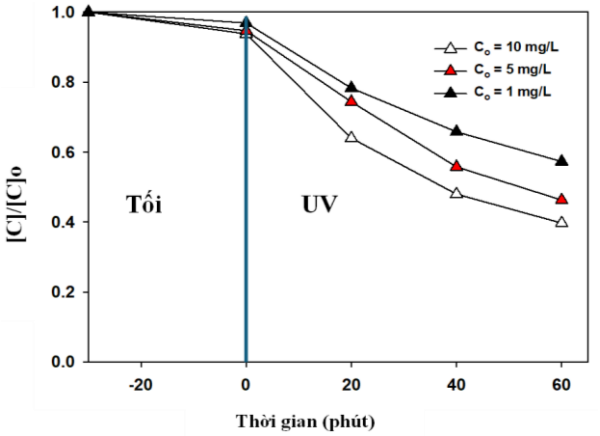
Tuy nhiên, khi liều lượng $TiO_2$ được tăng tiếp lên 0,15 g, hiệu suất loại bỏ CHP lại giảm nhẹ xuống còn 57,4%. Sự suy giảm này được cho là việc tăng quá nhiều $TiO_2$ khiến dung dịch bị đục, làm giảm khả năng truyền sáng. Khi đó, sự tương tác giữa ánh sáng UV và $TiO_2$ bị hạn chế, dẫn đến hiệu quả quang xúc tác bị suy giảm. Điều này nhấn mạnh rằng, mặc dù việc tăng liều lượng chất xúc tác có thể cải thiện hiệu suất ban đầu, nhưng việc sử dụng nồng độ cao $TiO_2$ có thể gây tác dụng phụ và làm suy giảm hiệu quả phân hủy chất ô nhiễm.




**Hình 3. Ảnh hưởng của liều lượng xúc tác đến hiệu suất quá trình loại bỏ dư lượng thuốc trừ sâu CHP bởi $TiO_2$**

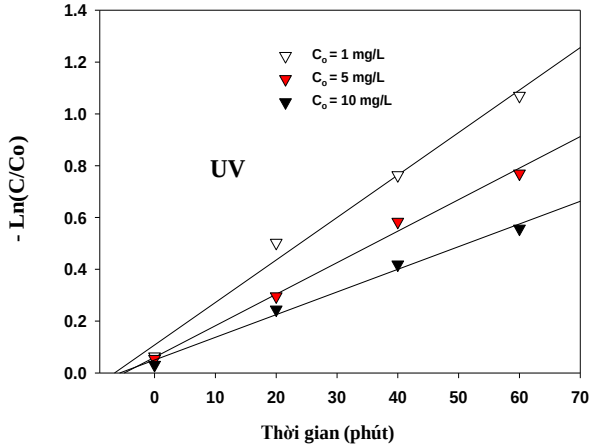
### *3.2.2. Ảnh hưởng của nồng độ ban đầu đến hiệu suất loại bỏ dư lượng thuốc trừ sâu chlorpyrifos của vật liệu $TiO_2$*

Mô tả mối tương quan giữa nồng độ dư lượng thuốc trừ sâu CHP và hiệu suất loại bỏ nó của $TiO_2$ ở hình 4 có thể dễ dàng nhận thấy rằng, khi ở nồng độ cao, hiệu suất phân hủy chất CHP giảm xuống, khi đó khả năng loại bỏ CHP bởi $TiO_2$ trở nên khó khăn hơn.




**Hình 4. Ảnh hưởng của nồng độ ban đầu đến hiệu suất quá trình loại bỏ dư lượng thuốc trừ sâu CHP bởi $TiO_2$**

Cụ thể, hiệu suất loại bỏ CHP ở nồng độ ban đầu 1 mg/L là 60,3%, tuy nhiên nó đã giảm xuống chỉ còn 42,7% ở 10 mg/L. Các nghiên cứu trước đó đã chỉ ra rằng, ở nồng độ cao, sự tương tác của $TiO_2$ với chất ô nhiễm sẽ trở nên khó khăn do sự cạnh tranh của các sản phẩm phụ được tạo ra trong quá trình phân hủy CHP. Đồng thời khi hàm lượng CHP cao trong dung dịch cũng sẽ giảm độ truyền sáng, vì vậy khả năng tương tác giữa tia UV và $TiO_2$ cũng bị ảnh hưởng, dẫn đến hiệu quả loại bỏ CHP bị giảm đi.




**Hình 5. Động học bậc 1 của quá loại bỏ dư lượng thuốc trừ sâu CHP bởi $TiO_2$**

Để hiểu rõ hơn về động học phân hủy CHP bởi $TiO_2$, mô hình động học bậc 1 được sử dụng trong nghiên cứu này. Hình 5 và bảng 1 trình bày chi tiết về hằng số tốc độ phân hủy

(k) cùng với đánh giá tính tương thích và mức độ liên quan của quá trình phân hủy CHP với mô hình động học bậc 1. Giá trị $R^2$ = 0,95-0,99 cho thấy mức độ tương thích cao của quá trình phân hủy CHP với mô hình động học bậc 1.

**Bảng 1. Các tham số của mô hình động học bậc nhất trong quá trình loại bỏ CHP bởi $TiO_2$**

| Nồng độ ban đầu (mg/L) | k (1/phút) | $R^2$ |
|---|---|---|
| 1 | 0,0142 | 0,953 |
| 5 | 0,0122 | 0,993 |
| 10 | 0,0088 | 0,980 |

### *3.2.3. Ảnh hưởng của gốc tự do đến hiệu suất loại bỏ dư lượng thuốc trừ sâu chlorpyrifos của $TiO_2$*

Để tìm ra các gốc tự do tồn tại trong dung dịch cũng như vai trò của chúng trong quá trình phân hủy CHP, một thí nghiệm vô hiệu hóa gốc tự do đã được tiến hành. Bảng 2 cho thấy quá trình phân hủy CHP dưới tác dụng của $TiO_2$ có sự tham gia của các gốc tự do quan trọng, bao gồm gốc $OH^{\bullet}$, $O^{2\bullet-}$ và $h^+$. Trong số các gốc tự do này $O^{2\bullet-}$ được chứng minh là có sự đóng góp lớn nhất vào việc loại bỏ CHP. Các kết quả này cung cấp thêm cơ sở khoa học để hiểu rõ hơn về tác nhân phân hủy CHP bởi chất xúc tác $TiO_2$.

**Bảng 2. Tác nhân trong quá trình loại bỏ CHP bởi $TiO_2$**

| Tác nhân vô hiệu hóa | Hiệu suất trước khi thêm tác nhân vô hiệu hóa | Hiệu suất sau xử lý |
|---|---|---|
| Ethanol/ $OH^{\bullet}$ | 60,3% | 38,4% |
| p-BQ/ $O^{2\bullet-}$ | 60,3% | 31,2% |
| EDTA/ $h^+$ | 60,3% | 36,9% |

## 4. KẾT LUẬN

Nghiên cứu này đã đánh giá hiệu quả của $TiO_2$ trong việc loại bỏ dư lượng thuốc trừ sâu chlorpyrifos (CHP) dưới ánh sáng UV, với hiệu suất đạt 60,3%. Dưới tác dụng của tia UV, quá trình phân tách điện tử của $TiO_2$ được kích hoạt, sau đó hình thành nên các gốc tự do đóng vai trò là tác nhân chính trong việc loại bỏ CHP mà không tạo sản phẩm phụ độc hại. Việc ứng dụng $TiO_2$ mang lại nhiều lợi ích như: giảm ô nhiễm môi trường, bảo vệ nguồn nước và hệ sinh thái, bảo vệ sức khỏe con người, hạn chế nguy cơ tiếp xúc với hóa chất độc hại với chi phí thấp và khả năng ứng dụng rộng rãi. Tuy nhiên, hiệu suất giảm khi nồng độ thuốc trừ sâu cao và $TiO_2$ chỉ hoạt động dưới ánh sáng UV. Do đó, vẫn cần có những nghiên cứu và cải tiến để tăng cường hiệu suất của $TiO_2$, đặc biệt là trong việc mở rộng khả năng hấp thụ ánh sáng  mặt trời để ứng dụng vào thực tế.

## TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1] Alavanja M.C., Ross M.K., Bonner M.R. “Increased Cancer Burden Among Pesticide Applicatorsand Others Due to Pesticide Exposure”, CA Cancer J Clin, 63 (2), 120-142, (2013).

[2] Alokail M.S., Elhalwagy M.E.A., Abd-Alrahman S.H., Alnaami A.M., Hussain S.D., Amer O.E., Sabico S., Al-Daghri N.M. “Pesticide Residues and Associated Health Effects in Marketed Fruits in Saudi Arabia”. Arabian Journal of Chemistry, 17 (11),105993, (2024).

[3] Farner B. J., Cooper E.M., Gardner C., Hodzic E., Ferguson P.L, Gunsch C.K., Wiesner M.R. “Chlorpyrifos Degradation via Photoreactive $TiO_2$ Nanoparticles: Assessing the Impact of a Multi-Component Degradation Scenario”. J Hazard Mater, 61-68, (2019).

[4] Fiorenza R., Di Mauro A., Cantarella M., Iaria C., Scalisi E.M., Brundo M.V., Gulino A., Spitaleri L., Nicotra G.,

Dattilo S. “Preferential Removal of Pesticides from Water by Molecular Imprinting on $TiO_2$ Photocatalysts”. Chemical Engineering Journal, 379, (2020).

[5] Granados-Oliveros G., Páez-Mozo E.A.; Ortega F.M., Ferronato C., Chovelon J.M. “Degradation of Atrazine Using Metalloporphyrins Supported on $TiO_2$ under Visible Light Irradiation”. Appl Catal B, 89, 448-454, (2009).

[6] Huong N.T.M., Thuy N.T., Hoai P.T.T., Huong P.T. “Effective Inhibition of Antibiotic Residues and Bacterial Pathogens in Wastewater Using TiO2 Metal Oxide Photocatalyst”. J Environ Sci Health B, 60(2),70-78, (2025).

[7] Rani M., Shanker U., Jassal V. “Recent Strategies for Removal and Degradation of Persistent & Toxic Organochlorine Pesticides Using Nanoparticles: A Review”. J Environ Manage, 190, 208 - 222, (2017).

[8] Yola M.L., Eren T., Atar N. “A Novel Efficient Photocatalyst Based on TiO2 Nanoparticles Involved Boron Enrichment Waste for Photocatalytic Degradation of Atrazine”. Chemical Engineering Journal, 250, 288 - 294, (2014).

*Thông tin liên hệ:* **Nguyễn Thị Mai Hương**

Điện thoại: 0989.633086 - Email: ntmhuong@uneti.edu.vn

Khoa Công nghệ thực phẩm, Trường Đại học Kinh tế - Kỹ thuật Công nghiệp.