

MỤC LỤC

MỤC LỤC.....	i
DANH MỤC CÁC BẢNG BIỂU	iii
DANH MỤC CÁC HÌNH VẼ, ĐỒ THỊ	iv
MỞ ĐẦU.....	1
CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN.....	3
1.1. Tổng quan về polyanilin (PANi).....	3
1.1.1. Khái niệm chung	3
1.1.2. Tổng hợp polyanilin	4
1.1.3. Tính chất cơ bản và ứng dụng của PANi	5
1.2. Tổng quan đối tượng thực vật ứng dụng trong xử lý môi trường	11
1.2.1. Tình hình nghiên cứu	11
1.2.2. Sinh khối thực vật ứng dụng trong xử lý ô nhiễm môi trường.....	15
1.2.3. Đối tượng thực vật nghiên cứu.....	27
1.3. Tổng quan đối tượng kim loại nghiên cứu.....	36
1.3.1. Giới thiệu chung về asen	36
1.3.2. Giới thiệu chung về đồng	37
1.3.3. Giới thiệu chung về chì	38
1.3.4. Giới thiệu chung về Crom	39
1.4. Tính cấp thiết và định hướng nghiên cứu	41
CHƯƠNG 2. THỰC NGHIỆM VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU	44
2.1. Đối tượng nghiên cứu.....	44
2.2. Hóa chất và dụng cụ, thiết bị.....	45
2.2.1. Hóa chất.....	45
2.2.2. Dụng cụ, thiết bị	45
2.3. Thực nghiệm	46
2.3.1. Tổng hợp vật liệu gốc PANi kết hợp chế phẩm thực vật	46
2.3.2. Khảo sát, đánh giá khả năng hấp phụ kim loại của vật liệu	53
2.4. Các phương pháp nghiên cứu.....	56
2.4.1. Phương pháp hấp phụ.....	56

2.4.2. Phương pháp phổ hồng ngoại (IR)	60
2.4.3. Phương pháp kính hiển vi điện tử quét (SEM).....	60
2.4.4. Phương pháp kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM)	61
2.4.5. Phương pháp diện tích bề mặt riêng (BET).....	61
2.4.6. Phương pháp phổ hấp thụ nguyên tử (AAS)	63
CHƯƠNG 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN	65
3.1. Tổng hợp và nghiên cứu đặc trưng cấu trúc vật liệu.....	65
3.1.1. Hiệu suất chuyển hóa anilin	65
3.1.2. Đặc trưng cấu trúc vật liệu	66
3.2. Khảo sát, đánh giá khả năng hấp phụ anion, ion kim loại của vật liệu.....	88
3.2.1. Nghiên cứu khả năng hấp phụ As(V) theo thời gian.....	88
3.2.2. Nghiên cứu khả năng hấp phụ Cr(VI) theo thời gian.....	89
3.2.3. Nghiên cứu khả năng hấp phụ Cu(II) theo thời gian.....	91
3.2.4. Nghiên cứu khả năng hấp phụ Pb(II) theo thời gian	92
3.3. Nghiên cứu ứng dụng xử lý Cr(VI) và Pb(II) trong môi trường nước.....	97
3.3.1. Khả năng hấp phụ Cr(VI) và Pb(II) của vật liệu tại nồng độ cao.....	97
3.3.2. Yếu tố ảnh hưởng khả năng hấp phụ Cr(VI), Pb(II) của vật liệu lựa chọn	101
3.4. Nghiên cứu mô hình hấp phụ đẳng nhiệt của vật liệu lựa chọn.....	109
3.4.1. Mô hình đẳng nhiệt Langmuir.....	109
3.4.2. Mô hình đẳng nhiệt Freundlich	112
3.5. Nghiên cứu ứng dụng xử lý Pb(II), Cr(VI) trong nước thải	115
3.5.1. Nghiên cứu ứng dụng vật liệu gốc PANi lựa chọn xử lý nước thải	115
3.5.2. Đề xuất giải pháp ứng dụng các vật liệu lựa chọn xử lý Cr(VI), Pb(II).....	118
KẾT LUẬN	120
DANH MỤC CÁC CÔNG TRÌNH KHOA HỌC ĐÃ CÔNG BỐ	122
NHỮNG ĐÓNG GÓP MỚI CỦA LUẬN ÁN	123
TÀI LIỆU THAM KHẢO	124

DANH MỤC CÁC BẢNG BIỂU

STT	BẢNG BIỂU	TRANG
1	Bảng 1. 1. Độ dẫn điện của PANi trong một số môi trường axit	7
2	Bảng 1.2. Thành phần hóa học chủ yếu của lá chè	28
3	Bảng 1.3. Thành phần hóa học chủ yếu của thân, cành lá cây sim	34
4	Bảng 2. 1. Các mẫu vật liệu gốc PANi kết hợp chế phẩm thực vật	44
5	Bảng 2. 2 Hóa chất thí nghiệm sử dụng	45
6	Bảng 2.3. Mối tương quan của RL và dạng mô hình	58
7	Bảng 3.1. Hiệu suất chuyển hóa anilin của các mẫu vật liệu	65
8	Bảng 3.2. Đặc trưng tần số và nhóm chức của Polyanilin	67
9	Bảng 3.3. Pic đặc trưng của cacbohydrat trong thực vật	68
10	Bảng 3.4. Đặc trưng tần số và nhóm chức của chế phẩm bã chè mịn	69
11	Bảng 3.5. Đặc trưng tần số và nhóm chức của PANi, C5, PANi-C5	71
12	Bảng 3.6. Đặc trưng tần số và nhóm chức của PANi, C6, PANi-C6	72
13	Bảng 3.7. Đặc trưng tần số và nhóm chức của S6, S7, S8	73
14	Bảng 3. 8. Đặc trưng tần số và nhóm chức của PANi, S7, PANi-S7	75
15	Bảng 3. 9. Đặc trưng tần số và nhóm chức của PANi, S8, PANi-S8	76
16	Bảng 3. 10. Thông số BET của vật liệu gốc PANi kết hợp chế phẩm bã chè mịn	86
17	Bảng 3. 11. Thông số BET của vật liệu gốc PANi kết hợp chế phẩm bột cây sim	87
19	Bảng 3. 12. Các giá trị thông số mô hình hấp phụ Langmuir đối với Cr(VI)	110
20	Bảng 3. 13. Các giá trị thông số mô hình hấp phụ Langmuir đối với Pb(II)	111
21	Bảng 3. 14. Các giá trị thông số mô hình hấp phụ Freundlich	114
22	Bảng 3.15. Kết quả phân tích nồng độ Cr(VI) trước và sau hấp phụ	117
23	Bảng 3.16. Quy chuẩn kỹ thuật quốc gia về nước thải công nghiệp	118

DANH MỤC CÁC HÌNH VẼ, ĐỒ THỊ

STT	BẢNG BIỂU	TRANG
1	Hình 1. 1. Sơ đồ sự phụ thuộc độ dẫn điện của PANi theo pH	6
2	Hình 1.2. Cấu trúc vách tế bào và mặt cắt ngang vi sợi	16
3	Hình 1.3. Cấu trúc của phân tử xenluloza	16
4	Hình 1.4. Cấu trúc hóa học của các hợp chất chính của hemixenluloza	18
5	Hình 1. 5. Cấu trúc hóa học của lignin	19
6	Hình 1. 6. Phản ứng este hóa giữa xenluloza và axit xitric	23
7	Hình 1. 7. Sơ đồ các phương pháp biến tính polyme	25
8	Hình 1. 8. Nhóm chức ghép nối vào xenluloza tạo vật liệu có nhiều đặc tính tốt	27
9	Hình 1. 9. Hình ảnh cây chè và bã chè	27
10	Hình 1. 10. Một số hợp chất có trong lá chè	29
11	Hình 1. 11. Hình ảnh cây sim	34
12	Hình 1. 12. Công thức cấu tạo của một số hợp chất có trong cành lá cây sim	36
13	Hình 2. 1. Sơ đồ quy trình hoạt hóa chế phẩm bã chè	48
14	Hình 2. 2. Sơ đồ ngâm chiết chế phẩm cành lá cây sim	49
15	Hình 2. 3. Sơ đồ quy trình hoạt hóa cành lá cây sim	50
16	Hình 2. 4 Sơ đồ tổng hợp PANi bằng phương pháp hoá học	51
17	Hình 2. 5. Sơ đồ tổng hợp vật liệu PANi kết hợp chế phẩm thực vật	53
18	Hình 2. 6. Khả năng hấp phụ As(V), Cu(II), Pb(II), Cr(VI) theo thời gian	54
19	Hình 2. 7. Khả năng hấp phụ Pb(II), Cr(VI) theo nồng độ ban đầu C_0	54
20	Hình 2. 8. Khả năng hấp phụ Pb(II), Cr(VI) theo khối lượng VLHP	55

21	Hình 2. 9. Khả năng hấp phụ Pb(II), Cr(VI) theo pH	55
22	Hình 2. 10. Đường hấp phụ đẳng nhiệt	57
23	Hình 2. 11. Sự phụ thuộc của C/q vào C	57
24	Hình 2. 12 Đường hấp phụ đẳng nhiệt hấp phụ Freundlich (a), đồ thị để tìm các hằng số trong phương trình Freundlich (b)	59
25	Hình 2.13. Dải làm việc của các loại điện tử và quang học	61
26	Hình 2.14. Mô hình BET cho hấp phụ đa lớp	62
27	Hình 2.15. Quá trình hấp thu và phát xạ	63
28	Hình 3. 1. Phổ IR của polyanilin (PANi)	67
29	Hình 3. 2. Phổ IR của chế phẩm bã chè mịn C4, C5, C6	69
30	Hình 3. 3. Phổ IR của mẫu vật liệu PANi-C5	70
31	Hình 3. 4. Phổ IR của mẫu vật liệu PANi-C6	72
32	Hình 3. 5. Phổ IR của chế phẩm bột cành lá cây sim (S6, S7, S8)	73
33	Hình 3. 6. Phổ IR của mẫu vật liệu PANi-S7	75
34	Hình 3. 7. Phổ IR của mẫu vật liệu PANi-S8	76
35	Hình 3. 8. Hình ảnh SEM của các mẫu thực vật bã chè C1, C2, C3	78
36	Hình 3. 9. Hình ảnh SEM của các mẫu thực vật bã chè mịn C4, C5, C6	79
37	Hình 3. 10. Hình ảnh SEM của PANi, PANi-C5, PANi-C6	79
38	Hình 3. 11. Hình ảnh SEM của các mẫu bã cành lá cây sim S3, S4, S5	81
39	Hình 3. 12. Hình ảnh SEM của các mẫu bột cành lá cây sim S6, S7, S8	82
40	Hình 3. 13. Hình ảnh SEM của PANi, PANi-S7, PANi-S8	83
41	Hình 3. 14. Ảnh TEM của vật liệu gốc PANi-C6	84
42	Hình 3. 15. Hình ảnh TEM của vật liệu gốc PANi-S8	85
43	Hình 3. 16. Dung lượng hấp phụ As(V) của chế phẩm thực vật theo thời gian	89

44	Hình 3. 17. Dung lượng hấp phụ As(V) của PANi kết hợp chế phẩm thực vật	89
45	Hình 3. 18. Dung lượng hấp phụ Cr(VI) của thực vật theo thời gian	90
46	Hình 3. 19. Dung lượng hấp phụ Cr(VI) của PANi kết hợp thực vật	90
47	Hình 3. 20. Dung lượng hấp phụ Cu(II) của chế phẩm thực vật theo thời gian	91
48	Hình 3. 21. Dung lượng hấp phụ Cu(II) của PANi kết hợp chế phẩm thực vật	92
49	Hình 3. 22. Dung lượng hấp phụ Pb(II) của chế phẩm thực vật theo thời gian	93
50	Hình 3. 23. Dung lượng hấp phụ Pb(II) của PANi kết hợp chế phẩm thực vật	93
51	Hình 3. 24. Quá trình hình thành vật liệu PANi-bã chè và PANi-bột sim	95
52	Hình 3. 25. Vật liệu PANi kết hợp bã chè hoặc bột sim	95
53	Hình 3. 26. Cơ chế hấp phụ As(V) và Cr(VI)	96
54	Hình 3. 27. Cơ chế hấp phụ ion kim loại Cu(II) và Pb(II)	96
55	Hình 3. 28. Dung lượng hấp phụ Cr(VI) của chế phẩm thực vật tại $C_0= 525$ mg/l	97
56	Hình 3.29. Dung lượng hấp phụ Cr(VI) của PANi- thực vật ($C_0= 525$ mg/l)	97
57	Hình 3. 30. Dung lượng hấp phụ Cr(VI) của chế phẩm thực vật tại $C_0= 1075$ mg/l	98
58	Hình 3. 31. Dung lượng hấp phụ Cr(VI) của PANi - thực vật ($C_0= 1075$ mg/l)	98
59	Hình 3. 32. Dung lượng hấp phụ Pb(II) của chế phẩm thực vật tại $C_0= 553$ mg/l	99
60	Hình 3. 33. Dung lượng hấp phụ Pb(II) của PANi - chế phẩm thực	100

	vật ($C_0= 553 \text{ mg/l}$)	
61	Hình 3. 34. Dung lượng hấp phụ Pb(II) của chế phẩm thực vật tại $C_0= 996 \text{ mg/l}$	100
62	Hình 3. 35. Dung lượng hấp phụ Pb(II) của PANi - chế phẩm thực vật ($C_0= 996 \text{ mg/l}$)	101
63	Hình 3. 36. Ảnh hưởng của nồng độ ban đầu tới khả năng hấp phụ Cr(VI)	102
64	Hình 3. 37. Ảnh hưởng của nồng độ ban đầu tới khả năng hấp phụ Pb(II)	103
65	Hình 3. 38. Ảnh hưởng của môi trường pH tới khả năng hấp phụ Cr(VI)	104
66	Hình 3. 39. Ảnh hưởng của môi trường pH tới khả năng hấp phụ Pb(II)	104
67	Hình 3.40. Đồ thị xác định điểm đẳng điện của vật liệu gốc PANi	105
68	Hình 3. 41. Ảnh hưởng của khối lượng vật liệu tới khả năng hấp phụ Cr(VI)	106
69	Hình 3. 42. Ảnh hưởng của khối lượng vật liệu tới khả năng hấp phụ Pb(II)	108
70	Hình 3. 43. Mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir của PANi-C5/Cr(VI)	109
71	Hình 3. 44. Mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir của PANi-C6/Cr(VI)	109
72	Hình 3. 45. Mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir của PANi-S7/Cr(VI)	109
73	Hình 3. 46. Mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir của PANi-S8/Cr(VI)	109
74	Hình 3. 47. Mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir của PANi-C5/Pb(II)	111

75	Hình 3. 48. Mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir của PANi-C6/Pb(II)	111
76	Hình 3. 49. Mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir của PANi-S7/Pb(II)	111
77	Hình 3. 50. Mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir của PANi-S8/Pb(II)	111
78	Hình 3. 51. Mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Freundlich của PANi-C5/Cr(VI)	113
79	Hình 3. 52. Mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Freundlich của PANi-C6/Cr(VI)	113
80	Hình 3. 53. Mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Freundlich của PANi-S7/Cr(VI)	113
81	Hình 3. 54. Mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Freundlich của PANi-S8/Cr(VI)	113
82	Hình 3. 55. Mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Freundlich của PANi-C5/Pb(II)	113
83	Hình 3. 56. Mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Freundlich của PANi-C6/Pb(II)	113
84	Hình 3. 57. Mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Freundlich của PANi-S7/Pb(II)	114
85	Hình 3. 58. Mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Freundlich của PANi-S8/Pb(II)	114

DANH MỤC CÁC CHỮ VIẾT TẮT, KÝ HIỆU

Ký hiệu	Diễn giải	Tiếng Anh
ANi	Anilin	Aniline
PANi	Polyanilin	Polyaniline
IR	Phổ Hồng ngoại	Infrared Spectroscopy
SEM	Hiển vi điện tử quét	Scanning Electron Microscope
TEM	Hiển vi điện tử truyền qua	Transmission Electron microscopy
HRTEM	Hiển vi điện tử phân giải cao	High-Resolution Transmission Electron Microscopy
BET	Phân tích diện tích bề mặt riêng	Brunauer-Emmett-Teller surface area analysis
AAS	Phổ hấp thụ nguyên tử	Atomic Absorption Spectrometer
KLN	Kim loại nặng	Heavy metal
VLHP	Vật liệu hấp phụ	Adsorbent
PPNN	Phụ phẩm nông nghiệp	Agriculture by-product
KHCN	Khoa học công nghệ	Science and technology
TLTK	Tài liệu tham khảo	Reference
UV-Vis-NIR	Tử ngoại-khả kiến-cận hồng ngoại	Ultraviolet – visible – near infrared
DBSA	Axit dodecyl benzen sulfonic	Dodecylbenzenesulfonic acid
DMF	Dimetylfomamit	Dimethylformamide
THF	Tetrahydrofuran	Tetrahydrofurane
ACs	Carbon hoạt hóa	Activated carbon
C	Catechin	Catechin

EB	Emeradine Base	Polyanilin dạng emeradin
EC	Epicatechin	Epicatechin
ECG	Epicatechingallate	Epicatechingallate
EGC	Epigallocatechin	Epigallocatechin
EGCG	Epigallocatechingallate	Epigallocatechingallate
ES	Emeradine Salt	Dạng muối emeradin
GC	Gallocatechin	Gallocatechin
LB	Leucoemeradine Base	Polyanilin dạng leucoemeradine
MB	xanh methylene	Methylene blue
Nme	N -Methylaniline	N -Methylaniline
NMP	N-metyl-2-pyrrolidone	N-metyl-2-pyrrolidone
oEt	o-Ethylaniline	o-Ethylaniline
oMe	o-Methylaniline	o-Methylaniline
oPr	o-Propylaniline	o-Propylaniline
PB	Perniganiline Base	Polyanilin dạng perniganiline
Ppy	polypyrrole	polypyrrole
PS	Perniganiline Salt	Dạng muối perniganiline

MỞ ĐẦU

Vấn đề xử lý ô nhiễm kim loại trong môi trường nước mặc dù đã được rất nhiều nhóm tác giả nghiên cứu nhưng vẫn luôn là một hướng mới cần được quan tâm nhằm giải quyết thực trạng ô nhiễm môi trường đang ngày càng khó kiểm soát. Có nhiều giải pháp được áp dụng nhằm tách loại các ion kim loại ra khỏi môi trường nước nhưng hiện nay giải pháp sử dụng polyme dẫn PANi, sử dụng riêng rẽ phụ phẩm nông nghiệp bã chè, café, bột thực vật, thực vật hay kết hợp PANi với một số loại phụ phẩm nông nghiệp, thực vật và bột thực vật nêu trên để tách loại chúng đang được triển khai thực hiện khá mạnh mẽ. Một số nghiên cứu sử dụng bã chè để hấp phụ kim loại đã được công bố trong và ngoài nước [1-9]. Một số nhóm khác định hướng nghiên cứu sử dụng PANi hoặc vật liệu gốc PANi kết hợp phụ phẩm nông nghiệp như mùn cưa, vỏ lạc, vỏ đỗ để xử lý kim loại trong nước thải [10-20]. Tuy nhiên, dù lựa chọn đối tượng và theo các hướng nghiên cứu khác nhau nhưng hầu hết các nhóm tác giả đều cố gắng chọn cách đa dạng hóa, tăng hiệu suất xử lý, giảm suất đầu tư ban đầu, tận dụng các nguyên liệu rẻ tiền, các chế phẩm nông nghiệp sẵn có để ứng dụng xử lý ô nhiễm kim loại trong môi trường nước.

Tham khảo một số kết quả nghiên cứu của các nhóm tác giả trong nước và trên thế giới có thể thấy khả năng hấp phụ kim loại nặng của bã chè khá tốt. Đồng thời, khi tìm hiểu thực vật học của cây sim và cây chè có khá nhiều đặc điểm tương đồng nên chúng tôi đã lựa chọn kết hợp PANi với những chế phẩm thực vật này làm đối tượng nghiên cứu của đề tài ***“Tổng hợp vật liệu Polyanilin – chế phẩm bã chè và cây sim, định hướng xử lý một số kim loại trong nước”***.

Mục tiêu của luận án:

- Tổng hợp, khảo sát và đánh giá khả năng hấp phụ As(V), Cr(VI), Cu(II), Pb(II) của vật liệu gốc PANi kết hợp chế phẩm bã chè, cành lá cây sim.

- Nghiên cứu, lựa chọn và đề xuất giải pháp ứng dụng vật liệu gốc PANi kết hợp chế phẩm bã chè, cành lá cây sim để xử lý một số kim loại trong môi trường nước.

Nội dung nghiên cứu:

- Thu gom, phân lập chế phẩm bã chè, cành lá cây sim. Xử lý sơ bộ các chế phẩm thực vật bằng cách chiết nước, chiết cồn, nghiền mịn, biến tính hoạt hóa bằng dung dịch KOH/H₃PO₄.

- Tổng hợp các vật liệu gốc PANi kết hợp chế phẩm bã chè, cành lá cây sim đã được xử lý bằng cách chiết nước, chiết cồn, nghiền mịn, biến tính hoạt hóa bằng dung dịch KOH/H₃PO₄.

- Nghiên cứu và khảo sát một số đặc trưng cấu trúc của vật liệu tổng hợp được bằng các phương pháp phổ hồng ngoại (IR), hình thái học SEM/TEM, diện tích bề mặt riêng (BET).

- Nghiên cứu, khảo sát và đánh giá khả năng hấp phụ As(V), Cr(VI), Cu(II), Pb(II) của các vật liệu tổng hợp được.

- Lựa chọn các vật liệu có hiệu suất hấp phụ cao, nghiên cứu các điều kiện ảnh hưởng và đề xuất giải pháp ứng dụng vật liệu gốc PANi kết hợp chế phẩm thực vật đã lựa chọn để định hướng xử lý một số kim loại trong môi trường nước.

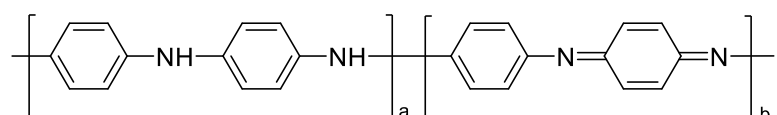
CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN

1.1. Tổng quan về polyanilin (PANI)

1.1.1. Khái niệm chung

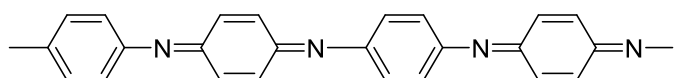
PANI là một trong số nhiều loại polyme dẫn, có tính chất dẫn điện tương tự như một số kim loại [10, 21-23]. Hiện nay với ưu điểm nổi bật như nguồn nguyên liệu rẻ tiền, dễ tổng hợp, khả năng ứng dụng thực tế cao khiến các nhà khoa học ngày càng muốn nghiên cứu, tìm hiểu sâu thêm nữa loại vật liệu này để ứng dụng phục vụ khoa học và cuộc sống.

PANI là sản phẩm cộng hợp của nhiều phân tử anilin trong điều kiện có mặt tác nhân oxi hóa làm xúc tác. Dạng tổng quát của PANi gồm 2 nhóm cấu trúc [10, 21]:

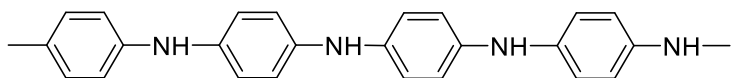


Với $a, b = 0, 1, 2, 3, 4, 5, \dots$

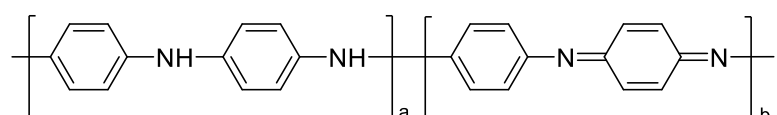
Khi $a = 0$, PANi tồn tại ở trạng thái oxi hóa hoàn toàn gọi là dạng Pernigranilin Base (PB) có màu xanh thẫm.



Khi $b = 0$, PANi tồn tại ở trạng thái khử hoàn toàn gọi là dạng Leucoemeradin Base (LB) có màu vàng.



Khi $a = b$, PANi tồn tại ở trạng thái oxi hóa một nửa gọi là dạng Emeraldin Base (EB) có màu xanh lá cây.



Do các quá trình trên đều xảy ra thuận nghịch nên tương tự quá trình oxi hóa, quá trình khử cũng xảy ra từng phần hoặc toàn phần. Trong quá trình tổng

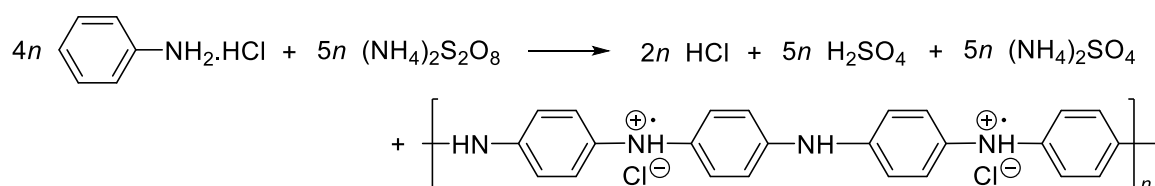
hợp PANi người ta còn quan sát được các màu sắc khác nhau tương ứng với dạng khác nhau của PANi.

1.1.2. Tổng hợp polyanilin

Polyanilin là một polyme dẫn điện được tổng hợp rất dễ dàng bằng 2 phương pháp đó là phương pháp hóa học và phương pháp điện hóa.

1.1.2.1. Phương pháp hóa học

Để tổng hợp polyanilin với một lượng lớn người ta thường sử dụng phương pháp hóa học. Trong phương pháp này polyanilin được tổng hợp bằng cách sử dụng các chất oxi hóa để oxi hóa anilin trong môi trường axit. Chất oxi hóa thường dùng là amonipiesunfat $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ và phản ứng xảy ra theo phương trình sau [23]:



Ngoài ra người ta còn sử dụng các chất oxi hóa khác như H_2O_2 , FeCl_3 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, MnO_2 , NH_4VO_3 .

1.1.2.2. Phương pháp điện hóa

Trong phương pháp điện hóa các phân tử monome trong dung dịch điện ly sẽ được oxi hóa trên bề mặt điện cực dưới tác dụng của dòng điện. Quá trình điện hóa kết tủa polyme bao gồm cả khơi mào và phát triển mạch xảy ra trên bề mặt điện cực.

Các phương pháp điện hóa thường dùng để tổng hợp PANi như dòng tĩnh, thế tĩnh, quét tuần hoàn, xung dòng, xung thế. Về mặt tổng thể cơ chế polyme hóa điện hóa PANi được mô tả gồm các giai đoạn trung gian chính:

- Khuếch tán và hấp phụ anilin.

- Oxi hóa anilin.
- Hình thành polyme trên bề mặt điện cực.
- Ổn định màng polyme.
- Oxi hóa khử bản thân màng polyme.

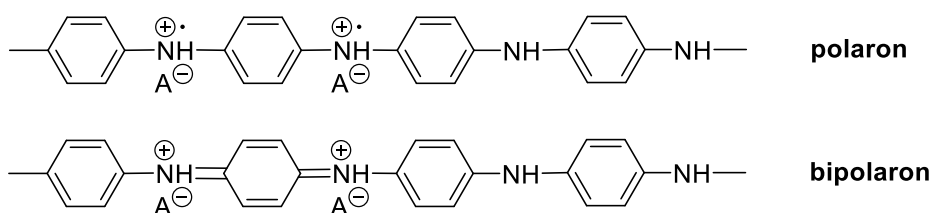
Theo cơ chế trên thì có 2 giai đoạn liên quan trực tiếp đến phản ứng là giai đoạn khuếch tán và giai đoạn hấp phụ đều phụ thuộc trực tiếp vào nồng độ monome và giai đoạn oxi hóa anilin cũng như vào sự phân cực điện hóa. Ngoài hai yếu tố trên thì tính chất polyme còn phụ thuộc vào dung dịch điện ly, nhiệt độ, thời gian, pH, vật liệu làm điện cực nghiên cứu. Phương pháp điện hóa có thể gồm 3 loại phản ứng:

- Phản ứng điện hóa tạo ra các cation, radical oligome hòa tan.
- Phản ứng hóa học trong dung dịch dime hóa và tạo ra các oligome hòa tan có trọng lượng phân tử lớn hơn.
- Phản ứng điện hóa phát triển mạch polyme.

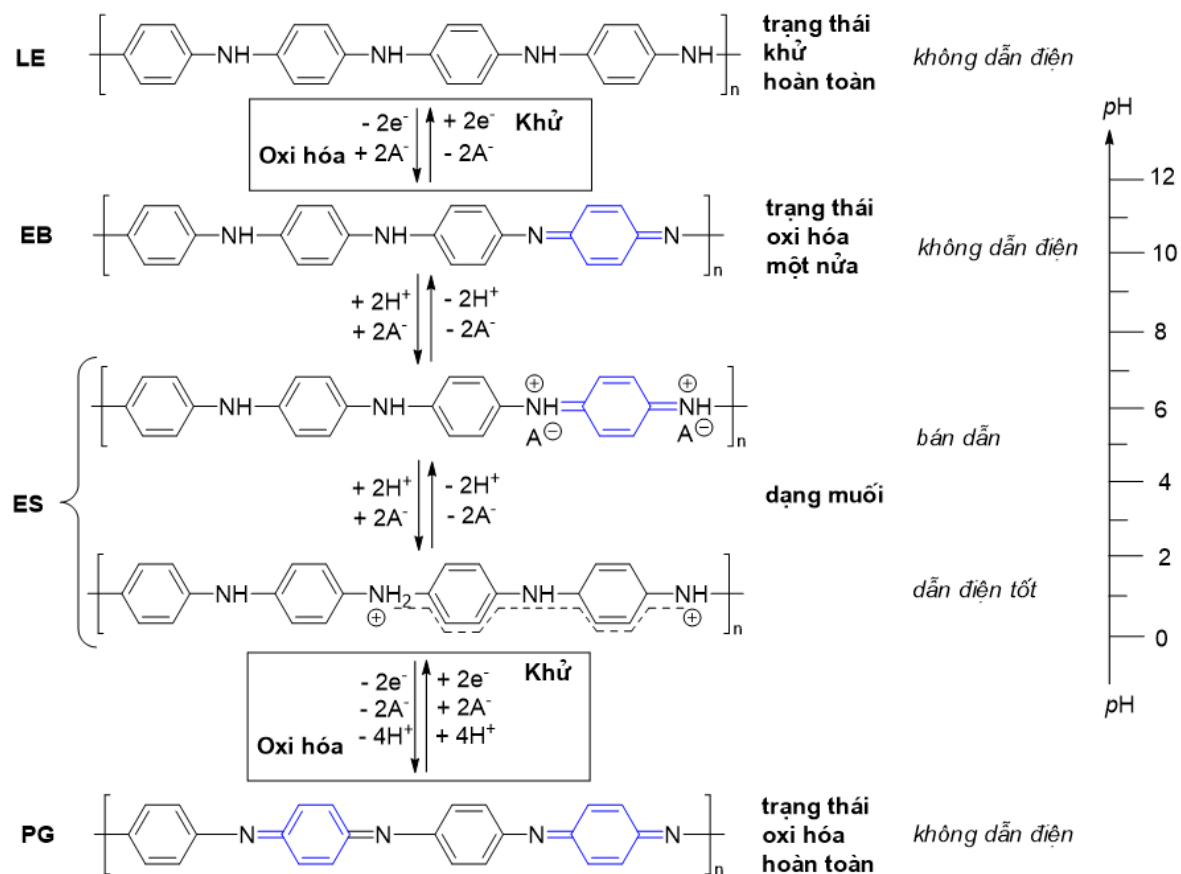
1.1.3. Tính chất cơ bản và ứng dụng của PANi

1.1.3.1. Tính chất chung

- Tính dẫn điện: Có hai đặc trưng cơ bản đã tạo nên tính dẫn điện của polyme. Thứ nhất là polyme dẫn được tạo nên bởi các hidrocacbon liên hợp (-C=C-C=C-) đây là sự nối tiếp của các kết đơn C-C và liên kết đôi C=C. Trong chuỗi polyme có hệ liên kết π liên hợp nằm dọc theo chuỗi polyme đã tạo nên đám mây electron π linh động có thể dịch chuyển từ đầu chuỗi đến cuối chuỗi polyme một cách dễ dàng. Tuy nhiên sự dịch chuyển điện tử từ chuỗi này sang chuỗi khác gặp khó khăn do vậy các polyme đơn thuần có độ dẫn điện không lớn.



PANi tồn tại ở nhiều trạng thái oxi hóa khử khác nhau tuy nhiên chỉ ở trạng thái muối emeraldin thì PANi mới có khả năng dẫn điện. Độ dẫn điện của PANi tùy thuộc vào pH theo hình vẽ 1.1 dưới đây.



Hình 1. 1. Sơ đồ sự phụ thuộc độ dẫn điện của PANi theo pH [24]

Trong các môi trường axit khác nhau thì độ dẫn điện của PANi cũng khác nhau được thể hiện trong bảng 1.1. Để làm tăng độ dẫn điện của PANi hiện nay người ta thường sử dụng phương pháp đưa các phân tử có kích thước nanomet của kim loại hay oxit kim loại chuyển tiếp hoặc ống nano cacbon vào màng polyme để tạo ra vật liệu có độ dẫn vượt trội. Nó có vai trò như là cầu nối để dẫn electron từ chuỗi polyme này sang chuỗi polyme khác. Ví dụ như chế tạo các composit PANi - Pt, PANi - In_2O_3 , PANi - MnO_2 , PANi - V_2O_5 .

Bảng 1. 1. Độ dẫn điện của PANi trong một số môi trường axit [25]

Axit	Độ dẫn điện (S/cm) * 10 ⁻²	Axit	Độ dẫn điện (S/cm) * 10 ⁻²
H ₂ SO ₄	8,44	H ₃ PO ₄	8.44
HCl	9,14	HClO ₄	8,22
HNO ₃	7,19	H ₂ C ₂ O ₄	7,19

- **Tính điện sắc:** PANi có màu sắc thay đổi tùy vào từng trạng thái oxi hóa khử của nó vì vậy nên PANi có tính điện sắc. Người ta đã chứng minh PANi thể hiện được rất nhiều màu sắc: từ màu vàng nhạt đến màu xanh lá cây, xanh thẫm và tím đen. Quan sát màu sắc của PANi trên điện cực Pt tại các điện thế khác nhau (so với điện cực calomen bão hòa) ta thấy rằng tại -0,2 V thì PANi có màu vàng, tại 0,0 V có màu xanh nhạt, màu xanh thẫm tại điện thế 0,65 V, các màu sắc này tương ứng với các trạng thái oxi hóa khác nhau của PANi. Khi pha tạp thêm các chất khác nhau thì sự thay đổi màu sắc của PANi sẽ thay đổi ví dụ PANi được pha tạp Cl⁻ thì ở trạng thái khử (0 V) có màu vàng, ở trạng oxi hóa (0,6 V so với điện cực calomen bão hòa) có màu xanh lá cây. Compozit của PANi với poly (p-phenylene terephthalamide) có màu sắc thay đổi theo điện thế như sau: màu cam (-0,4 V), xanh lá cây (+0,4 V) và màu tím (1,2 V) [25-28].

- **Tính chất quang học:** Sử dụng phổ tử ngoại khả kiến gần vùng hồng ngoại UV – Vis – NIR (Ultraviolet – visible – near infrared) có thể xác định được các trạng thái oxi hóa của PANi. Trên phổ UV – Vis của Leucoemeradine Base (LB) sẽ xuất hiện duy nhất một pic tại bước sóng 320 nm do sự chuyển dời electron $\pi - \pi^*$ từ vùng hóa trị lên vùng dẫn của polyme. Emeradine Base (EB) sẽ xuất hiện hai pic trên phổ UV – Vis, một pic tại bước sóng 320 nm tương tự LB và một pic tại bước sóng 600 nm do sự chuyển điện tích trong các vòng quinoid. Perniganiline Base (PB) sẽ thể hiện một pic tại bước sóng 320 nm do sự chuyển dời electron $\pi - \pi^*$ và một pic tại 530 nm. PB bị proton hóa trong môi trường axit tạo nên polyme có màu xanh dương Perniganiline Salt (PS). Phổ UV-

Vis của PS sẽ mất đi pic hấp thụ tại 530 nm và xuất hiện pic hấp thụ tại bước sóng 700 nm. Emeradine Salt (ES) có 3 pic hấp thụ cực đại tại bước sóng 320 nm do sự chuyển dời electron $\pi - \pi^*$, một pic hấp thụ tại bước sóng 430 nm do sự chuyển dời electron $\pi - \text{polaron}$ và một pic tại 800 nm do sự chuyển electron từ polaron - π^* [25 - 28].

- **Tính tan của PANi:** PANi hầu như không tan trong nước và các dung môi hữu cơ thông thường nhưng có khả năng hòa tan trong axit axetic 80%, axit fomic 60% và pyridin. Emeradine Base có khả năng tan một phần trong các dung môi NMP, DMF, THF, benzen và clorophom. Tuy nhiên ES được pha tạp axit vô cơ thì không bị hòa tan trong các dung môi trên. Bên cạnh đó, một số nhóm tác giả cũng đã tìm ra cách pha tạp PANi với một số axit hữu cơ cũng là các chất hoạt động bề mặt như Dodecyl benzen sulfonic acid (DBSA) tạo ra các ES có khả năng hòa tan trong m-crezol, xylen [29].

1.1.3.2. Ứng dụng của PANi

Hiện nay PANi được ứng dụng rất rộng rãi ở các lĩnh vực khác nhau như: chế tạo các linh kiện và thiết bị điện tử, thiết bị điện sắc, sensor điện hóa, chấn sóng điện từ, chống ăn mòn kim loại, xử lý môi trường, vật liệu trong nguồn điện...

Màng PANi có thể tồn tại ở các trạng thái oxi hóa khử khác nhau tương ứng với các màu sắc khác nhau tùy thuộc vào pH của dung dịch điện ly và điện thế đặt vào nên khi phủ PANi lên vật liệu vô cơ như: Al, Fe, Pt v.v... có thể tạo ra linh kiện hiển thị điện sắc gồm hai điện cực. Nhờ tính bán dẫn mà người ta có thể sử dụng PANi vào việc chế tạo các thiết bị điện, điện tử: điốt, tranzito, linh kiện bộ nhớ, tế bào vi điện tử. Ngoài ra polyme dẫn còn khả năng tích trữ năng lượng nên có thể sử dụng làm hai bản điện cực trong tụ điện hoặc siêu tụ [30].

Ngoài ra, dựa trên nguyên lý sự thay đổi điện trở của màng polyme qua quá trình hấp phụ khí trên bề mặt điện cực PANi có thể sử dụng để chế tạo sensor khí, ví dụ sensor amoniac [30 – 33]. Tại các giá trị pH khác nhau thì PANi tồn tại ở

các trạng thái khác nhau tương ứng với các điện thế khác nhau nên có thể ứng dụng PANi làm sensor đo pH [34, 35]. PANi được pha tạp thêm một số chất khác còn có thể ứng dụng làm các loại sensor khác nhau như sensor chọn lọc ion, sensor xác định metanol, etanol ở trạng thái hơi, sensor độ ẩm [34]. PANi còn có ứng dụng rộng rãi trong việc bảo vệ chống ăn mòn kim loại. Do khả năng bám dính cao, có điện thế dương nên màng PANi có khả năng chống ăn mòn cao, có triển vọng thay thế một số màng phủ gây độc hại, ô nhiễm môi trường. PANi bảo vệ kim loại chủ yếu theo cơ chế bảo vệ anốt, cơ chế che chắn, cơ chế ức chế. Bằng thực nghiệm, các nghiên cứu gần đây đã cho thấy dạng pernigranilin màu xanh thẫm – trạng thái oxi hóa cao nhất của PANi có khả năng ngăn chặn sự tấn công của axit hay môi trường ăn mòn [36-38].

PANi cũng có ứng dụng chắn sóng điện từ. Composit của PANi với polyvinylchlorua có khả năng chắn được sóng điện từ trong khoảng 1 MHz ÷ 3 GHz. PANi hòa tan trong N-metyl-2-pyrrolidone (NMP) được doping HCl thì PANi sẽ ở dạng muối ES, hỗn hợp các ES này với bột Ag, hoặc graphit,... có khả năng chắn được sóng điện từ trong khoảng 10 MHz ÷ 1 GHz [39]. PANi làm vật liệu cho nguồn điện. PANi ngoài khả năng dẫn điện nó còn có khả năng tích trữ năng lượng cao do vậy người ta sử dụng làm vật liệu chế tạo nguồn điện. PANi có thể thay thế MnO₂ trong pin con thỏ do MnO₂ là chất độc hại với môi trường hoặc chế tạo acquy Zn-PANi có khả năng phóng nạp nhiều lần sử dụng điện ly xitrat-clorua [40]. Acquy polyme thường có năng lượng, chu kỳ phóng nạp cao. Nó rất bền nhiệt, bền môi trường, hoạt động điện hóa rất thuận nghịch và đặc biệt trong quá trình oxi hóa không bị hòa tan ra, cũng như trong quá trình khử (phóng điện) không tạo ra sản phẩm kết tủa trên bề mặt [41, 42].

1.1.3.3. Ứng dụng PANi trong xử lý môi trường

Ngoài các ứng dụng nêu trên, một trong những ứng dụng quan trọng khác của PANi là khả năng xử lý môi trường. Qua tổng quan các tài liệu nghiên cứu có thể thấy rằng hiện nay vấn đề sử dụng vật liệu gốc PANi kết hợp thực vật như

bã mía, mùn cưa, vỏ đỗ, vỏ lạc v.v... để xử lý kim loại nặng vẫn còn khá mới mẻ nhưng đang là một hướng nghiên cứu được nhiều nhóm tác giả quan tâm. Một số nghiên cứu điển hình trong và ngoài nước chủ yếu bao gồm:

Đề tài nghiên cứu chế tạo Polyanilin dẫn điện định hướng ứng dụng trong xử lý môi trường của nghiên cứu sinh Dương Quang Huấn cho kết luận PANi có khả năng hấp thu tốt một số kim loại nặng như chì và sắt [13].

Đề tài và các công trình khoa học nghiên cứu ứng dụng các phụ phẩm nông nghiệp như vật liệu polyanilin/vỏ đỗ hấp thu ion Cu(II), vật liệu polyanilin/mùn cưa có kích thước nano để hấp thu Cr(VI) của nhóm các tác giả Phan Thị Bình, Nguyễn Thị Hà, Cao Thị Bình. Nghiên cứu khả năng hấp phụ Cr(VI) của PANi/vỏ lạc bằng phương pháp hóa học trong môi trường axit với sự có mặt của chất oxy hóa amoni persunpha của nhóm các tác giả Bùi Minh Quý, Phan Thị Bình, Vũ Thị Thái Hà, Vũ Quang Tùng. [10 - 12, 14, 15].

Đề tài và các công trình nghiên cứu ứng dụng PANi/mùn cưa, xơ dừa hấp phụ DDT trong xử lý môi trường của nhóm tác giả Nguyễn Quang Hợp, Dương Quang Huấn và Lê Xuân Quế [43].

Nhóm các tác giả Reza Ansari và cộng sự đã tổng hợp vật liệu PANi/mùn cưa để loại bỏ ion Cr (VI), Pb(II), Ce(IV), Hg trong các dung dịch nước. Từ các kết quả nghiên cứu có thể thấy rằng sự hấp phụ kim loại xảy ra trong môi trường trung tính hoặc hơi kiềm, còn ở trong môi trường axit mạnh sự hấp thụ xảy ra không đáng kể và sự giải hấp là chủ yếu [16-18, 44].

Nhóm các tác giả Deli Liu và cộng sự đã nghiên cứu loại bỏ ion Cu (II) và Cd (II) từ dung dịch nước bằng vật liệu PANi phủ trên mùn cưa. Ảnh hưởng của các điều kiện thí nghiệm khác nhau như pH, nồng độ ban đầu của các ion kim loại, thời gian và nhiệt độ được nghiên cứu. Hệ thống hấp phụ được tuân theo mô hình động học bậc hai và sự cân bằng đạt được trong thời gian là 40 phút. Khả năng hấp phụ tối đa được tính theo phương trình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir là 208,77 mg/g và 136,05 mg/g đối với Cu (II) và Cd (II) ở pH 5,0 và

nhệt độ 293 K. Sự giải phóng các ion kim loại và tái sinh chất hấp phụ đạt được trong dung dịch HCl 2 M. Qua các kết quả nghiên cứu có thể kết luận việc sử dụng vật liệu này để sử dụng loại bỏ ion Cu(II) và Cd(II) trong nước thải là khả thi [19].

Nhóm tác giả Mohsen Ghorbani và cộng sự đã nghiên cứu khả năng loại bỏ ion Hg (II) trong nước từ PANi và vật liệu nano của nó chứa tro trấu. PANi được tổng hợp bằng phương pháp hóa học với sự có mặt của Kali iodat (KIO₃) như là một chất oxy hóa phủ lên bề mặt tro trấu. Nghiên cứu được thực hiện để đánh giá ảnh hưởng của các thông số thí nghiệm khác nhau như pH, liều hấp phụ, thời gian tiếp xúc và tốc độ quay. Điều kiện tối ưu để loại bỏ thủy ngân là pH = 9, lượng hấp phụ 10 g/L, thời gian cân bằng 20 phút và thời gian quay 400 vòng / phút [20].

Nhóm nghiên cứu Reza Katal và H. Pahlavanzadeh đã nghiên cứu loại bỏ ion Zn (II) ra khỏi dung dịch nước bằng vật liệu PANi và mùn cưa. Ảnh hưởng của các điều kiện thí nghiệm như thay đổi nồng độ ban đầu của ion Zn (II), thời gian khuấy, liều hấp phụ và pH cũng đã được khảo sát đến. Trong các thông số khảo sát, hiệu quả của pH là vượt trội hơn cả. Các dữ liệu thí nghiệm tuân theo phương trình đẳng nhiệt Freundlich. Từ các kết quả cho thấy vật liệu loại bỏ tốt ion Zn (II), cũng như các ion kim loại nặng trong nước thải đô thị [45].

Nhóm tác giả Mohammad Soleimani Lashkenari nghiên cứu khả năng hấp phụ Asen trong môi trường nước bằng vật liệu PANi/vỏ trấu cho thấy điều kiện tối ưu để loại bỏ asen là pH 10, liều hấp phụ 10 g/l. Thời gian đạt cân bằng là 30 phút [46].

1.2. Tổng quan đối tượng thực vật ứng dụng trong xử lý môi trường

1.2.1. Tình hình nghiên cứu

1.2.1.1. Nghiên cứu trong nước

Ngoài khá nhiều các nghiên cứu ứng dụng các phần chiết của cây chè hoặc chế phẩm bã chè có các nghiên cứu sử dụng các nguyên liệu thô, các phụ phẩm nông nghiệp (PPNN) từ cây cỏ, thực vật khác để xử lý môi trường như mùn cưa, vỏ đỗ, vỏ trấu, rơm, vỏ lạc v.v...

GS. TS Đặng Đình Kim, Viện Công nghệ môi trường, Viện Hàn lâm KH-CN Việt Nam (chủ nhiệm đề tài KC08.04/06-10) thực hiện các nghiên cứu sâu về 7 loài thực vật triển vọng cho xử lý ô nhiễm As, Pb, Cd và Zn trong đất tại 02 vùng khai thác mỏ lựa chọn là mỏ thiếc Núi pháo, Đại Từ và mỏ chì, kẽm làng Hích, Đông Hy. Trong 7 loài thực vật này, có 3 loài thực vật bản địa, thu tại khu vực khai thác mỏ (Dương xỉ *Pteris vittata*, Dương xỉ *Pityrogramma calomelanos* và cỏ Mần trâu *Eleusine indica*); 02 loài thực vật triển vọng thu thập tại các vùng ô nhiễm kim loại nặng nghiên cứu của Việt Nam (Ngô dại và cỏ Voi lai) và 02 loài mà thế giới sử dụng nhiều cho xử lý ô nhiễm kim loại nặng (cỏ Vetiver và Cải xanh). Kết quả nghiên cứu cho thấy, các cây như dương xỉ, cỏ mần trâu, cải xanh, nghệ nước... thích hợp với việc “giải cứu” đất ô nhiễm kim loại nặng. Một số nhà khoa học khác đã nghiên cứu và đánh giá hiệu quả xử lý nước thải bằng thực vật thủy sinh cho thấy cây Sậy, cây cỏ Voi, cây cỏ Vetiver (cỏ Hương Bài, Hương lau) có khả năng hấp thu các thành phần gây ô nhiễm trong nước thải .

Tác giả Võ Hồng Thi và cộng sự đã nghiên cứu sử dụng hạt cây chùm ngây được trồng và thu hái tại Việt Nam với mục đích là trong nước đục. Kết quả nghiên cứu cho thấy hạt chùm ngây có khả năng làm giảm trên 80% độ đục của nước nhân tạo. Khi sử dụng hạt chùm ngây để thực hiện quá trình keo tụ với nước sông, hiệu quả giảm độ đục đạt được khoảng 50% đối với nước đục trung bình (44 NTU) nhưng lên tới 76% với nước đục nhiều (170 NTU) [47].

Nhóm tác giả nghiên cứu Lê Văn Trọng, Đỗ Thị Việt Hương thuộc Viện Công nghiệp thực phẩm, Bộ Công thương đã tiến hành biến tính bột đay bằng phương pháp đồng trùng hợp ghép acrylonitril với hệ khơi mào oxi hóa khử

natribisunphit/amonipesunphat và thực hiện amidoxim hóa sản phẩm thu được bằng hydroxylamin hydroclorua trong môi trường kiềm. Ảnh hưởng của nồng độ các chất phản ứng, thời gian và nhiệt độ đã được nghiên cứu để xác định điều kiện tối ưu biến tính vật liệu. Vật liệu biến tính được sử dụng đánh giá khả năng hấp phụ ion Zn^{2+} , Ni^{2+} và Cu^{2+} . Kết quả nghiên cứu cho thấy, bột thân đay sau biến tính có bề mặt dày và xốp hơn so với bột thân đay trước khi biến tính và có khả năng hấp phụ các ion kim loại trên [48].

Nhóm tác giả Phạm Hoàng Giang, Đỗ Quang Huy đã sử dụng phụ phẩm nông nghiệp để xử lý kim loại nặng. Nghiên cứu tiến hành biến tính một số phụ phẩm nông nghiệp bằng axit H_3PO_4 , từ đó nhận thấy vật liệu sau biến tính có khả năng hấp phụ xanh methylene cao hơn so với vật liệu gốc từ 2 đến 5 lần. Qua đó, lựa chọn 2 vật liệu có hiệu suất hấp phụ tốt nhất là vỏ chuối và rom để tiến hành thí nghiệm hấp phụ KLN. Khảo sát ảnh hưởng của nồng độ ion KLN tới quá trình hấp phụ ta thấy, quá trình hấp phụ tuân theo mô hình đường hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir với dung lượng hấp phụ cực đại (q_{max}) của các vật liệu là vỏ chuối: 121,95 mg Pb^{2+}/g và 53,2 mg Cu^{2+}/g ; rom BT : 55,56 mg Pb^{2+}/g và 46,3 mg Cu^{2+}/g [49].

Lê Thanh Hưng và cộng sự cũng đã nghiên cứu về biến tính xơ dừa, vỏ trấu bằng acid citric và khả năng trao đổi ion cũng như khả năng hấp phụ các ion kim loại nặng Ni^{2+} , Cd^{2+} của chúng. Kết quả nghiên cứu cho thấy rằng xơ dừa và trấu biến tính bằng acid citric có khả năng hấp phụ Ni^{2+} và Cd^{2+} tương đương với Zeolite, trong đó xơ dừa biến tính là vật liệu hấp phụ và trao đổi ion tốt hơn trấu biến tính [50].

1.2.1.2. Nghiên cứu trên thế giới

Tổng quan các nghiên cứu trên thế giới cho thấy nổi bật nhất là các nhóm ứng dụng cây cỏ, thực vật, phụ phẩm nông nghiệp như bã mía, lõi ngô, cỏ vertier, cải xong, cây mù tạt, cây chùm ngây, tảo v.v.. để xử lý môi trường:

- Bã mía: Được đánh giá như phương tiện lọc chất bẩn từ dung dịch nước và được ví như than hoạt tính trong việc loại bỏ các kim loại nặng Cr^{6+} , Ni^{2+} ... bên cạnh khả năng tách loại kim loại nặng, bã mía còn thể hiện khả năng hấp phụ tốt đối với dầu. Nhóm nghiên cứu ở viện hóa học, viện khoa học và công nghệ Ấn Độ đã khảo sát và chế tạo vật liệu hấp phụ từ bã mía qua xử lý bằng axit xitric để tách loại Cr (VI) trong dung dịch nước. Kết quả thu được cho thấy bã mía biến tính bằng axit xitric có thể hấp phụ gần như hoàn toàn Cr (VI) với hiệu suất hấp phụ là 98% ở pH=2, tốc độ lắc 50 vòng/phút và nồng độ 2000ppm. Một số nhà nghiên cứu ở Brazil đã chế tạo các VLHP từ bã mía qua xử lý bằng anhydrit succinic để hấp phụ các ion Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} trong dung dịch nước. Dung lượng hấp phụ cực đại đối với Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} lần lượt là 62 mg/g, 106 mg/g và 122 mg/g. Nhóm nghiên cứu ở trường Đại học Putra (Malaysia) đã tiến hành nghiên cứu và đề xuất quy trình xử lý bã mía thành vật liệu hấp phụ để tách loại màu trong dung dịch keo bằng phương pháp hấp phụ. Nghiên cứu này cho thấy đây là một phương pháp có hiệu quả để loại bỏ màu trong nước thải và có những điểm vượt trội so với những phương pháp khác vì quá trình xử lý không để lại cặn và hoàn toàn loại bỏ được màu ra khỏi nước thải thậm chí cả dung dịch loãng [51-53].

- Cỏ vetiver: Yahua Chen và cộng sự đã nghiên cứu tiềm năng của cỏ vetiver trong việc khử trùng đất bị nhiễm kim loại nặng. Trong thí nghiệm lọc đất, các cột đất (đường kính 9,0 cm, chiều cao 60 cm) được đóng gói với đất không bị ô nhiễm (lớp đất không bị ô nhiễm ở dưới lớp đất bị ô nhiễm) và trồng cỏ vetiver. Kết quả cho thấy đất trồng cỏ vetiver có thể tái hấp phụ 98%, 54%, 41% và 88% lượng Pb, Cu, Zn, và Cd ban đầu, có thể làm giảm nguy cơ kim loại nặng chảy xuống dưới và đi vào nước ngầm [54].

- Tảo *Turbinaria turbinata*: Trong nghiên cứu của mình, S. Altenor và cộng sự đã khảo sát khả năng hấp phụ của tảo *turbinaria turbinata* và sản phẩm cacbon hoạt hóa (Acs) của chính nó. Một số kết cấu và đặc tính hóa học đã được thực hiện

trên tảo và sản phẩm của nó. Kết quả cho thấy tảo không có cấu trúc xốp. Nhưng sau khi xử lý nhiệt để tạo thành ACs, một ma trận xốp bắt đầu phát triển và tổng lượng lỗ tăng mạnh từ 0,001 cm³/g đối với tiền thân của tảo đến 1,316 cm³/g đối với sản phẩm của nó (turb-P1). Do đó, khả năng hấp thụ tối đa từ 63 mg/g đối với sinh khối tảo lên đến 411 mg/g đối với các ACs. Dựa trên các tiêu chí này, người ta nhận thấy rằng chất hoạt tính hóa học "turb-P1" là chất hấp thụ có nguồn gốc Turbinaria hiệu quả nhất để hấp thụ và loại bỏ các phân tử xanh methylene từ các dung dịch nước với 169 g thuốc nhuộm sử dụng 1 kg Tảo thô [55].

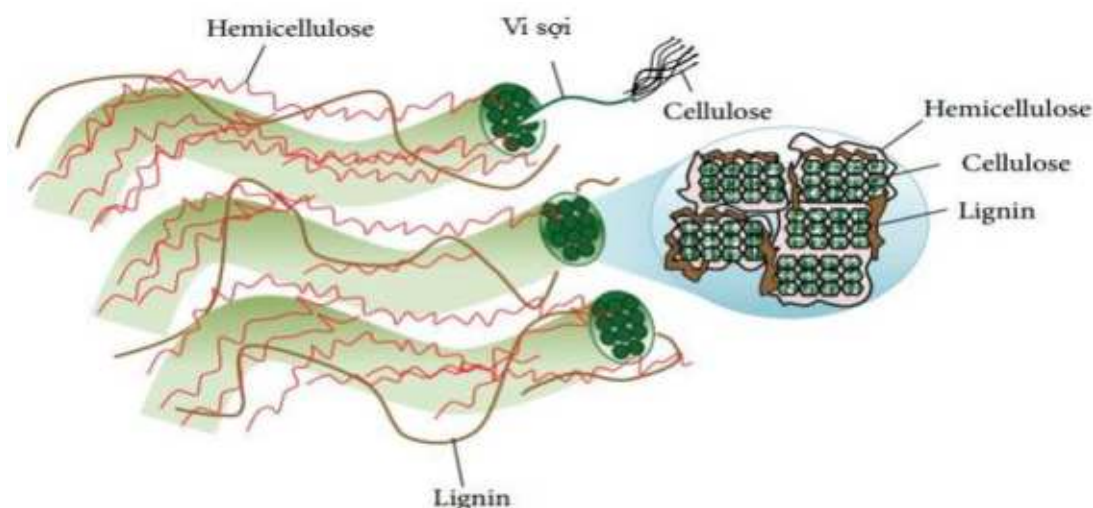
- Chùm ngây: Angelica Marquetotti Salcedo Vieira và các cộng sự của mình đã nghiên cứu hạt cây chùm ngây (MO) – một loại nguyên liệu có giá thành thấp, không độc hại sử dụng như là một chất hấp phụ để loại bỏ các chất hữu cơ và chất kết dính để xử lý nước. Mục tiêu chính của nghiên cứu này là sử dụng các hạt giống chùm ngây như một chất hấp phụ tự nhiên để xử lý nước thải của ngành công nghiệp sữa. Tác dụng của nó được đánh giá bằng sự thay đổi thời gian khuấy, pH và nồng độ ban đầu của vỏ cây và nồng độ nước thải. Hiệu quả loại bỏ lên đến 98%, đối với cả màu sắc và độ đục, đạt được bằng cách sử dụng 0,2 g MO và 0,2 L dung dịch sorbat 1,0 g/L (DIW). Kết quả thu được cho thấy hạt chùm ngây giữ được khả năng hấp phụ trong khoảng pH giữa 5 và 8. Qua các kết quả sau khi khảo sát có thể thấy được sinh khối của cây chùm ngây có khả năng xử lý nước thải của công nghiệp ngành sữa một cách hiệu quả và chi phí thấp [56].

1.2.2. Sinh khối thực vật ứng dụng trong xử lý ô nhiễm môi trường

1.2.2.1. Đặc điểm của nguyên liệu sinh khối thực vật

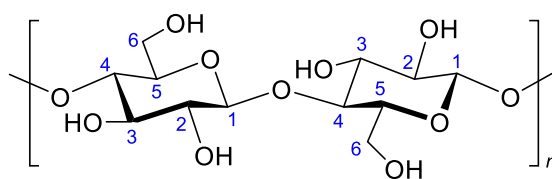
Sinh khối thực vật (vật liệu lignoxenluloza) là polyme cacbohidrat phức tạp, có thành phần chính là xenluloza, lignin và hemixenluloza [57]. Vật liệu lignoxenluloza có thể tìm thấy trong chất thải công nghiệp như mùn cưa, bã mía, giấy vụn, cỏ, thân và lá cây, vỏ trái, ngô v.v... Lignoxenluloza là phần chính

hình thành nên vách tế bào thực vật liên kết giữa xenluloza, hemixenluloza và lignin thông qua liên kết este và ete làm cho sinh khối có tính bền vững [58]. Các vi sợi xenluloza được bao quanh bởi hemixenluloza để tạo thành một mạng lưới mở, mà khoảng không gian trống được lấp đầy bằng lignin.



Hình 1.2. Cấu trúc vách tế bào và mặt cắt ngang vi sợi

Xenluloza là một polyme mạch thẳng đồng nhất có công thức cấu tạo $(C_6H_{10}O_5)_n$ gồm các phân tử đường đơn glucoza liên kết với nhau bởi liên kết β -1,4-glicozit và liên kết hydro nội phân tử. Xenluloza có nhiều nhóm ưa nước hydroxyl nhưng ít tan trong nước do liên kết nội phân tử và liên phân tử mạnh.

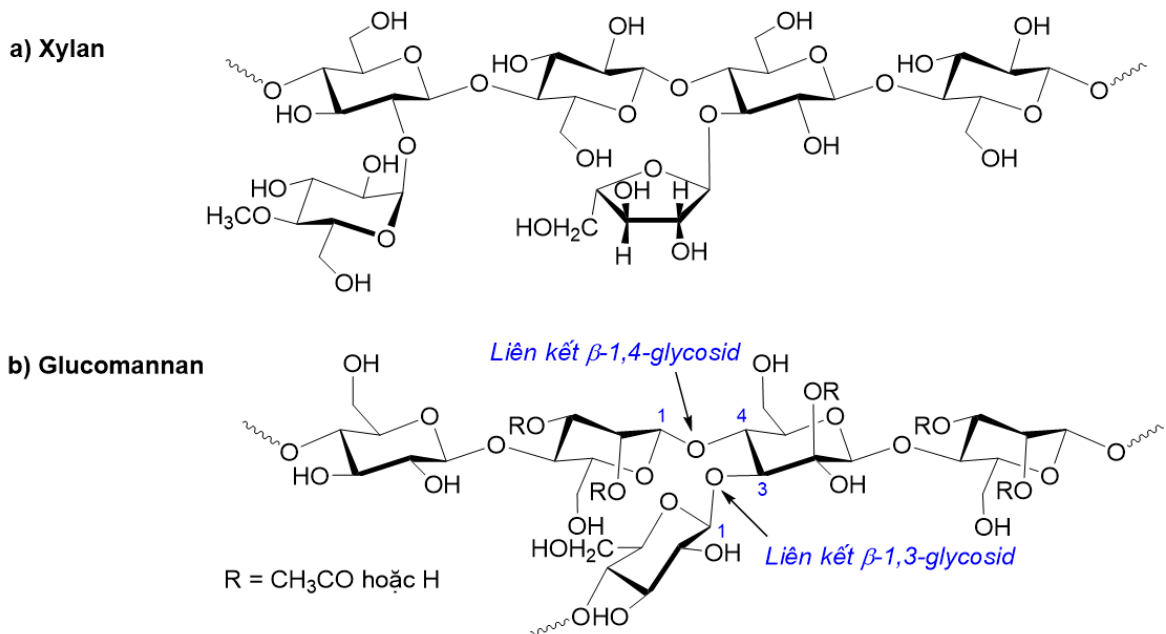


Hình 1.3. Cấu trúc của phân tử xenluloza

Các mạch xenluloza được liên kết với nhau nhờ liên kết hydro và liên kết Van Der Waals. Do thiếu chuỗi bên hoặc chuỗi nhánh, xenluloza là một polyme bán tinh thể, chứa cả pha tinh thể và pha vô định hình [59]. Liên kết hydro giữa các chuỗi xenluloza và lực Van Der Waals giữa các phân tử dẫn đến sự hình

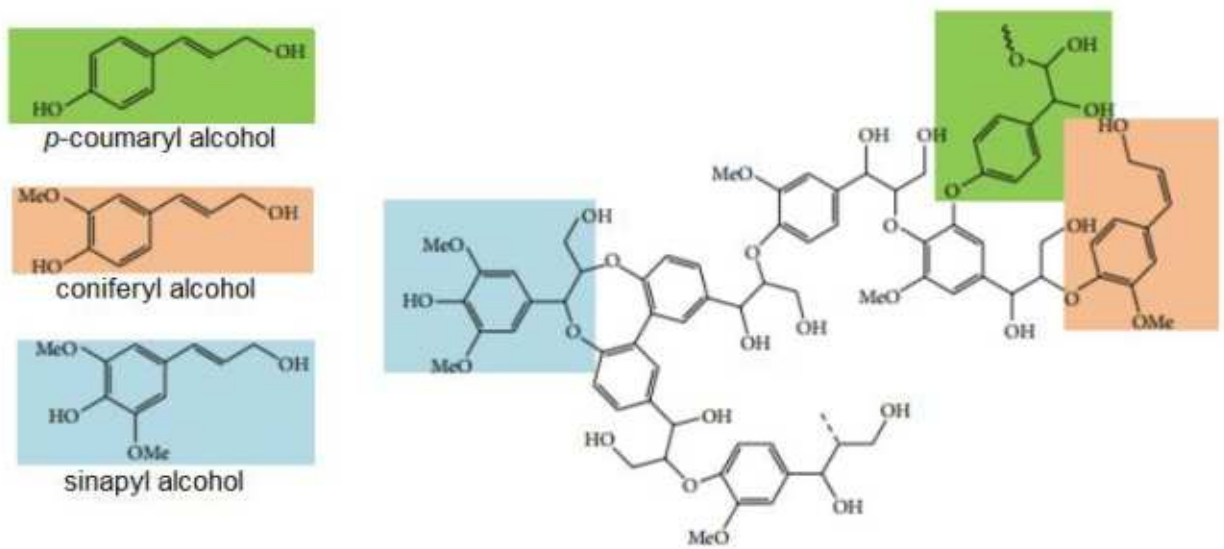
thành cùng tinh thể. Trong vùng tinh thể, các phân tử xenluloza liên kết chặt chẽ với nhau, vùng này khó bị tấn công bởi enzyme cũng như hóa chất. Do đó phản ứng của xenluloza là rất thấp. Ngược lại trong vùng vô định hình, xenluloza liên kết không chặt với nhau nên dễ bị tấn công [60]. Để tăng khả năng phản ứng của xenluloza, các cùng tinh thể của xenluloza cần được chuyển sang dạng vô định hình. Để chuyển sang dạng vô định hình một số quá trình thủy phân bằng phương pháp hóa học đã được nghiên cứu, đặc biệt là thông qua quá trình xử lý bằng kiềm.

- Hemixenluloza là một polysaccharit được hình thành bởi pentoza (xyloza, rhamnoza và arabinoza), hexoza (glucoza, manoza và galactoza) và các axit uronic (4-Omethyl-glucuronic và alacturonic) [61]. Xylan polyme là loại polyme phổ biến nhất trong hemixenluloza. Hemixenluloza bao gồm các liên kết (1-4) không phân nhánh của xylan hoặc mannan, chuỗi xoắn ốc như liên kết (1-3), chuỗi phân nhánh như liên kết (1-4) galactoglucomannan. Kết quả hình thành chuỗi polyme phân nhánh mà chủ yếu gồm các monome đường năm cacbon (xyloza) và đường sáu cacbon (glucoza). Hemixenluloza không có cấu trúc tinh thể, cấu trúc phân nhánh cao và có các nhóm axetyl kết nối các chuỗi polyme với nhau. Hemixenluloza không hòa tan trong nước ở nhiệt độ thấp. Tuy nhiên, quá trình thủy phân của nó cao hơn xenluloza [57]. Hemixenluloza tan nhiều hơn trong dung dịch axit, kiềm hoặc enzym.



Hình 1.4. Cấu trúc hóa học của các hợp chất chính của hemixenluloza

- Lignin là một hợp chất có cấu trúc phân tử phức tạp chứa polyme liên kết ngang của các đơn phân phenolic, đặc biệt là p-coumaryl ancol, coniferyl ancol, sinapyl ancol. Lignin có vai trò như một màng bảo vệ tính thấm của tế bào và ngăn chặn sự xâm nhập của vi khuẩn. Về cơ bản, các loài thực vật gỗ mềm chứa hàm lượng lignin cao hơn so với các loại sinh khối thực vật khác, do đó quá trình tách xenluloza từ thực vật gỗ mềm thường khó khăn hơn so với các sinh khối khác và việc loại bỏ lignin cần phải thực hiện với mục đích để xenluloza và hemixenluloza đều được tiếp xúc với dung dịch xử lý.



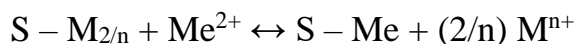
Hình 1. 5. Cấu trúc hóa học của lignin

1.2.2.2. Cơ sở của phương pháp

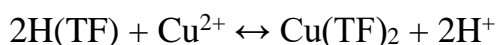
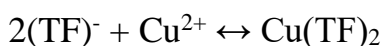
Phụ phẩm nông nghiệp thường gồm các thành phần xenluloza, hemixenluloza, lignin, lipid, protein, các loại đường đơn, tinh bột, nước, hidrocarbon, tro. Những vật liệu này có khả năng hấp phụ kim loại nặng nhờ cấu trúc nhiều lỗ xốp và thành phần gồm các nhóm chức hoạt động [62]. Các nhóm chức trong sinh khối bao gồm nhóm axetamido, cacbonyl, phenolic, khung polysaccarit, amin, sunphua hydryl, cacboxyl, rượu và este [63]. Các nhóm này tạo ái lực và tạo phức với ion KLN. Một số vật liệu hấp phụ liên kết không chọn lọc, có thể liên kết với nhiều ion KLN. Trong khi, các vật liệu khác liên kết chọn lọc ion KLN phụ thuộc vào thành phần hóa học của chúng. Các phế phẩm như xơ dừa, trấu, bã mía, lá cây chè, cây dương xỉ, thân cây đu đủ, thân cây chuối, vỏ trấu, thân cây ngô v.v...

Trao đổi ion là cơ chế quan trọng đối với quá trình xử lý ion KLN bằng thân cây nho đã được tìm thấy trong nghiên cứu đã công bố [64]. Sau khi hấp phụ Cu^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} và Cd^{2+} , kết quả phân tích cho thấy cation Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^{+} và H^{+} được tách ra khỏi vật liệu có tỷ lệ gần tương đương với ion kim loại được được

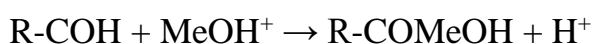
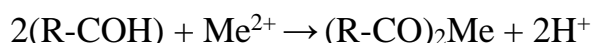
xử lý. Điều này chứng tỏ các ion KLN đã thay thế vị trí của các cation khác trong vật liệu. Phương trình phản ứng trao đổi ion như sau:



Trong đó, S là vị trí liên kết, M^{n+} đại diện cho ion K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} và Me^{2+} đại diện cho các ion KLN. Cây dương xỉ chứa phần hữu cơ chủ yếu là lignin, xenluloza và một số nhóm chức phân cực [65]. Những nhóm chức này có khả năng trao đổi cation hoặc tạo liên kết hóa học. Phản ứng hấp phụ trao đổi giữa Cu và sinh khối dương xỉ có thể biểu diễn theo phương trình sau



Tro đó, $(TF)^-$ và (TF) là những vị trí phân cực có thể tương tác với các ion kim loại trên bề mặt vật liệu từ sinh khối dương xỉ. Ion KLN tồn tại ở một số dạng trong dung dịch như Me^{2+} , $MeOH^+$, $Me(OH)_2$ v.v... Các ion kim loại tồn tại trong dung dịch axit ở các dạng cation. Trường hợp này, cơ chế chủ yếu là trao đổi ion. Tại pH cao, các ion kim loại sẽ kết tủa, do đó, ở giai đoạn này, cơ chế hấp phụ bề mặt chiếm ưu thế. Các cơ chế này được thể hiện qua các phương trình sau [66]:



Trong đó, R là các gốc trong vật liệu.

Nhìn chung, cơ chế hấp phụ ion kim loại bằng phụ phẩm nông nghiệp đều dựa trên phản ứng hóa học giữa các nhóm chức trên bề mặt chất hấp phụ và ion kim loại. Phản ứng trao đổi cation và phản ứng tạo phức với ion kim loại là chủ yếu. Bên cạnh đó, các cơ chế xảy ra kèm theo bao gồm hấp phụ bề mặt, khuếch tán, kết tủa.

1.2.2.3. Một số phương pháp điều chế vật liệu từ sinh khối thực vật

Trong những năm gần đây, việc sử dụng phế phẩm nông nghiệp được đặc biệt quan tâm, nhiều nghiên cứu được tiến hành nhằm tìm ra phương pháp

chuyển các phế phẩm này thành vật liệu có ích. Trong đó hướng nghiên cứu sử dụng phế phẩm nông nghiệp làm vật liệu xử lý kim loại trong nước là một trong những hướng có tiềm năng ứng dụng. Sinh khối thực vật cũng như xenluloza chưa biến tính có khả năng hấp phụ kim loại thấp và có tính chất vật lý không ổn định. Để khắc phục những điểm hạn chế của sinh khối thực vật, các phương pháp biến tính được áp dụng để nâng cao hiệu quả xử lý kim loại nặng. Một số nhóm phương pháp được sử dụng nhiều nhất gồm có phương pháp vật lý (xay và nghiền, nhiệt); phương pháp hóa học (biến tính bằng kiềm, axit, tác nhân oxi hóa, dung môi hữu cơ); phương pháp sinh học; tổ hợp của phương pháp vật lý và phương pháp hóa học (quá trình tự thủy phân, oxi hóa ướt). Các phương pháp biến tính sinh khối thực vật thành vật liệu thường được áp dụng là xay, nghiền, nhiệt (chế tạo than hoạt tính) và biến tính bề mặt.

a) Chế tạo than hoạt tính

Chất thải nông nghiệp là nguồn nguyên liệu phong phú để sản xuất than hoạt tính do có hàm lượng tro thấp và độ cứng phù hợp. Cacbon trong thực vật được chuyển hóa thành cacbon hoạt hóa ở nhiệt độ cao. Than hoạt tính có thành phần chủ yếu là cacbon (85-90%) còn lại là các hợp chất vô cơ dạng tro (5-15%). Than hoạt tính có cấu trúc lỗ xốp. Diện tích bề mặt trong các lỗ xốp chiếm phần lớn tổng diện tích bề mặt của cacbon [67].

b) Biến tính hóa học

Mục tiêu quan trọng của biến tính bằng các chất hóa học là tạo ra bề mặt âm điện hoặc ổn định điện tích dương trên bề mặt của vật liệu. Điều này làm cho khả năng phân tán keo tốt hơn và giúp điều chỉnh đặc tính bề mặt của vật liệu. Các phương pháp biến tính hóa học chính bao gồm este hóa bằng axit hữu cơ, oxi hóa bằng các tác nhân oxi hóa, thủy phân bằng dung dịch kiềm và ghép các monome lên sinh khối thực vật. Các chuỗi xenluloza chứa một nhóm hydroxyl chính và hai nhóm hydroxyl thứ cấp. Các nhóm chức hoạt động được gắn vào

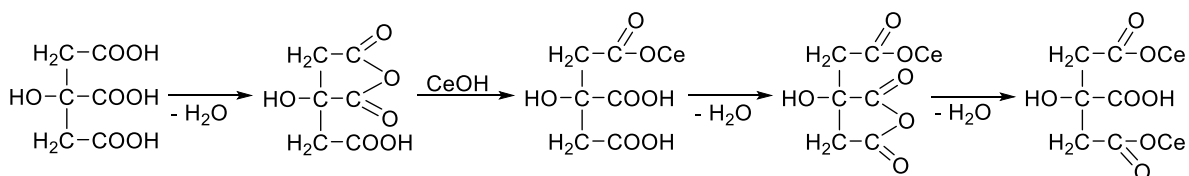
các nhóm hydroxyl bằng các chất hóa học [68]. Lignin có chứa nhiều nhóm chức như hydroxyl tự do, nhóm metoxyl, nhóm cacbonyl và nối đôi, do đó có thể tham gia các phản ứng oxi hóa làm đứt mạch cacbon tạo thành axit béo và vòng thơm. Hemixenluloza có cấu trúc yếu vô định hình dễ bị thủy phân trong dung dịch axit và bị trích ly khỏi sợi trong dung dịch kiềm loãng. Do vậy biến tính hóa học không những loại bỏ lignin, hemixenluloza mà còn làm giảm hàm lượng xenluloza tinh thể và tăng độ xốp của bề mặt vật liệu. Đã có nhiều nghiên cứu về phương pháp biến tính vật liệu bằng các sử dụng các tác nhân biến tính khác nhau như các dung dịch kiềm (NaOH , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, Na_2CO_3), các axit vô cơ như (HCl , H_2SO_4 , HNO_3 , H_3PO_4), các axit hữu cơ (axit tartaric, axit xitric) hay các hợp chất hữu cơ (metanol, formaldehyt), các tác nhân oxi hóa (H_2O_2 , phản ứng Fenton) để xử lý các chất hữu cơ hòa tan, độ màu và hấp phụ kim loại nặng trong nước. Sau khi biến tính sẽ có tác dụng tăng tính hoạt động của bề mặt vật liệu do gắn thêm các nhóm chức có khả năng kết hợp với kim loại nặng, loại bỏ các chất hữu cơ dễ hòa tan có sẵn trong vật liệu.

- **Biến tính bằng dung dịch axit vô cơ:** là quá trình phá vỡ cấu trúc bền vững của vật liệu lignoxenluloza. Các axit đặc như HCl , H_2SO_4 , HNO_3 , H_3PO_4 được sử dụng để thủy phân sinh khối. Ion H^+ phá vỡ liên kết nội phân tử và liên kết giữa các phân tử với nhau giữa xenluloza, hemixenluloza, lignin trong sinh khối, đồng thời làm tăng tốc độ phản ứng thủy phân xenluloza [58].

- **Biến tính bằng dung dịch kiềm:** trong thành phần sợi và gỗ có xenluloza, hemixenluloza, lignin là các thành phần ảnh hưởng đến tính chất của sợi. Mục đích chính của quá trình biến tính bằng kiềm là phá vỡ cấu trúc lignin trong sinh khối, làm tăng tốc độ phản ứng của xenluloza và hemixenluloza cho các bước xử lý tiếp theo [60]. Độ xốp của vật liệu tăng lên sau khi dung dịch kiềm phá vỡ các liên kết chéo, tạo thành muối axit cacboxylic và rượu. Vật liệu được biến tính bằng dung dịch kiềm có bề mặt âm điện do các ion H^+ trong các nhóm hydroxyl, cacboxyl,... có sẵn trên vật liệu được tách ra để trung hòa OH^-

trong dung dịch. Điều này là ưu điểm của phương pháp biến tính vật liệu bằng dung dịch kiềm so với các phương pháp khác.

- **Biến tính bằng axit hữu cơ:** các axit hữu cơ có tác dụng este hoá xenluloza. Nghiên cứu về quá trình este hóa bột lõi ngô, gỗ cây dương lá rung và vỏ đậu nành bằng axit xitric cho thấy sau khi este hóa, diện tích bề mặt của chất hấp phụ tăng đáng kể [60]. Lượng oxi được tìm thấy trong vật liệu tăng cao do nhiều nhóm oxi hóa được gắn trên bề mặt vật liệu điển hình là các nhóm cacboxylic, phenolic và lactonic. Axit xitric đầu tiên sẽ chuyển thành dạng anhydric, tiếp theo là phản ứng este hóa xảy ra giữa axit anhydric và các nhóm hydroxyl của xenluloza. Tại vị trí phản ứng như vậy đã xuất hiện hai nhóm chức axit có khả năng trao đổi ion. Nếu tăng nhiệt độ hoặc kéo dài thời gian phản ứng, quá trình este hóa có thể tiếp tục xảy ra đối với các nhóm axit còn lại của axit xitric làm giảm khả năng trao đổi ion.



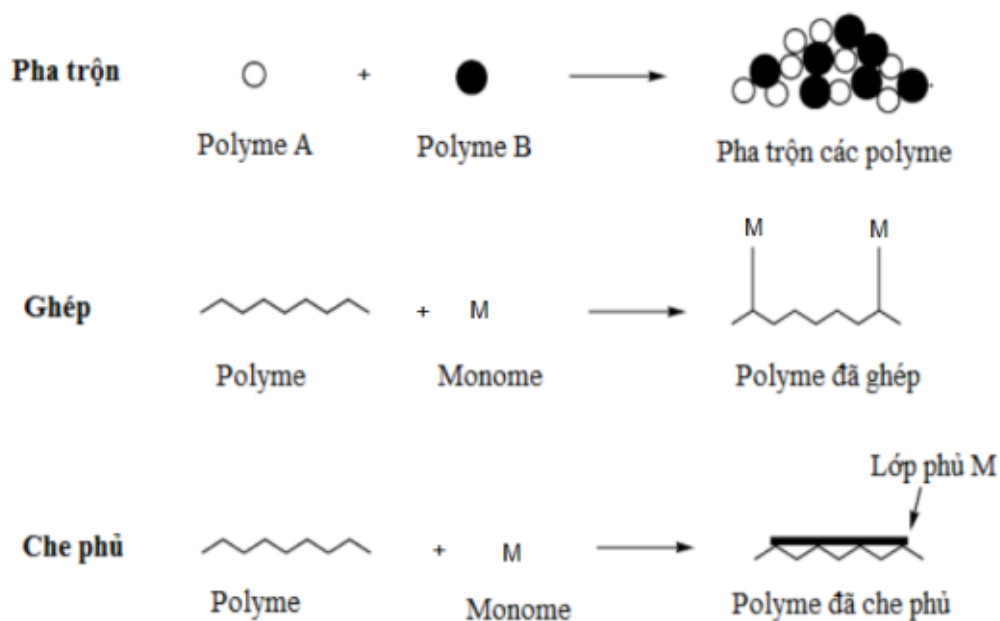
Hình 1.6. Phản ứng este hóa giữa xenluloza và axit xitric

- **Biến tính bằng dung môi hữu cơ:** có tác dụng loại bỏ lignin, hemixenluloza ra khỏi vật liệu bằng cách solvat hóa, hòa tan các mảnh vỡ của lignin, hemixenluloza. Các polyme lignin dễ dàng tan trong dung môi hữu cơ. Quá trình solvat hóa được thực hiện bởi các lực giữa các phân tử như liên kết hydro, lực ion-lưỡng cực, lực lưỡng cực, lực lưỡng cực – lưỡng cực gây ra [69]. Các dung môi được sử dụng để biến tính vật liệu có nguồn gốc thực vật thường có nhiệt độ sôi thấp như metanol, etanol, axeton, etylen glycol, etyl axetat. Ion OH⁻ trong ancol sẽ phá vỡ liên kết axit-este trong lignin, hemixenluloza. Hơn nữa biến tính bằng dung môi hữu cơ còn làm xenluloza trương lên, do đó giảm lượng xenluloza tinh thể.

- **Biến tính bằng tác nhân oxi hóa:** một số tác nhân oxi hóa thường được dùng để biến tính sinh khối thực vật thành vật liệu hấp phụ bao gồm ozon, hydroperoxit, clo, HCl, HClO v.v... Các tác nhân oxi hóa tham gia vào quá trình hòa tan lignin bằng cách phá vỡ cấu trúc vòng của lignin. Thông thường, tác nhân oxi hóa được sử dụng để hỗ trợ cho biến tính bằng kiềm. Trong điều kiện pH >12, gốc ($-O_2^*$) hình thành và mở vòng thơm [58]. Lignin, hemixenluloza bị hòa tan thành axit cacboxylic (axit formic, axit oxalic, axit axetic) trong khi đó xenluloza hầu như không bị phân hủy.

- **Biến tính sinh khối thực vật bằng phản ứng đồng trùng hợp ghép:**

Một số phương pháp để biến đổi các thuộc tính polyme bao gồm pha trộn, ghép và che phủ [70]. Hỗn hợp của hai hay nhiều monome được pha trộn vật lý với nhau để có được tính chất cần thiết là quá trình pha trộn. Ghép là một phương pháp mà trong đó monome được liên kết cộng hóa trị vào chuỗi polyme. Che phủ là quá trình bao phủ của một lớp đơn phân tử lên một chuỗi polyme bằng các lực vật lý. Quá trình đồng trùng hợp là quá trình trùng hợp hai hay nhiều monome mà sản phẩm polyme sinh ra có các mắt xích monome sắp xếp ngẫu nhiên (copolyme ngẫu nhiên), sắp xếp luân phiên đều đặn hoặc các mắt xích monome khác nhau tạo thành các đoạn mạch khác nhau trên polyme (copolyme khối) hoặc polyme có nhánh tạo ra từ monome khác loại với mạch chính (copolyme ghép). Khi trùng hợp một loại monome để tạo nên mạch nhánh đính vào một loại polyme có sẵn, quá trình này gọi là đồng trùng hợp ghép, sản phẩm của quá trình là copolyme ghép. Quá trình biến tính này được mô tả ở Hình 1.7.



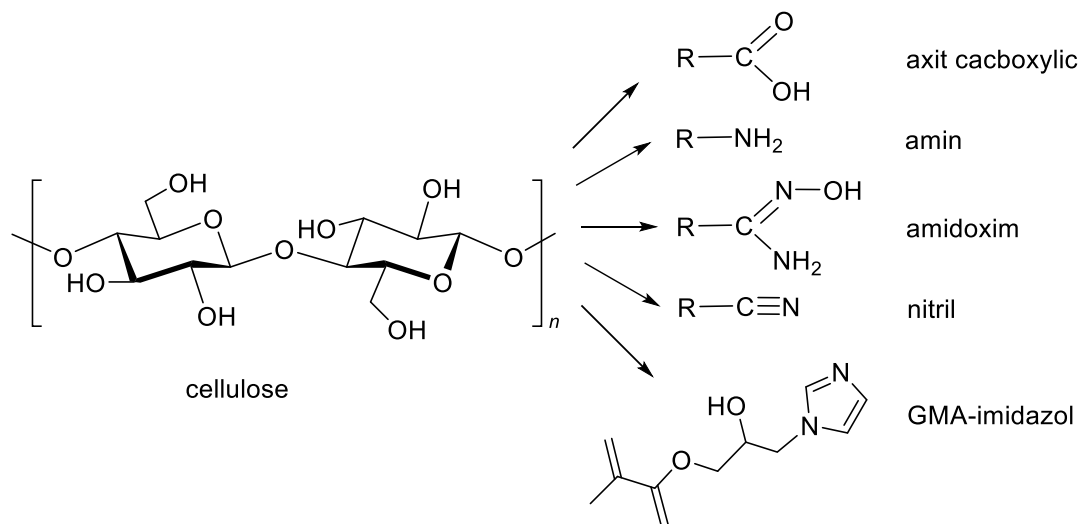
Hình 1.7. Sơ đồ các phương pháp biến tính polyme

Đồng trùng hợp ghép là phương pháp thường được sử dụng rộng rãi để biến tính hóa học các polyme tự nhiên và polyme tổng hợp. Phản ứng đồng trùng hợp ghép là một phương pháp thường được sử dụng để biến tính bề mặt polyme và thay đổi các thuộc tính vật lý và hóa học của polyme. Các chuỗi bên được liên kết cộng hóa trị với trục polyme chính để hình thành một hợp chất đồng trùng hợp (copolymer). Có hai loại chính của phương pháp ghép nối là ghép nối với một monome đơn và ghép nối với một hỗn hợp của hai hay nhiều monome. Ghép nối với một monome thường xảy ra trong bước duy nhất, trong khi ghép nối hỗn hợp monome có thể xảy ra việc ghép nối tuần tự hoặc đồng thời hai monome. Phương pháp đồng trùng hợp ghép các monome khác nhau lên xenluloza hoặc vật liệu lignoxenluloza đã được áp dụng để xử lý nước ô nhiễm màu, kim loại nặng. Biến tính vật liệu lignoxenluloza tự nhiên bằng phản ứng đồng trùng hợp ghép các monome có chứa nhóm vinyl đã cải thiện được một số nhược điểm của vật liệu như màu vàng của vật liệu, tính không thấm nước, ổn định nhiệt, độ đàn hồi, trao đổi ion, hạn chế sự xâm nhập của các vi sinh vật [71]. Quá trình ghép các monome vinyl lên xenluloza hoặc vật liệu lignoxenluloza thường bao

gồm ba bước, (1) các vị trí hoạt động trên bề mặt polyme được sinh ra, (2) các monome được thêm vào và phản ứng, (3) monome được ghép vào vật liệu. các vị trí hoạt động trên mạch xenluloza được tạo ra bởi phản ứng khơi mào hóa chất và bức xạ.

Phản ứng đồng trùng hợp lên xenluloza chủ yếu được thực hiện trong môi trường nước và môi trường không đồng nhất. Trong nước, các vùng vô định hình của xenluloza trương lên, mạch xenluloza trở nên dễ tiếp cận, các monome khuếch tán vào trong vùng này và ghép nên mạch. Do đó để tăng hiệu quả ghép, vật liệu được làm trương trước khi ghép hoặc thực hiện phản ứng ghép trong môi trường có khả năng làm xenluloza trương lên. Khi đồng trùng hợp ghép lên xenluloza và nhóm vinyl là một tham số quan trọng xác định hiệu quả ghép [59]. Trong nước, sự trương nở giữa các tinh thể của xenluloza xảy ra chủ yếu là vùng vô định hình, vùng này làm tăng hiệu quả ghép. Phản ứng đồng trùng hợp ghép xảy ra tốt hơn trên vùng vô định hình của xenluloza do khả năng tiếp cận dễ dàng của vùng này. Để tăng hiệu quả ghép có thể tăng tỷ lệ xenluloza /monome, làm trương nở xenluloza. Các phương pháp ozon hóa, oxi hóa, biến tính với tác dụng kiềm, nước, amin được áp dụng để cải thiện khả năng tiếp cận của xenluloza tăng khi hàm lượng tinh thể giảm, hàm lượng vô định hình tăng. Trong quá trình xử lý kiềm, xenluloza được trương nở và trật tự cấu trúc bị phá vỡ. Cấu trúc tinh thể của các chuỗi xenluloza song song ban đầu được sắp xếp lại thành các chuỗi đối song song, do đó hình thành xenluloza vô định hình. Đồng thời hàm lượng xenluloza vô định hình tăng, lignin, hemixenluloza cũng được tách ra khỏi vật liệu. Tùy thuộc vào các monome được ghép lên vật liệu, các thuộc tính của sản phẩm ghép sẽ khác nhau. Nhìn chung, các nhóm chức phổ biến được sử dụng trong ghép monome được thể hiện trên hình 1.8. Bằng cách đồng trùng hợp ghép nối các monome, các nhóm chức mới được tạo ra trên bề mặt vật liệu. Trong đó acrylonitrile và các nhóm monome khác được dùng để xử lý các kim loại Cd, Cu, Zn, Cr trong nước. Kết quả cho thấy, sản phẩm ghép nâng cao khả

năng liên kết với các ion kim loại hơn xenluloza ban đầu, khả năng liên kết với các ion kim loại và đặc tính của vật liệu ghép [66].



Hình 1.8. Nhóm chức ghép nối vào xenluloza tạo vật liệu đặc tính tốt

1.2.3. Đối tượng thực vật nghiên cứu

1.2.3.1. Cây chè

a) *Đặc điểm thực vật:* Cây chè có tên khoa học là *Camellia sinensis* (L.) *O.Kuntze* thuộc ngành Hạt kín *Angiospermatophyta*, lớp Ngọc lan (hai lá mầm) *Magnoliopsida*, phân lớp Sỏ *Dilleniidae*, bộ chè *Theales*, họ chè *Theaceae*, chi chè *Camellia* (*Thea*.). Cây chè có nguồn gốc ở vùng khí hậu gió mùa, nhiệt đới, ẩm ướt như vùng Đông Nam châu Á. Tại Việt Nam, cây chè được sử dụng trong công nghiệp chế biến chủ yếu là chè búp (1 tôm và 2-3 lá non) và được trồng rất phổ biến, rộng rãi tại một số vùng ở Thái Nguyên, Sơn La, Lai Châu [72,73].



Hình 1.9. Hình ảnh cây chè và bã chè

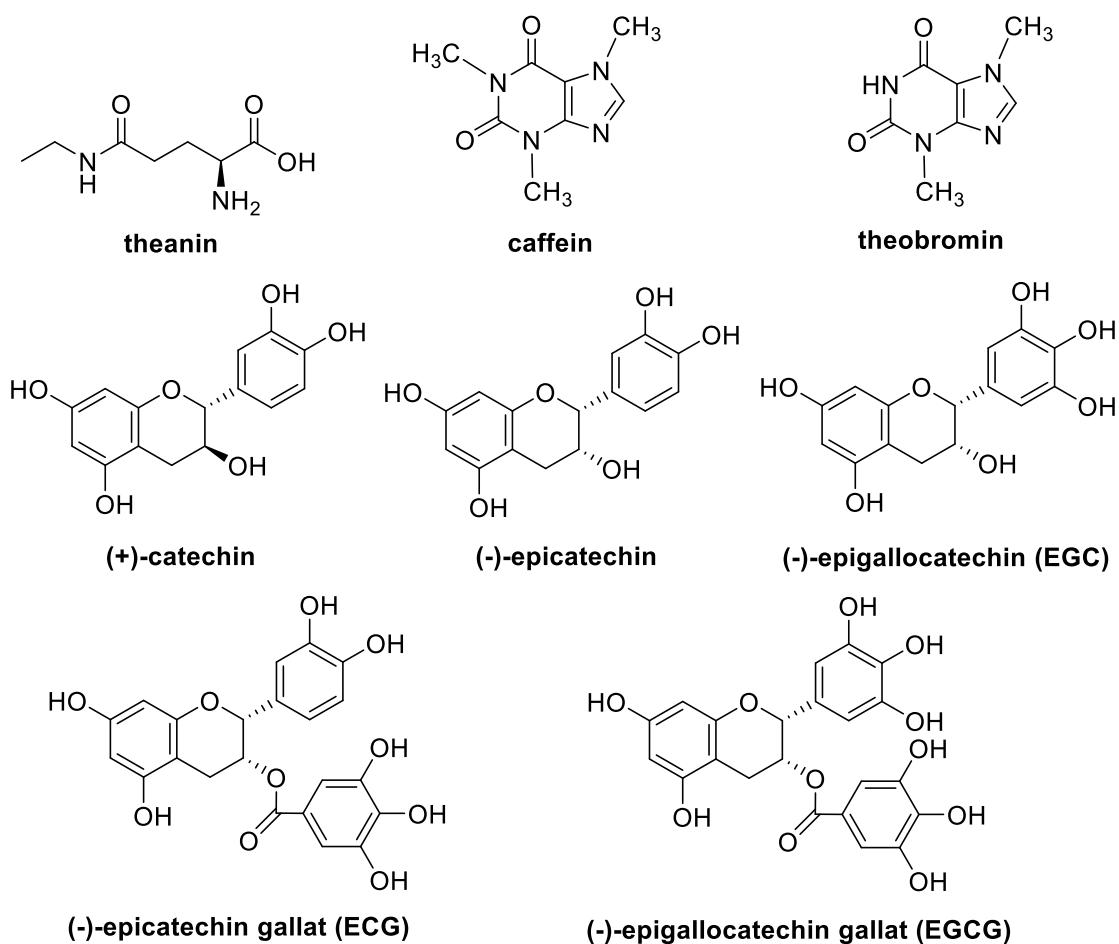
b) Thành phần hóa học

Đối với cây chè, lá chè là bộ phận có giá trị nhất, nên cũng được các nhà khoa học quan tâm nghiên cứu. Có thể nói hiện nay thành phần hóa học của lá chè đã được mô tả tương đối đầy đủ như dưới đây [73-77].

Bảng 1.2. Thành phần hóa học chủ yếu của lá chè

Thành phần	Hàm lượng (%) khối lượng chất khô
Catechin	25 - 30
(-)- Epigallocatechingallate	8-12
(-)- Epicatechingallate	3-6
(-)- Epigallocatechin	3-6
(-)- Epicatechin	1-3
(+)- Catechin	1 - 2
(+)- Gallocatechin	3 - 4
Flavonol và flavonol glucozơ	3 - 4
Axit polyphenolic and depside	2 - 3
Diệp lục và các chất màu khác	0.5 - 0.6
Cafein	3 - 4
Amino axit	4-5
Monosaccarit	4-5
Polysacccarit	14-22
Xenlulozơ và hemi xenlulozơ	4-7
Pectin	5-6
Lignin	5-6
Protein	14-17
Lipit	3-5
Các hợp chất dễ bay hơi	0,01 - 0,02

Trong thành phần của chè có 6 loại hợp chất catechin chính và một số lượng nhỏ các dẫn xuất catechin. Các catechin được chia thành 2 nhóm: nhóm catechin tự do bao gồm C, GC, EC, EGC (vị trí cacbon số 3 có chứa nhóm thế hydroxyl) và nhóm đã bị este hóa hay nhóm galloyl catechin: ECG, EGCG (nhóm hydroxyl ở vị trí cacbon số 3 được thay bằng một nhóm gallat). Các catechin đều dễ tan trong nước nóng, rượu, axeton, etyl axetat tạo thành dung dịch không màu, không tan trong các dung môi không phân cực hoặc ít phân cực như benzen hoặc clorofom. Công thức cấu tạo của một số hợp chất có trong lá chè được biểu thị tại hình 1.10 dưới đây.



Hình 1.10. Một số hợp chất có trong lá chè [77], [78]

c) Nghiên cứu ứng dụng cây chè xử lý môi trường

- Nghiên cứu ứng dụng các phân chiết từ cây chè xử lý ô nhiễm môi trường: Nhóm tác giả K. K. Singh và cộng sự đã tổng hợp các hạt nano siêu bền từ Fe_3O_4 phủ polyphenol tách chiết từ trà xanh bằng phương pháp tổng hợp hóa học với cách tiếp cận thân thiện với môi trường để xử lý, loại bỏ thuốc nhuộm xanh methylene trong nước thải với khả năng hấp thụ cao (7,25mg/g) [78]. Nhóm tác giả Akbar Soliemanzadeh và Majid Fekri đã nghiên cứu tổng hợp nano sắt với sự có mặt của bentonit sử dụng từ phần chiết trà xanh. Bentonit và vật liệu được tổng hợp từ nano sắt vô định hình kết hợp với bentonit được sử dụng để loại bỏ photpho từ các dung dịch nước ở nồng độ khác nhau, mức độ pH và thời gian tiếp xúc. Tỷ lệ giải hấp trung bình của bentonit và vật liệu tổng hợp lần lượt là 80% và 90% [79]. Hai nhà khoa học này còn sử dụng bentonit chiết từ trà xanh và vật liệu tổng hợp từ nano sắt vô định hình và bentonit để loại bỏ Crom (VI). Các thí nghiệm hấp phụ Crom (VI) được thực hiện với các điều kiện nồng độ ban đầu, cường độ ion, liều hấp thụ, pH của môi trường và thời gian tiếp xúc khác nhau. Kết quả của các thí nghiệm này chỉ ra rằng vật liệu tổng hợp hấp phụ Crom (VI) tốt hơn bentonit tách chiết từ trà xanh [80]. Nhóm tác giả Xiulan Weng và cộng sự đã tổng hợp nano sắt kết hợp với phần chiết của trà xanh (GT-Fe NPs) để hấp phụ phẩm màu xanh công nghiệp trong công nghiệp. Các yếu tố ảnh hưởng đến hiệu quả loại bỏ của phẩm màu xanh công nghiệp, bao gồm pH dung dịch ban đầu, nồng độ ban đầu của phẩm màu, liều lượng của GT-Fe NPs, và nhiệt độ phản ứng, cũng được điều tra. Có 96% phẩm màu được lấy đi với liều 50 mg / L ở 298 K [81].

- Nghiên cứu ứng dụng bã chè xử lý môi trường: Việc nghiên cứu sử dụng phụ phẩm bã chè để xử lý kim loại nặng trong môi trường đã được nghiên cứu từ trước đó nhưng gần đây đang được tiến hành nghiên cứu chuyên sâu hơn do các nhà khoa học cho rằng bã chè chứa nhiều chứa các nhóm chức cacboxylate, phenolic có chứa nhóm hydroxyl và oxyl thơm có khả năng mạnh về loại bỏ các ion kim loại, một dấu hiệu khả quan để loại bỏ kim loại từ nước thải.

+ Tại Việt Nam, nhóm tác giả PGS.TS Đỗ Trà Hương đang có nhiều nghiên cứu ứng dụng bã chè để xử lý môi trường như chế tạo vật liệu hấp phụ từ oxit từ tính nano Fe_3O_4 phân tán trên bã chè để loại bỏ ion Cr (VI) trong nước. Kết quả nghiên cứu cho thấy, hiệu suất hấp phụ Cr (VI) của vật liệu oxit từ tính nano Fe_3O_4 phân tán trên bã chè cao hơn vật liệu bã chè và vật liệu oxit từ tính nano Fe_3O_4 [82]. Nghiên cứu sử dụng bã chè cho việc loại xanh methylene (MB) thu được các kết quả thực nghiệm phù hợp với phương trình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir. Khả năng hấp phụ của MB lên bã trà khá cao 178,57 mg/g [83]. Khi biến tính bã chè bằng KOH và sử dụng vật liệu hấp phụ này để loại bỏ hiệu quả Cr (VI) ra khỏi dung dịch bằng phương pháp hấp phụ động trên cột cho thấy tại thời điểm $C = 0,1\% C_0$ thì dung tích hấp phụ là 1472,69mg/L, dung lượng hấp phụ là 7,36 mg/g, thời gian chết là 0,652h. Tại thời điểm $C = 5\% C_0$ thì dung tích hấp phụ là 3917,86 mg/L, dung lượng hấp phụ 19,56mg/g, thời gian chết là 0,644h. Áp dụng xử lý thử nghiệm nước thải chứa Crom của Nhà máy Khóa Việt Tiệp – Hà Nội theo phương pháp động cho kết quả gần với tính toán, cho thấy có thể đề xuất mô hình ứng dụng vào thực tiễn để xử lý nước thải mạ điện chứa Cr(VI). và có thể triển khai nghiên cứu ứng dụng cho việc xử lý các nguồn nước bị ô nhiễm bởi những ion kim loại khác [1].

+ Trên thế giới, cũng có rất nhiều các công trình nghiên cứu khoa học liên quan đến việc sử dụng bã chè chưa biến tính và đã biến tính để xử lý môi trường. Nổi bật là nghiên cứu của các tác giả như Md. Tamez Uddin [84] dựa trên lượng bã chè lớn phát sinh từ các hộ gia đình ở Bangladesh đã nghiên cứu và tiến hành đề xuất quy trình xử lý bã thải chè thành vật liệu hấp phụ. Kết quả thu được dung lượng hấp phụ cực đại đạt là 85,16 mg/g cao hơn so với khả năng hấp phụ của một số vật liệu hấp phụ được nghiên cứu gần đây. Cân bằng hấp phụ đạt được trong vòng 5 giờ cho nồng độ xanh methylene là 20-50 mg/L. Nhóm tác giả N. Dizadji và cộng sự [5] đã tiến hành nghiên cứu sự hấp phụ đồng và crom bởi bã chè trong các dung dịch nước của nó tại các giá trị khác nhau của pH. Trong các

thí nghiệm sự hấp phụ tốt nhất xảy ra trong dung dịch nước đồng nitrat ở khoảng pH 5-6, sự hấp phụ tối đa trong dung dịch kali cromat là ở pH 2-3. Dung lượng hấp phụ cực đại của Cu(II) là 60 mg/g ở pH = 5, dung lượng hấp phụ cực đại của Cr (VI) là khoảng 19 mg/g ở pH = 2. Các dữ liệu thu được ở trạng thái cân bằng mô tả theo mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir và Freundlich và cho rằng sự hấp phụ này tuân theo động học hấp phụ bậc 2 với $R_2 > 0,99$ cho ion Cu (II) và Cr (VI). Nhóm nghiên cứu S. Çay và cộng sự đề loại bỏ ion Cu (II) và Cd (II) và đã đi đến kết luận khả năng hấp thụ tối đa của Cu (II) và Cd (II) trên một gram bã chè được tính như sau: $8,64 \pm 0,51$ và $11,29 \pm 0,48$ mg đối với đơn và $6,65 \pm 0,31$ và $2,59 \pm 0,28$ mg đối với hệ thống nhị phân. Dữ liệu thực nghiệm cho các hệ thống Cu (II) và Cd (II) đơn và nhị phân đã tính toán theo mô hình đẳng nhiệt Freundlich ($R_2 = 0.977-0.992$) [6]. Shengxin Yang và cộng sự đã nghiên cứu và đánh giá khi sử dụng bã trà xanh được hoạt hóa bằng KOH để hấp thụ Asen (III) và Niken (II) trong dung dịch. Khi nghiên cứu sự thay đổi pH trong dung dịch, sự hấp phụ tối đa mà vật liệu đã đạt được đối với Asen (III) ở khoảng pH bằng 3 và của Niken (II) ở khoảng pH bằng 7 [7]. Tác giả Xiaoping Yang đã nghiên cứu khả năng hấp phụ của bã chè biến tính bằng kiềm như một vật liệu hấp phụ mới để loại bỏ Pb(II) trong dung dịch nước. Nghiên cứu so sánh cho thấy tỷ lệ loại bỏ Pb(II) trên bã chè biến tính bằng kiềm cao hơn đáng kể so với trên bã chè chưa biến tính và pH là yếu tố quan trọng ảnh hưởng đến hấp phụ Pb (II) và pH tối ưu là khoảng 4,5. Thời gian đạt cân bằng hấp phụ là 90 phút, quá trình hấp phụ tuân theo phương trình động học hấp phụ bậc 2. Từ mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir xác định được dung lượng hấp phụ cực đại là 64,10 mg/g ở 25°C [8]. Tác giả P. Panneerselvam đã nghiên cứu việc loại bỏ ion Ni(II) trong dung dịch nước bởi bã chè phủ oxit nano Fe₃O₄. Những yếu tố ảnh hưởng tới sự hấp phụ chẳng hạn như thời gian tiếp xúc, pH, nồng độ, khối lượng vật liệu hấp phụ và nhiệt độ đã được nghiên cứu. Giá trị của hằng số tốc độ đã được tìm thấy là $1,90 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ tại nồng độ Ni(II) là 100 mg/L và ở 303K. Hiệu suất hấp phụ giảm

từ 99% xuống còn 87% khi tăng nồng độ Ni(II) trong dung dịch từ 50 đến 100 mg/l. Nghiên cứu cũng cho thấy hiệu suất hấp thụ Ni(II) tăng khi tăng nhiệt độ từ 303-323K và dung lượng hấp phụ cực đại là 38,3 mg/g. Nhóm nghiên cứu Hui-mei Cai và cộng sự chế tạo một loại vật liệu theo cách đưa các oxit Al/Fe lên bã chè để thử nghiệm khả năng loại bỏ floride từ nước uống. Các điều kiện được khảo sát là liều hấp phụ, nồng độ florua ban đầu, thời gian tiếp xúc và nồng độ pH. Qua khảo sát, nhóm tác giả đã thấy được pH đóng một vai trò quan trọng trong loại bỏ floride. Các vật liệu sinh học phối hợp giữa bã chè – Al và bã chè – Al – Fe có thể làm giảm nồng độ flouride xuống dưới 1,5 mg/L đáp ứng được tiêu chuẩn của tổ chức y tế thế giới (WHO) khuyến cáo. Ngoài ra, nồng độ còn lại của Al và Fe trong nước sau khi xử lý thấp hơn tiêu chuẩn của WHO khi được tiến hành ở các pH khác nhau từ 5 đến 10. Các dữ liệu thực nghiệm được phân tích bằng cách sử dụng mô hình lý thuyết hai tham số. Khả năng hấp thụ chất flouride tối đa đối với trà gốc, vật liệu bã chè – Fe, vật liệu bã chè – Al và vật liệu bã chè – Al – Fe lần lượt là 3,83, 10,47, 13,79 và 18,52 mg [85].

Bên cạnh đó một số tác giả như Djati Utomo H, Hunter KA đã nghiên cứu sử dụng bã Chè và bã Café để hấp thụ kim loại nặng có trong nước thải. Cả hai chất hấp phụ đều có ái lực mạnh mẽ đối với các ion này có thể được mô tả bằng một mô hình cân bằng đơn đơn giản. Đối với cà phê, thứ tự tăng là Cu <Pb <Zn <Cd, trong khi đối với trà thì ngược lại, cho thấy các vị trí hấp phụ trên mỗi chất hấp phụ có tính chất hóa học khác nhau. Sự hấp phụ giảm ở pH thấp < 4 qua sự cạnh tranh với H⁺ đối với các vị trí hấp phụ, và cho tất cả các kim loại trừ Cu, ở pH cao > 10, có thể là do sự hình thành anion trong trường hợp Zn²⁺ [86].

1.2.2.2. Cây Sim

a) Đặc điểm thực vật

Cây sim tên thông thường là dương lê, sơn nhậm, nhậm tử, đào kim nương. Tên khoa học là *Rhodomyrtus tomentosa* (*Myrtus tomentosa* Ait; *Myrtus*

canescens lour) thuộc họ Sim (*Myrtaceae*). Cây sim rất phổ biến, thường mọc hoang ở nhiều vùng đồi trọc, bao gồm cả miền trung du, Trung bộ và Nam bộ. Ngoài ra còn mọc nhiều ở nam Trung Quốc, Philippin, Malayxia, Indonexia, và các nước vùng nhiệt đới châu Á. Ở Việt Nam gồm 12 chi và 60 loài phân bố ở khắp mọi nơi [72,73].



Hình 1.11. Hình ảnh cây sim

b) Thành phần hóa học

Hiện nay thành phần hóa học của thân, cành lá cây sim được một số nhóm nghiên cứu và được lá chè đã được tổng hợp tại bảng 1.3 dưới đây [87-99]:

Bảng 1.3. Thành phần hóa học chủ yếu của thân, cành lá cây sim

Nhóm chất	Hợp chất
Flavonoit	Myricetin rhamnoside
	Myricetin furanoarabinoside
	Myricetin glucosid
	Combretol
	Myricitrin
	Quercetin
Terpenoit	Friedelin
	Lupeol

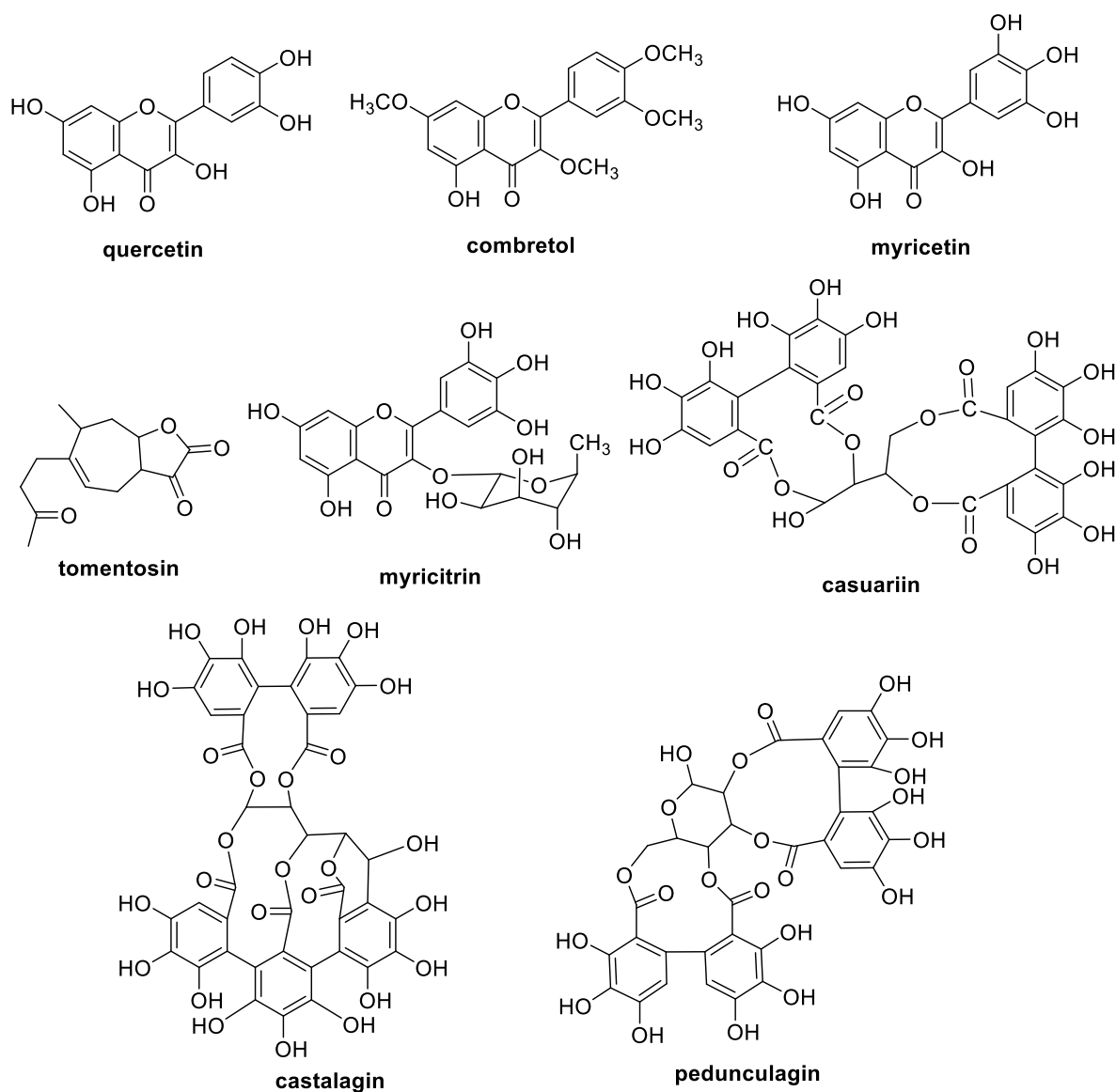
	Tomentosin
Tannin	Casuariin Castalagin Pedunculagin
Anthracen glycosit	4,8,9,10-tetrahydroxyl-2,3,7-trimethoxyl-anthracene-6-O- β -D-glucopyranoside 2,4,7,8,9,10-hecxahydroxy-3-methoxyl anthracense-6-O- α -L-rhamnopyranoside
Các axit hữu cơ	Axit betulinic Axit ursolic Axit aliphitolic Axit oleanolic
Một số hợp chất khác	β -amyrin β -amyrenonol Betulin Teraxerol Betulin-3-axetat Sitosterol Stigmasterol Campesterol

Công thức cấu tạo của một số hợp chất có trong thân, cành lá cây sim được biểu thị tại hình 1.12 [87-99].

c) Nghiên cứu ứng dụng cây sim xử lý môi trường

Đã có rất nhiều các công trình nghiên cứu khoa học về cây sim cho thấy loại thực vật này có hoạt tính chống khuẩn, chống nấm, chống sốt rét, chống oxy hóa, chống viêm và có tính ứng dụng thực tế đối với y học, công nghiệp mỹ phẩm[108-118]. Tuy vậy, các nghiên cứu ứng dụng cây sim để xử lý môi trường

chưa thấy được các nhà khoa học quan tâm. Ở thời điểm hiện tại, chưa thấy nhóm tác giả nào ở Việt Nam và trên thế giới công bố các bài báo, tài liệu, công trình khoa học nghiên cứu ứng dụng cây sim để xử lý môi trường.



Hình 1. 12. Công thức cấu tạo của một số hợp chất có trong cành lá cây sim

1.3. Tổng quan đối tượng kim loại nghiên cứu

1.3.1. Giới thiệu chung về asen

a) Nguồn gốc phát sinh

Trong vỏ trái đất nồng độ Asen trung bình khoảng từ 2-10 mg/kg nằm trong thành phần nhiều loại khoáng, quặng như photphat, và khoáng As_2S_3 , $FeAsS$, As_2O_3 . Trong môi trường nước Asen thường tồn tại ở dạng muối Asenat(AsO_4^{3-}) hoặc Asenic(AsO_3^{3-}).

b) Độc tính của asen

Sự nhiễm độc asen có tên gọi là arsenicosis. Nó là nguyên nhân gây ra 19 căn bệnh ung thư trong đó có ung thư da và phổi. Các biểu hiện đầu tiên của bệnh nhiễm độc asen là chứng sạm da, dày biểu bì từ đó dẫn tới hoại thư hay ung thư da. Độc tính của asen giảm dần theo chiều:

Asin > Asen (III) > Asenit > Asen (V) > hợp chất arsonium > As

c) Phương pháp xử lý asen trong nước

- Xử lý bằng hệ thống lọc cát, lọc qua vật liệu MF-97: Nước ngầm được bơm qua hệ thống chứa các vật liệu lọc. Đối với lọc cát, việc loại bỏ asen phụ thuộc vào hàm lượng sắt tạo thành kết tủa hydroxit sắt lên bề mặt cát, do đó asen kết tủa trên lớp cát với điều kiện có oxy. Đối với lọc qua vật liệu MF-97, tốc độ lọc là khoảng 30 – 60 l/h và quá trình oxy hóa và hấp phụ xảy ra đồng thời loại bỏ As(III) và As(V).

- Phương pháp đồng kết tủa với hợp chất chứa Fe: Phương pháp đồng kết tủa đã được sử dụng để xử lý asen trong nước ngầm tại Banglades (phương pháp Steven – STAR). Đây là phương pháp hiệu quả và rẻ tiền nhằm loại bỏ asen trong nước sinh hoạt ngay tại hộ gia đình. Các bước tiến hành như sau: đổ nước giếng vào thùng 20 lít rồi cho vào đó hỗn hợp 3,8g bột sunphat sắt và một ít hypoclorit calci. Dùng gậy khuấy đều trong gần 1 phút sau đó đổ nước qua một lớp cát dày khoảng 7,5 – 10 cm để lọc. Asen được loại bỏ khi cùng kết tủa với sắt hydroxit và quá trình đồng kết tủa ở pH =7 là tối ưu [100].

1.3.2. Giới thiệu chung về đồng

a) Nguồn phát sinh

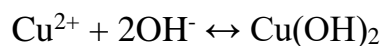
Nguồn thải chính của đồng trong nước thải công nghiệp là nước thải quá trình mạ và nước thải quá trình rửa, ngâm trong bể có chứa đồng. Kim loại đồng trong nước thải thường tồn tại dưới các dạng muối Cu^{2+} như CuCl_2 , CuSO_4 v.v... hoặc tồn tại dưới dạng các muối phức.

b) Độc tính của Cu(II)

Đồng có độc tính cao đối với hầu hết các thực vật thủy sinh, ở nồng độ thấp (0,1 mg/l) nó đã gây ra ức chế không cho các loài thực vật này phát triển. Ngoài ra đồng còn có khả năng làm mất muối bởi vậy làm giảm khả năng thẩm thấu của tế bào.

c) Một số phương pháp xử lý Cu(II) trong nước

- **Phương pháp kết tủa:** nguyên tắc chung của phương pháp kết tủa là thêm một số tác nhân kết tủa vào dung dịch nước, điều chỉnh pH của môi trường để chuyển ion cần tách về dạng hợp chất ít tan, tách ra khỏi dung dịch dưới dạng kết tủa theo phương trình sau:



- **Phương pháp hấp phụ:** là phương pháp được áp dụng rất rộng rãi và rất khả thi, vật liệu hấp phụ đa dạng và phong phú. Một trong những vật liệu sử dụng để hấp phụ kim loại nặng trong nước thải đang được nhiều người quan tâm đó là các vật liệu có nguồn gốc tự nhiên, các phụ phẩm của nông nghiệp. Quá trình hấp phụ là một trong những phương pháp hiệu quả cho Cu (II) loại bỏ do sự đơn giản của nó, hiệu quả hơn trong việc loại bỏ các kim loại nặng ở mức - nồng độ thấp hơn [100,101].

1.3.3. Giới thiệu chung về chì

a) Nguồn phát sinh

Hàm lượng chì trong vỏ trái đất 10-20 mg/kg. Trong nước ngầm và nước mặt nồng độ tự nhiên của chì không vượt quá 10 $\mu\text{g}/\text{l}$. Các nguồn thải ra chì

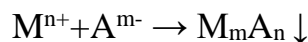
chính là khai thác quặng có chứa chì như mỏ chì sunfit (PbS), chì cacbonat (PbCO₃) và chì sunfat(PbSO₄) v.v..., tinh luyện chì, sản xuất pin, acquy có sử dụng điện cực chì, sử dụng xăng có pha chì, quá trình luyện thép, sản xuất chất màu, thuốc trừ sâu có sử dụng Pb và một số các quá trình khác.

b) Độc tính của Pb(II)

Nguồn nước bị ô nhiễm chì có ảnh hưởng rất lớn tới sức khỏe con người. Theo Tổ chức Y tế Thế giới (WHO), việc sử dụng nguồn nước nhiễm một lượng chì lớn và trong thời gian dài có thể khiến một người bị nhiễm độc và thậm chí tử vong nếu không được cứu chữa kịp thời. Đối với trẻ em có mức hấp thụ chì cao gấp 3-4 lần người lớn. Chì tích tụ ở xương, cản trở chuyển hóa canxi bằng cách kìm hãm sự chuyển hóa vitamin D, gây độc cả cơ quan thần kinh trung ương lẫn thần kinh ngoại biên. Đặc biệt, gây tác động mãn tính tới phát triển trí tuệ. Ngộ độc chì còn gây ra biến chứng viêm não ở trẻ em. Chì tác động lên hệ thống enzyme vận chuyển hydro gây nên một số rối loạn cơ thể, trong đó chủ yếu là rối loạn bộ phận tạo tủy xương.

c) Phương pháp xử lý ô nhiễm Pb(II) trong nước thải

Với ưu điểm là rẻ tiền ,khả năng xử lý nhiều kim loại trong dòng thải cùng một lúc và hiệu quả xử lý ở mức chấp nhận được thì phương pháp kết tủa chì đang là lựa chọn số một ở Việt Nam.



Trong đó Mⁿ⁺ là ion kim loại , A^{m-} là tác nhân gây kết tủa.

Phương pháp này người ta có thể sử dụng nhiều tác nhân gây kết tủa với kim loại như S²⁻, SO₄²⁻, PO₄³⁻, Cl⁻, OH⁻ trong đó S²⁻ và OH⁻ được sử dụng nhiều nhất vì nó có thể dễ dàng tạo kết tủa với hầu hết các kim loại [100,101].

1.3.4. Giới thiệu chung về Crom

a) Nguồn phát sinh

Trong môi trường nước thì Cr(VI) tồn tại ở hai dạng chính là $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ nếu ở môi trường axit và CrO_4^{2-} nếu ở môi trường kiềm. Phương trình chuyển đổi giữa chúng có thể viết như sau:



Crom nói chung được biết đến trong trang trí của các sản phẩm mạ crom. Hầu hết các quặng crom sản xuất được sử dụng trong sản xuất thép không gỉ. Trong môi trường nước, crom chủ yếu xuất hiện dưới dạng Cr(III), Cr(VI). Các hợp chất của crom được thêm vào nước làm lạnh để ngăn chặn sự ăn mòn. Chúng cũng được sử dụng trong các quá trình sản xuất như tạo màu, nhuộm, tanh hóa, điện cực nhôm và các quá trình mạ kim loại và mạ điện khác, trong các ngành công nghiệp hóa chất.

b) Độc tính của Cr(VI)

Cr(VI) là một trong những kim loại nặng có độc tính cao đối với môi trường sống, với nồng độ rất nhỏ chỉ vào khoảng 0,1 mg/l thì nó kìm hãm sự phát triển của tảo, còn đối với các động vật sống khác cũng như đối với con người Cr(VI) không cần thiết cho cơ thể, và nếu nó vượt qua nồng độ cho phép 0,05 mg/l thì nó có thể gây rối loạn hoặc làm tổn thương các cơ quan trong cơ thể như gan, thận, thần kinh và tim...

c) Phương pháp xử lý ô nhiễm Cr(VI) trong nước thải:

Ở Việt Nam hiện nay thì phương pháp xử lý kim loại nặng nói chung và Cr(VI) nói riêng thường là phương pháp kết tủa. Phương pháp này dùng để xử lý Cr(VI) phải qua hai giai đoạn :

+ Giai đoạn thứ 1: Dùng chất khử để chuyển Cr(VI) về Cr(III). Các chất khử thường dùng là NaHSO_3 , FeSO_4 , Na_2S .

+ Giai đoạn thứ 2: Dùng các tác nhân tạo kết tủa như S^{2-} , PO_4^{3-} , OH^- để tạo kết tủa với Cr(III) crom dưới dạng kết tủa lắng xuống, và lấy ra dưới dạng bùn [100,101].

1.4. Tính cấp thiết và định hướng nghiên cứu

Tổng hợp và đánh giá qua các công trình nghiên cứu khoa học và thực tế triển khai ở trên cho thấy rằng, đã có nhiều nghiên cứu về việc dùng PANi hoặc các sản phẩm từ chè, bã chè xử lý kim loại trong môi trường nước. Tuy vậy, chưa có nghiên cứu nào kết hợp hoặc tạo ra các vật liệu kết hợp giữa PANi và bã chè, cây sim để đánh giá hiệu quả xử lý kim loại của loại vật liệu kết hợp này. Đặc biệt, trong các nghiên cứu đã được nêu ra ở trên, mặc dù có những nghiên cứu về việc kết hợp giữa PANi và mùn cưa, xơ dừa, vỏ trấu, vỏ đỗ, vỏ lạc nhưng các đối tượng thực vật được sử dụng để kết hợp với PANi xử lý kim loại nặng đều chưa qua biến tính bằng axit/bazơ. Do vậy, việc đánh giá, so sánh hiệu quả sử dụng vật liệu PANi kết hợp bã chè hoặc cây sim để hấp phụ As(V) hay kim loại Cu(II), Pb(II), Cr(VI) là cần thiết. Các vật liệu nghiên cứu được luận án lựa chọn để đánh giá và so sánh khả năng hấp phụ kim loại trong môi trường nước gồm có:

- PANi;
- Các chế phẩm thực vật bã chè, cành lá cây sim;
- Vật liệu kết hợp từ PANi với bã chè hoặc cành lá cây sim;
- Vật liệu kết hợp từ PANi với bã chè hoặc cành lá cây sim biến tính trong môi trường axit H_3PO_4 ;
- Vật liệu kết hợp từ PANi với bã chè hoặc cành lá cây sim biến tính trong môi trường bazơ KOH.

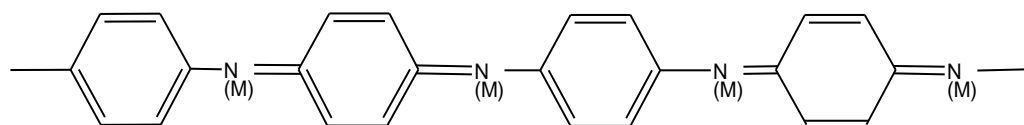
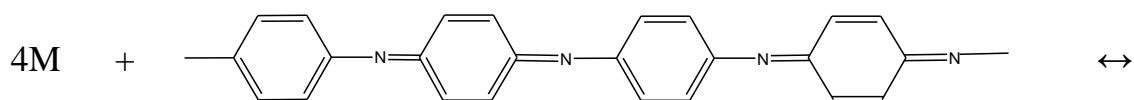
Bên cạnh đó, dựa vào một số cơ sở khoa học đã công bố cho thấy rằng:

- Hiệu suất hấp phụ của các loại vật liệu gốc PANi kết hợp với chế phẩm thực vật như vỏ lạc, vỏ trấu, mùn cưa, xơ dừa là khá cao và quá trình hấp phụ kim loại của vật liệu gốc PANi diễn ra theo cơ chế:

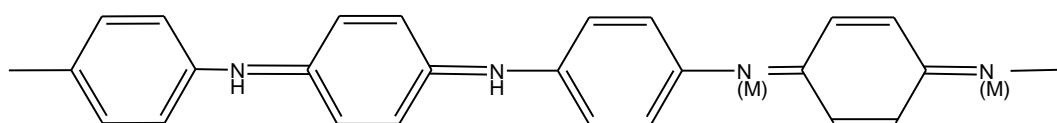
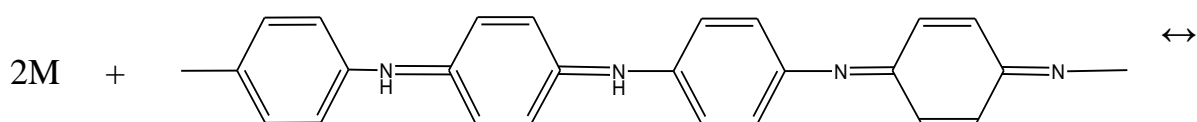
+ Khi PANi tồn tại dưới dạng Pernigranilin ($a=0$) hay Emeraldin ($a=b$), trong môi trường pH gần trung tính thì các cation có ái lực mạnh hơn proton (H^+) nên sẽ tạo phức càng của với imin ($-N=$).

+ Trong môi trường pH thấp (môi trường axit) hoặc cao (môi trường kiềm) thì cation bị đẩy ra do ái lực của của nó yếu hơn so với proton (H+) hay hydroxyl (OH-). Sự hấp phụ có thể xảy ra theo phương trình sau:

Pernigranilin



Emeraldin



M: là cation kim loại

- Cây sim và bã chè là hai loại đối tượng thực vật khá phổ biến, dễ kiếm và phân bố rộng rãi. Việc sử dụng hai nguồn chế phẩm thực vật này cũng như biến tính chúng bằng axit H₃PO₄ hoặc bazơ KOH đơn giản và bảo đảm hiệu quả kinh tế. Quá trình biến tính cây sim, bã chè có thể làm tăng hiệu quả xử lý kim loại do sinh khối thực vật cũng như xenuloza chưa biến tính có khả năng hấp phụ kim loại thấp và có tính chất vật lý không ổn định nhưng khi biến tính bằng các chất hóa học sẽ tạo ra bề mặt âm điện hoặc ổn định điện tích dương trên bề mặt của vật liệu và làm cho khả năng phân tán keo tốt hơn, giúp điều chỉnh đặc tính bề mặt của vật liệu. Biến tính hóa học bằng axit hoặc kiềm không những loại bỏ lignin, hemixenuloza mà còn làm giảm hàm lượng xenuloza tinh thể và tăng độ xốp của bề mặt vật liệu.

+ Biến tính thực vật bằng dung dịch axit vô cơ như HCl, H₂SO₄, HNO₃, H₃PO₄ được hiểu là quá trình thủy phân sinh khối. Tại đó, Ion H⁺ phá vỡ liên kết nội phân tử và liên kết giữa các phân tử với nhau giữa xenluloza, hemixenluloza, lignin trong sinh khối, đồng thời làm tăng tốc độ phản ứng thủy phân xenluloza phá vỡ cấu trúc bền vững của vật liệu lignoxenluloza.

+ Biến tính thực vật bằng dung dịch kiềm như KOH, NaOH được hiểu là quá trình phá vỡ cấu trúc lignin trong sinh khối, làm tăng tốc độ phản ứng của xenluloza và hemixenluloza cho các bước xử lý tiếp theo.

Từ đó, luận án được định hướng sử dụng bã chè hoặc cây sim như một chất mang kết hợp với PANi nhằm tạo ra một loại vật liệu có tác dụng tăng hiệu quả xử lý cao, kinh tế thấp và thân thiện môi trường để xử lý nước thải bị ô nhiễm kim loại.

CHƯƠNG 2. THỰC NGHIỆM VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Đối tượng nghiên cứu

Các đối tượng nghiên cứu được đề cập đến trong luận án bao gồm:

- Các anion và cation kim loại: As(V), Cu(II), Pb(II), Cr(VI).
- Các chế phẩm thực vật: bã chè (C1÷C6) và cành lá cây sim (S1÷S8).
- Các vật liệu gốc PANi kết hợp chế phẩm bã chè và cành lá cây sim: các vật liệu được tổng hợp từ Ani kết hợp chế phẩm thực vật bằng phương pháp hóa học trong môi trường axit H₂SO₄ 1M. Các mẫu vật liệu được ký hiệu dưới đây.

Bảng 2.1. Các mẫu vật liệu gốc PANi kết hợp chế phẩm thực vật

STT	Tên vật liệu	Ký hiệu
I. Mẫu vật liệu gốc PANi kết hợp chế phẩm bã chè		
1	PANi kết hợp với bã chè	PANi-C1
2	PANi kết hợp với bã chè hóa bằng KOH	PANi-C2
3	PANi kết hợp với bã chè hoạt hóa bằng H ₃ PO ₄	PANi-C3
4	PANi kết hợp với bã chè mịn	PANi-C4
5	PANi kết hợp với bã chè mịn hoạt hóa bằng KOH	PANi-C5
6	PANi kết hợp với bã chè mịn hoạt hóa bằng H ₃ PO ₄	PANi-C6
II. Mẫu vật liệu gốc PANi kết hợp chế phẩm cành lá cây sim		
7	PANi kết hợp với dịch chiết nước cây sim	PANi-S1
8	PANi kết hợp với dịch chiết cò cây sim	PANi-S2
9	PANi kết hợp với bã cây sim	PANi-S3
10	PANi kết hợp với bã cây sim hoạt hóa bằng KOH	PANi-S4
11	PANi kết hợp với bã cây sim hoạt hóa bằng H ₃ PO ₄	PANi-S5
12	PANi kết hợp với bột cây sim	PANi-S6
13	PANi kết hợp với bột cây sim hoạt hóa bằng KOH	PANi-S7
14	PANi kết hợp với bột cây sim hoạt hóa bằng H ₃ PO ₄	PANi-S8

2.2. Hóa chất và dụng cụ, thiết bị

2.2.1. Hóa chất

Hóa chất sử dụng trong quá trình thí nghiệm được liệt kê trong bảng 2.2.

Bảng 2.2. Hóa chất thí nghiệm sử dụng

STT	Hóa chất	Nhà sản xuất
1	Anilin ($C_6H_5NH_2$)	Daejung, Hàn Quốc
2	Amonipiesunfat ($(NH_4)_2S_2O_8$)	Daejung, Hàn Quốc
3	Axit sunfuric đậm đặc (H_2SO_4)	Daejung, Hàn Quốc
4	Axit photphoric (H_3PO_4)	Daejung, Hàn Quốc
5	Potassium hydroxide (KOH)	Daejung, Hàn Quốc
6	Dung dịch chuẩn As^{5+} 1000mg/l	Merck, Đức
7	Muối $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$	Daejung, Hàn Quốc
8	Muối $Pb(NO_3)_2$	Daejung, Hàn Quốc
9	Muối kalidicromat ($K_2Cr_2O_7$)	Daejung, Hàn Quốc
10	Dung dịch HCl	Daejung, Hàn Quốc
11	NaOH	Daejung, Hàn Quốc
12	Axeton	Daejung, Hàn Quốc
13	Cồn tuyệt đối	Việt Nam
14	Nước cất	Việt Nam

2.2.2. Dụng cụ, thiết bị

- Máy khuấy từ gia nhiệt Veia (Cole Parmer Instrument Company).
- Cân phân tích Mettler Tolledo (Thụy Sĩ) có độ chính xác $\pm 0,0001g$.
- Máy lắc Vortex IKA (Ika, Đức).
- Dụng cụ thủy tinh các loại: Bình định mức các cỡ, bình nón các cỡ, cốc có mỏ, pipet, đĩa thủy tinh, ống đong v.v...
- Phễu lọc buchner, giấy lọc, giấy chỉ thị pH.

- Thiết bị đo phổ hồng ngoại (IR) Nicolet 6700 tại trường Đại học Khoa học Tự Nhiên, Đại học Quốc Gia, Hà Nội

- Thiết bị đo diện tích bề mặt riêng BET TriStar 3000 V6.07 A tại Khoa Hóa học - Trường Đại Học Sư Phạm Hà Nội.

- Thiết bị kính hiển vi điện tử quét Hitachi S-4800, có sử dụng súng điện tử và hệ thấu kính điện tử độ phân giải cao để đo các vật liệu cấu trúc nano tại Viện Khoa học Vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học Việt Nam.

- Thiết bị kính hiển vi điện tử truyền qua JEM-2100 Electron microscope tại Viện Khoa học Vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và công nghệ Việt Nam.

- Thiết bị đo phổ hấp phụ nguyên tử AAS-6800 Shimadzu - Nhật Bản tại Viện Công nghệ Môi trường, Viện Hàn lâm khoa học và công nghệ Việt Nam.

- Thiết bị đo thế Zeta và kích thước hạt Zetasizer Nano ZS - Anh tại Viện khoa học Vật liệu, Viện Hàn lâm khoa học và công nghệ Việt Nam.

2.3. Thực nghiệm

2.3.1. Tổng hợp vật liệu gốc PANi kết hợp chế phẩm thực vật

2.3.1.1. Ngâm chiết, hoạt hóa chế phẩm thực vật

Các chế phẩm thực vật được thu hái và chuẩn bị theo các bước như sau:

- Bã chè: mẫu nghiên cứu tại luận án là sản phẩm chè Thái Nguyên đóng gói bán sẵn trên thị trường. Chè Thái Nguyên được ngâm hãm khoảng 45 phút trong nước nóng theo phương pháp pha chè bình thường để thu bã chè (ký hiệu là C1). Bã chè thu từ quá trình ngâm hãm tiếp tục được rửa sạch bằng nước cất, để khô ráo và sử dụng thực hiện các thí nghiệm liên quan.

+ Cành, lá cây sim: Nguyên liệu cành lá cây sim được thu hái tại thị trấn Xuân Mai, huyện Chương Mỹ, Hà Nội vào tháng 10 năm 2014. Mẫu được thu hái vào buổi sáng, cất giữ trong túi nilon sau đó đem về rửa sạch, cắt thành những khúc nhỏ tầm 1-3cm.

a) Hoạt hóa chế phẩm bã chè

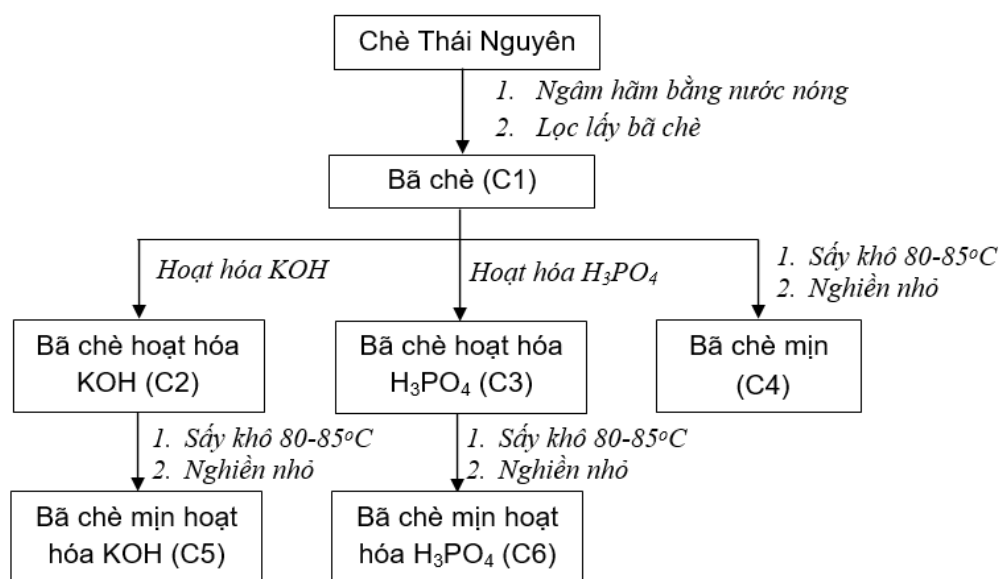
- Bã chè hoạt hóa KOH (ký hiệu là C2): ngâm bã chè (C1) bằng dung dịch KOH 0,5M (tỉ lệ bã chè/KOH = 1/1,5) trong thời gian 60 phút. Lọc, rửa sản phẩm bằng nước cất đến môi trường trung tính thu được bã chè hoạt hóa KOH để sử dụng đối với các thí nghiệm liên quan.

- Bã Chè hoạt hóa H_3PO_4 (ký hiệu là C3): ngâm bã chè (C1) bằng dung dịch H_3PO_4 đậm đặc 98% (tỉ lệ bã chè/ H_3PO_4 = 1/1,5) trong thời gian 60 phút. Lọc, rửa sản phẩm bằng nước cất đến môi trường trung tính thu được bã chè hoạt hóa H_3PO_4 để sử dụng đối với các thí nghiệm liên quan.

- Bã chè mịn (ký hiệu là C4): bã chè (C1) đem sấy ở nhiệt độ 80-85⁰C sau đó nghiền mịn bằng chày, cối sứ. Bã chè mịn sau khi điều chế được sẽ cất giữ trong lọ thủy tinh nút nhám hoặc túi kín, dán nhãn và bảo quản trong bình hút ẩm để sử dụng đối với các thí nghiệm liên quan.

- Bã chè mịn hoạt hóa trong KOH (ký hiệu là C5): ngâm bã chè (C1) bằng dung dịch KOH 0,5M (tỉ lệ bã chè/KOH = 1/1,5) trong thời gian 60 phút. Lọc, rửa bã chè đã hoạt hóa KOH bằng nước cất đến môi trường trung tính rồi đem sấy ở nhiệt độ 80-85⁰C và nghiền mịn bằng chày, cối sứ thu được bã chè mịn hoạt hóa KOH. Cất giữ sản phẩm trong lọ thủy tinh nút nhám hoặc túi kín, dán nhãn, bảo quản trong bình hút ẩm để sử dụng đối với các thí nghiệm liên quan khác.

- Bã chè mịn hoạt hóa H_3PO_4 (ký hiệu là C6): ngâm bã chè (C1) bằng dung dịch H_3PO_4 đậm đặc 98% (tỉ lệ bã chè/ H_3PO_4 = 1/1,5) trong thời gian 60 phút. Lọc, rửa bã chè đã hoạt hóa H_3PO_4 bằng nước cất đến môi trường trung tính rồi đem sấy ở nhiệt độ 80-85⁰C và nghiền mịn bằng chày, cối sứ thu được bã chè mịn hoạt hóa H_3PO_4 . Cất giữ sản phẩm trong lọ thủy tinh nút nhám hoặc túi kín, dán nhãn, bảo quản trong bình hút ẩm để sử dụng đối với các thí nghiệm liên quan khác.



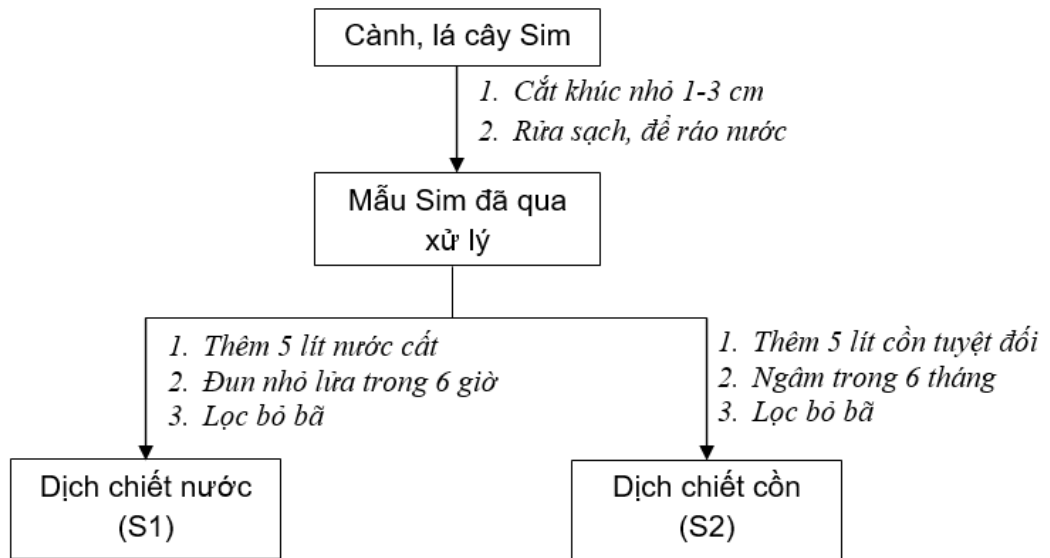
Hình 2. 1. Sơ đồ quy trình hoạt hóa chế phẩm bã chè

b) Ngâm chiết, hoạt hóa chế phẩm cành lá cây sim

✚ Ngâm chiết chế phẩm cành lá cây sim:

- Dịch chiết nước cành lá cây sim (ký hiệu là S1): Đưa vào nồi 1,0 kg nguyên liệu cành lá cây sim, đổ thêm 3 lít nước cất và đun nhỏ lửa để tránh quá trình phân hủy các chất khi gia nhiệt. Sau khi đun mẫu trong khoảng 3 giờ, gạn bã thu được dịch chiết cành lá cây sim lần 1. Tiếp tục thêm 2 lít nước cất vào phần bã sim còn lại và đun tương tự theo cách ở trên trong 3 giờ thu được dịch chiết lần 2. Trộn lẫn dịch chiết sau hai lần đun thu được khoảng 1 lít dịch chiết, để nguội, chứa vào chai thủy tinh nút nhám, dán nhãn và bảo quản trong tủ lạnh.

- Dịch chiết còn cành lá cây sim (ký hiệu là S2): Cân 1,0 kg nguyên liệu cành lá cây sim dùng để ngâm trong 4 lít cồn tuyệt đối trong thời gian 6 tháng thu được dịch chiết còn. Dịch chiết còn của cành, lá cây sim được chứa trong các chai thủy tinh nút nhám, dán nhãn và bảo quản trong tủ lạnh.



Hình 2. 2. Sơ đồ ngâm chiết chế phẩm cành lá cây sim

Hoạt hóa chế phẩm cành lá cây sim:

- Bã cành lá cây sim (ký hiệu là S3): Cân 1,0 kg nguyên liệu cành lá cây sim đã băm nhỏ đến kích thước khoảng 0,2 - 0,5cm cùng với 3 lít nước cất. Đun nhỏ lửa hỗn hợp trên trong 15 phút, lọc bỏ nước thu được phần bã sim, để ráo nước và sử dụng đối với các thí nghiệm liên quan.

- Bã cành lá cây sim hoạt hóa KOH (ký hiệu là S4): ngâm bã cây sim (S3) bằng dung dịch KOH 0,5M (tỉ lệ bã cây sim/KOH = 1/1,5) trong thời gian 60 phút. Lọc, rửa sản phẩm bằng nước cất đến môi trường trung tính thu được bã cây sim hoạt hóa KOH để sử dụng đối với các thí nghiệm liên quan.

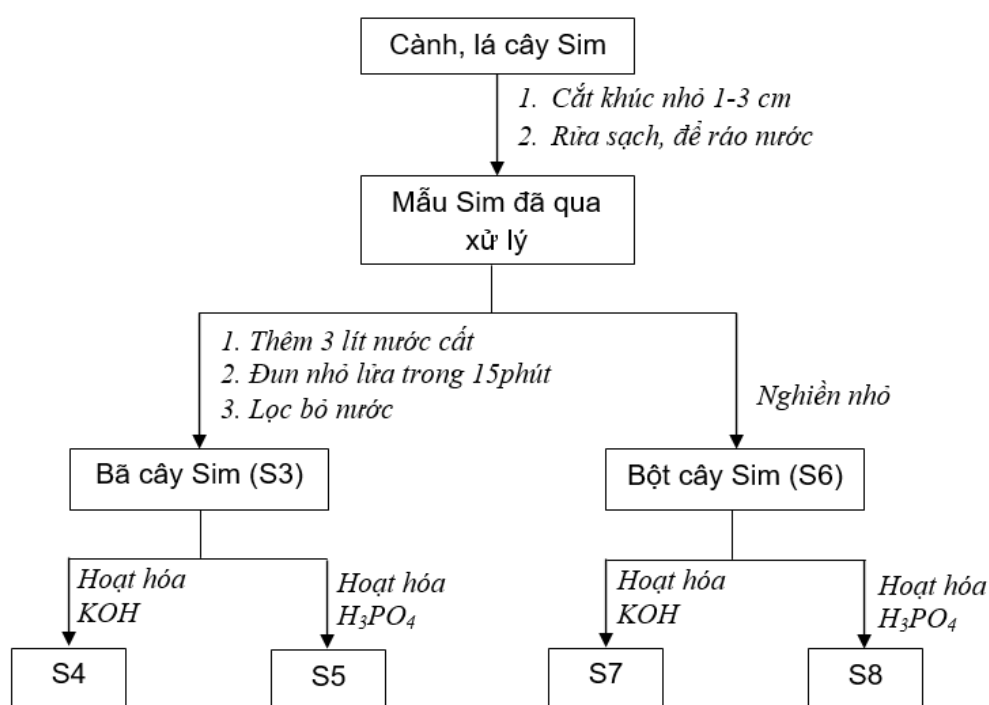
- Bã cành lá cây sim hoạt hóa H₃PO₄ (ký hiệu là S5): ngâm bã cây sim (S3) bằng dung dịch H₃PO₄ đậm đặc 98% (tỉ lệ bã cây sim/ H₃PO₄ = 1/1,5) trong thời gian 60 phút. Lọc, rửa sản phẩm bằng nước cất đến môi trường trung tính thu được bã cây sim hoạt hóa H₃PO₄ để sử dụng đối với các thí nghiệm liên quan.

- Bột cành lá cây sim (ký hiệu là S6): Cân 1,0kg nguyên liệu cành lá cây sim đem sấy ở nhiệt độ 80-85⁰C sau đó nghiền mịn. Bột cành lá cây sim được

bảo quản trong lọ thủy tinh nút nhám hoặc túi kín, dán nhãn rồi đặt vào bình hút ẩm.

- Bột cành lá cây sim hoạt hóa KOH (ký hiệu là S7): ngâm bột cây sim (S6) bằng dung dịch KOH 0,5M (tỉ lệ bột cây sim/KOH = 1/1,5) trong thời gian 60 phút. Lọc, rửa sản phẩm bằng nước cất đến môi trường trung tính, tiếp tục sấy khô ở nhiệt độ 80-85⁰C thu được bột cây sim hoạt hóa KOH. cất giữ bột cây sim thu được trong lọ thủy tinh nút nhám hoặc túi kín, dán nhãn.

- Bột thân, cành lá cây sim hoạt hóa trong H₃PO₄ (ký hiệu là S8): ngâm bột cây sim (S6) bằng dung dịch H₃PO₄ đậm đặc 98% (tỉ lệ bột cây sim/H₃PO₄ = 1/1,5) trong thời gian 60 phút. Lọc, rửa sản phẩm bằng nước cất đến môi trường trung tính, tiếp tục sấy khô ở nhiệt độ 80-85⁰C thu được bột cây sim hoạt hóa H₃PO₄. Cất giữ bột cây sim thu được trong lọ thủy tinh nút nhám hoặc túi kín, dán nhãn, bảo quản trong bình hút ẩm để sử dụng đối với các thí nghiệm liên quan.



Hình 2. 3. Sơ đồ quy trình hoạt hóa cành lá cây sim

2.3.1.2. Tổng hợp polyme dẫn điện polyanilin

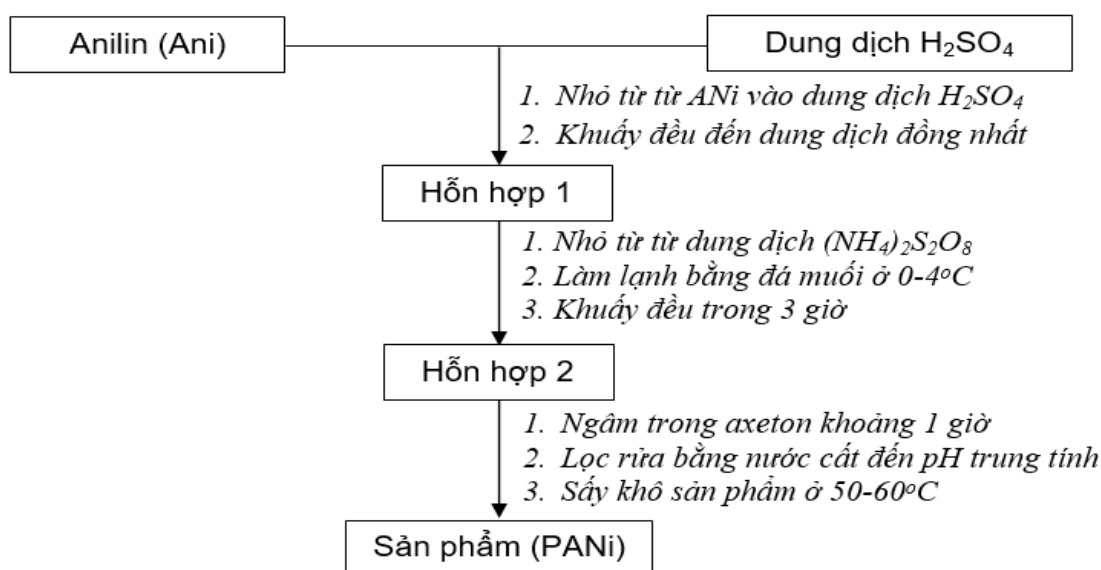
Polyanilin được tổng hợp bằng phương pháp hóa học trong môi trường H_2SO_4 1M theo 04 bước sau đây:

- Bước 1: Cho 20ml ANi vào cốc chứa sẵn 28ml dung dịch axit H_2SO_4 đã pha loãng bằng nước cất. Khuấy nhẹ khoảng 15 phút cho ANi tan hết tạo dung dịch đồng nhất sau đó đưa dung dịch vào bình định mức có thể tích 500ml để được dung dịch hỗn hợp 1 với nồng độ ANi 0,43M và H_2SO_4 1M.

- Bước 2: Cân 98,12g muối $(NH_4)_2S_2O_8$ định mức trong bình định mức có thể tích 1000ml để thu được dung dịch chất ôxi hóa có nồng độ 0,43M.

- Bước 3: Vừa khuấy hỗn hợp 1 (thực hiện tại bước 1) vừa thêm từ từ từng giọt cho đến khi hết dung dịch chất oxi hoá vào hỗn hợp phản ứng. Sử dụng máy khuấy, khuấy đều đều hỗn hợp trên khoảng 3 giờ. Phản ứng tỏa nhiệt mạnh nên được tiến hành trong điều kiện nhiệt độ ($0-4^{\circ}C$) để tránh bị than hóa.

- Bước 4: Lọc sản phẩm bằng máy lọc hút chân không thu được polyme dẫn điện PANi. Ngâm, khuấy, rửa nhiều lần đối với vật liệu PANi tổng hợp được bằng axeton và nước cất tới môi trường trung tính. Sấy khô sản phẩm ở nhiệt độ từ $50-60^{\circ}C$ và cất giữ trong lọ thủy tinh nút nhám hoặc túi kín miệng, dán nhãn rồi đặt vào bình hút ẩm để sử dụng đối với các thí nghiệm có liên quan.



Hình 2.4. Sơ đồ tổng hợp PANi bằng phương pháp hoá học

2.3.1.3. Tổng hợp vật liệu gốc PANi kết hợp chế phẩm thực vật

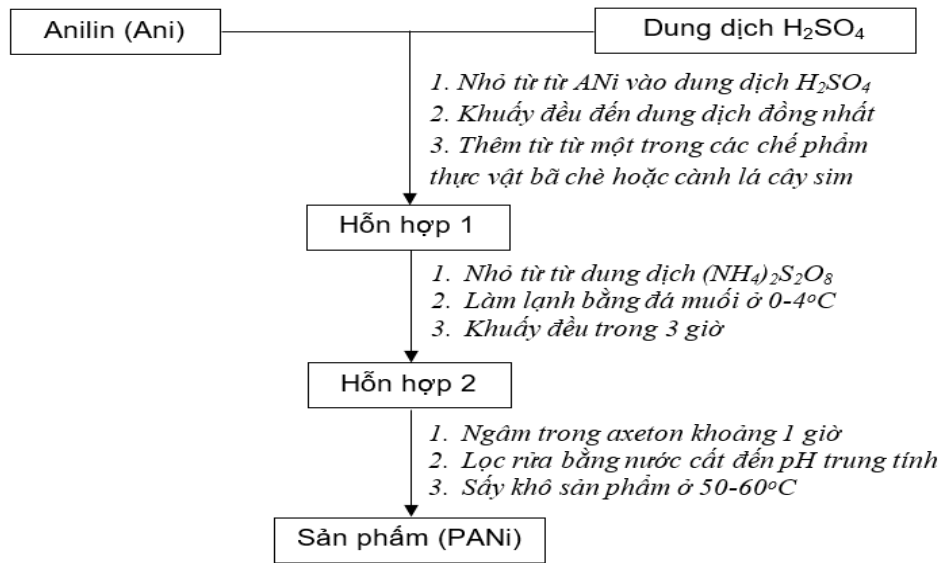
Tổng hợp vật liệu PANi kết hợp chế phẩm thực vật được thực hiện theo các bước sau đây:

- Bước 1: Cho 20ml ANi vào cốc chứa sẵn 28ml dung dịch axit H_2SO_4 đã pha loãng bằng nước cất. Khuấy nhẹ khoảng 15 phút cho ANi tan hết tạo dung dịch đồng nhất sau đó đưa dung dịch vào bình định mức có thể tích 500ml để được dung dịch hỗn hợp 1 với nồng độ ANi 0,43M và H_2SO_4 1M. Thêm từ từ vào dung dịch một trong những chế phẩm thực vật bao gồm các mẫu bã chè (có ký hiệu từ C1÷C6), các mẫu cành lá cây sim (có ký hiệu từ S1÷S8) với tỉ lệ ANi/chế phẩm thực vật = 1/1 để thu được các sản phẩm gốc PANi kết hợp với chế phẩm bã chè hoặc cành lá cây sim ký hiệu lần lượt là PANi-C1 ÷ PANi-C6, PANi-S1 ÷ PANi-S8.

- Bước 2: Cân 98,12g muối $(NH_4)_2S_2O_8$ và định mức bằng bình định mức có thể tích 1000ml để thu được dung dịch chất ôxi hóa có nồng độ 0,43M.

- Bước 3: Vừa khuấy hỗn hợp 1 (thực hiện tại bước 1) vừa thêm từ từ từng giọt cho đến khi hết dung dịch chất ôxi hóa vào hỗn hợp phản ứng. Sử dụng máy khuấy, khuấy đều đều hỗn hợp trên khoảng 3 giờ. Phản ứng tỏa nhiệt mạnh nên được tiến hành trong điều kiện nhiệt độ (0-4°C) để tránh bị than hóa.

- Bước 4: Kết thúc thí nghiệm, lọc sản phẩm trên máy lọc hút chân không. Sản phẩm PANi được làm sạch bằng cách ngâm, khuấy, rửa nhiều lần bằng axeton và nước cất tới môi trường trung tính. Các vật liệu gốc PANi kết hợp chế phẩm thực vật sau khi tổng hợp sẽ được sấy khô ở nhiệt độ từ 50°C-60°C và bảo quản cẩn thận trong lọ thủy tinh nút nhám hoặc túi kín.



Hình 2.5. Sơ đồ tổng hợp vật liệu PANi kết hợp chế phẩm thực vật

Công thức tính hiệu suất chuyển hóa anilin:

$$\% H = \frac{m_1 - m_2}{m_3} 100\% \quad (2.1)$$

Trong đó:

m_1 : là khối lượng của vật liệu gốc PANi tổng hợp được (gam).

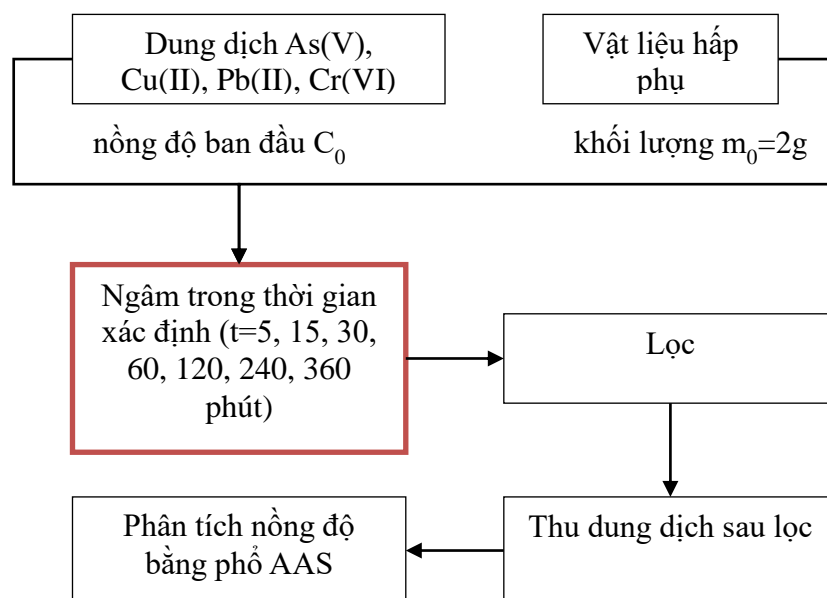
m_2 : là khối lượng của chất mang (bã chè hoặc cành lá cây sim) (gam).

m_3 : là khối lượng của monome ANi (gam).

2.3.2. Khảo sát, đánh giá khả năng hấp phụ kim loại của vật liệu

a) Khảo sát đánh giá khả năng hấp phụ kim loại của vật liệu theo t

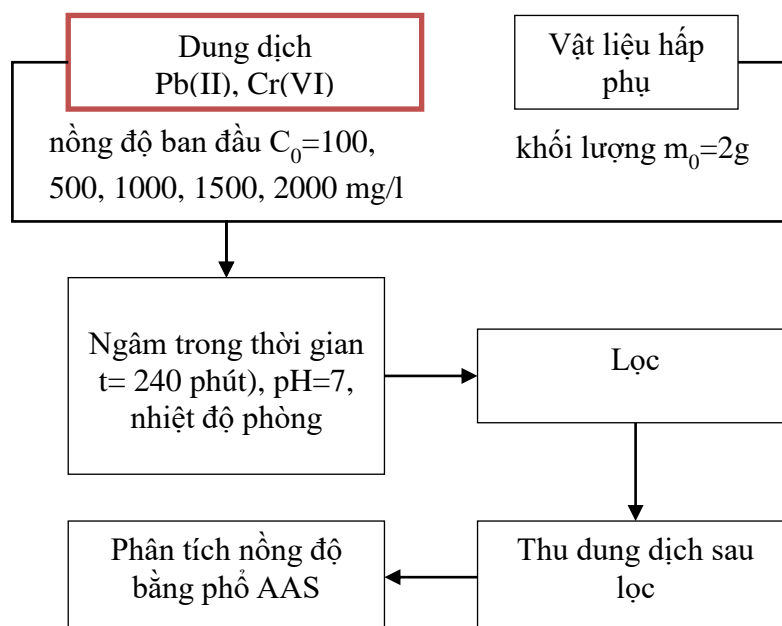
Các dung dịch As(V), Cu(II), Pb(II) và Cr(VI) được tiến hành trong quá trình thí nghiệm có nồng độ khoảng 50mg/l và 100mg/l. Quá trình khảo sát, đánh giá khả năng hấp thu As(V), Cu(II), Pb(II) và Cr(VI) của từng loại vật liệu theo thời gian (t=5ph, 15ph, 30ph, 60ph, 120ph, 240ph, 360ph) được mô tả tại Hình 2.6 dưới đây:



Hình 2.6 Khả năng hấp phụ As(V), Cu(II), Pb(II), Cr(VI) theo thời gian

b) Khảo sát ảnh hưởng của nồng độ ban đầu đến khả năng hấp phụ

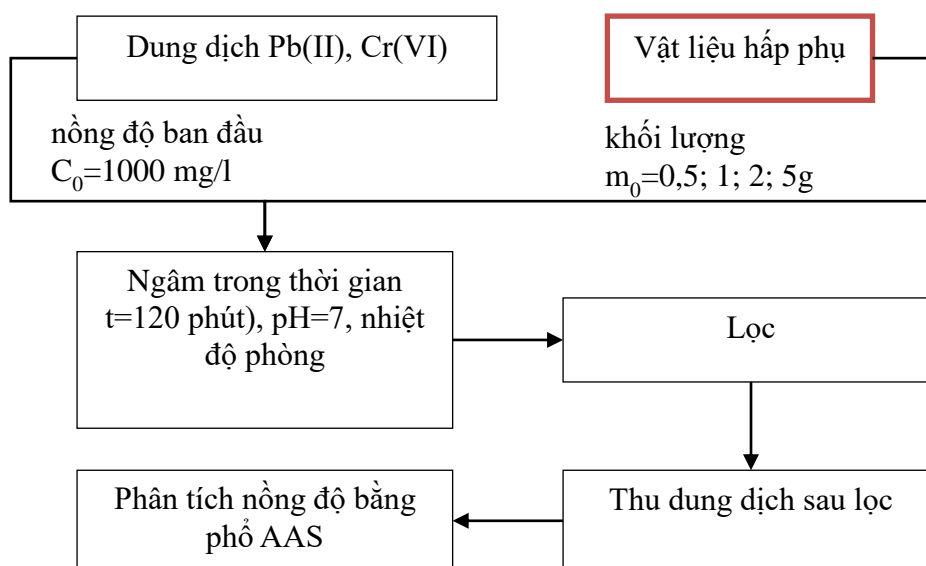
Các dung dịch Pb(II) và Cr(VI) được tiến hành trong quá trình thí nghiệm có nồng độ ban đầu dao động trong khoảng từ $C_0 = 100 \text{ mg/l} \div 2000 \text{ mg/l}$. Quá trình khảo sát, đánh giá khả năng hấp phụ được mô tả tại Hình 2.7 dưới đây:



Hình 2.7. Khả năng hấp phụ Pb(II), Cr(VI) theo nồng độ ban đầu C_0

c) *Khảo sát ảnh hưởng của khối lượng vật liệu đến khả năng hấp phụ*

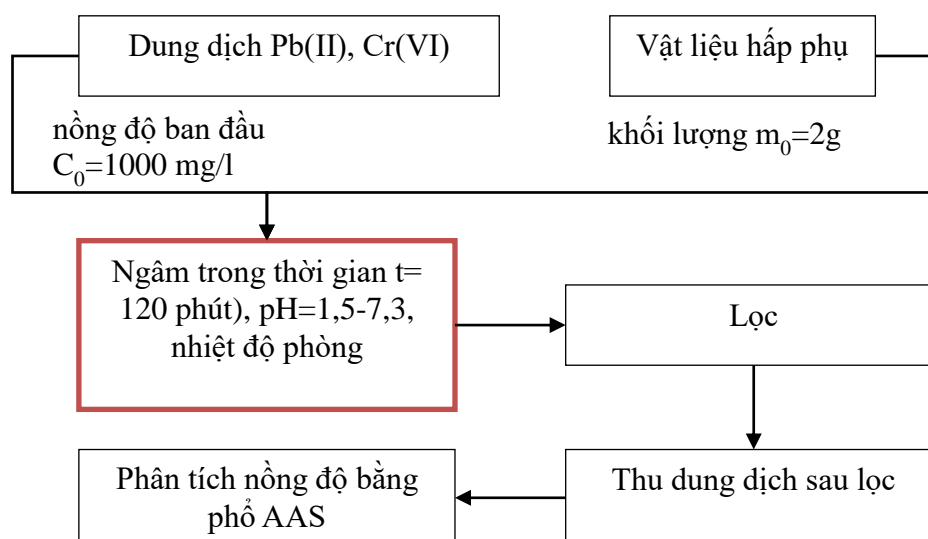
Các dung dịch Pb(II) và Cr(VI) được tiến hành trong quá trình thí nghiệm có khối lượng vật liệu hấp phụ dao động trong khoảng $m = 0,5 \text{ g} \div 5 \text{ g}$. Quá trình khảo sát, đánh giá khả năng hấp phụ được mô tả tại Hình 2.8 dưới đây:



Hình 2.8. Khả năng hấp phụ Pb(II), Cr(VI) theo khối lượng VLHP

c) *Khảo sát ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ*

Các dung dịch Pb(II) và Cr(VI) được tiến hành trong quá trình thí nghiệm có môi trường pH dao động trong khoảng $\text{pH} = 1,5 \div 7,3$ mô tả tại Hình 2.9:



Hình 2.9. Khả năng hấp phụ Pb(II), Cr(VI) theo pH

2.4. Các phương pháp nghiên cứu

2.4.1. Phương pháp hấp phụ

2.4.1.1. Dung lượng hấp phụ

Dung lượng hấp phụ (q) là lượng chất bị hấp phụ (độ hấp phụ) bởi 1 gam chất hấp phụ rắn được tính theo công thức:

$$q = \frac{(C_0 - C) \cdot V}{m} \quad (2.2)$$

Trong đó:

q : lượng chất bị hấp phụ (mg/g).

C_0, C : nồng độ ban đầu và nồng độ cân bằng của chất bị hấp phụ (mg/l).

V : thể tích dung dịch (l).

m : khối lượng chất hấp phụ (g).

2.4.1.2. Hiệu suất hấp phụ

Hiệu suất hấp phụ (H) là tỉ số giữa nồng độ dung dịch bị hấp phụ (C) và nồng độ dung dịch ban đầu C_0 .

$$H = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100(\%) \quad (2.3)$$

2.4.1.3. Phương trình hấp phụ đẳng nhiệt

Một hệ hấp phụ khi đạt đến trạng thái cân bằng, lượng chất bị hấp phụ là một hàm của nhiệt độ, áp suất hoặc nồng độ của chất bị hấp phụ:

$$q = f(T, P \text{ hoặc } C) \quad (2.4)$$

Ở nhiệt độ không đổi ($T = \text{const}$), đường biểu diễn $q = f_T(P \text{ hoặc } C)$ được gọi là đường hấp phụ đẳng nhiệt. Đối với chất hấp phụ là chất rắn, chất bị hấp phụ là chất lỏng, khí thì đường hấp phụ đẳng nhiệt được mô tả qua các phương trình hấp phụ đẳng nhiệt Henry, Freundlich, Langmuir.

- Phương trình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir: Khi thiết lập phương trình hấp phụ, Langmuir đã xuất phát từ các giả thuyết sau:

- + Tiêu phân bị hấp phụ liên kết với bề mặt tại những trung tâm xác định.
- + Mỗi trung tâm chỉ hấp phụ một tiêu phân.
- + Bề mặt chất hấp phụ là đồng nhất, nghĩa là năng lượng hấp phụ trên các trung tâm là như nhau và không phụ thuộc vào sự có mặt của các tiêu phân hấp phụ trên các trung tâm bên cạnh.

$$q = q_{\max} \cdot \frac{K_L \cdot C}{1 + K_L \cdot C} \quad (2.5)$$

Trong đó:

K_L : hằng số (cân bằng) hấp phụ Langmuir

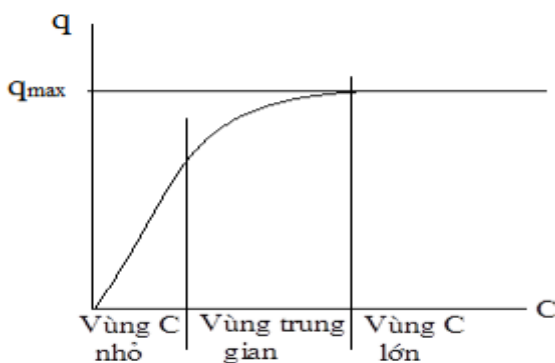
q : dung lượng hấp phụ (lượng chất bị hấp phụ/1 đơn vị chất hấp phụ)

q_{\max} : dung lượng hấp phụ tối đa của chất hấp phụ (lượng chất bị hấp phụ/1 đơn vị chất hấp phụ)

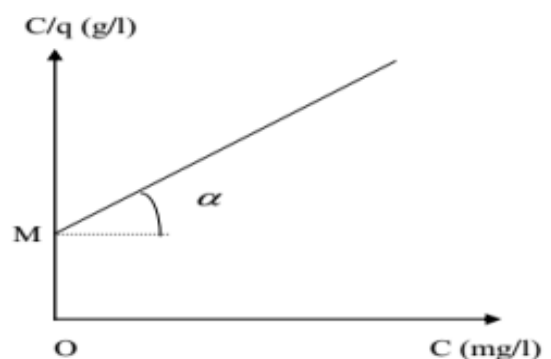
C : nồng độ dung dịch hấp phụ

Phương trình (2.5) có thể viết dưới dạng:

$$q = q_{\max} \frac{C}{C + \frac{1}{K_L}} = q_{\max} \frac{C}{a + C} \quad (2.6)$$



Hình 2.10. Đường hấp phụ đẳng nhiệt



Hình 2.11. Sự phụ thuộc của C/q vào C

Để xác định các hệ số trong phương trình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir, người ta chuyển phương trình (2.6) về dạng tuyến tính (2.7):

$$\frac{C}{q} = \frac{1}{K_L \cdot q_{\max}} + \frac{C}{q_{\max}} \quad (2.7)$$

Từ đồ thị (hình 2.8) biểu diễn sự phụ thuộc của C/q vào C ta sẽ tính được K_L và q_{\max} :

$$\overline{OM} = \frac{1}{q_{\max} \cdot K_L}; \quad \text{tg } \alpha = \frac{1}{q_{\max}}$$

Từ giá trị K_L có thể xác định được tham số cân bằng R_L :

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \cdot C_0} \quad (2.8)$$

Trong đó: R_L : tham số cân bằng

C_0 : Nồng độ ban đầu (mg/l)

K_L : Hằng số Langmuir (l/mg)

Mối tương quan giữa các giá trị của R_L và các dạng của mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir thực nghiệm được thể hiện trong bảng 2.3.

Bảng 2.3. Mối tương quan của R_L và dạng mô hình

Giá trị R_L	Dạng mô hình
$R_L > 1$	Không phù hợp
$R_L = 1$	Tuyến tính
$0 < R_L < 1$	Phù hợp
$R_L = 0$	Không thuận nghịch

Phương trình Langmuir xác định được dung lượng hấp phụ cực đại và mối tương quan giữa quá trình hấp phụ và giải hấp phụ thông qua hằng số Langmuir K_L , sự phù hợp của mô hình với thực nghiệm, do vậy đây là cơ sở để lựa chọn chất hấp phụ thích hợp cho hệ hấp phụ.

- Phương trình hấp phụ đẳng nhiệt Freundlich: Khi nghiên cứu về khả năng hấp phụ trong pha lỏng, trong trường hợp chất hấp phụ có lỗ xốp,

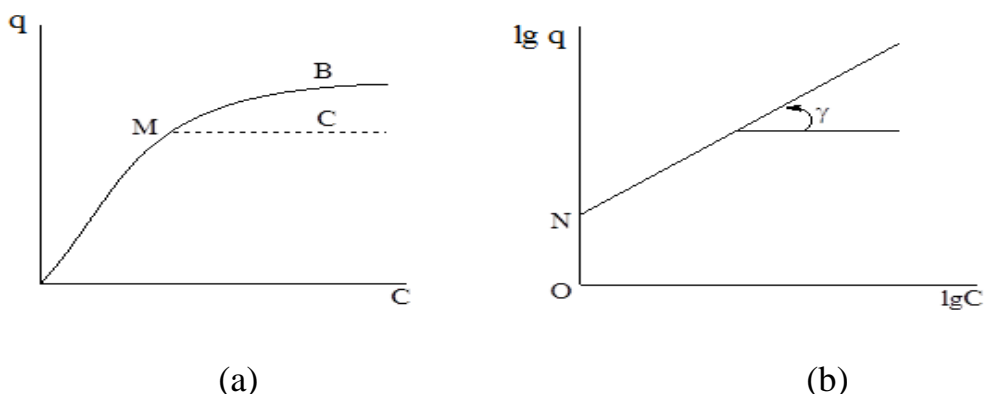
Freundlich thiết lập được phương trình đẳng nhiệt trên cơ sở số liệu thực nghiệm.

$$q = K_F \cdot C^{1/n} \quad (n > 1) \quad (2.9)$$

Trong đó:

K_F là hằng số hấp phụ Freundlich. Nếu $C = 1$ đơn vị thì $a = K_F$ tức là K_F chính là dung lượng hấp phụ tại $C = 1$, vậy nó là đại lượng có thể dùng để đặc trưng cho khả năng hấp phụ của hệ, giá trị K_F lớn đồng nghĩa với hệ có khả năng hấp phụ cao.

$1/n$ ($n > 1$) là bậc mũ của C luôn nhỏ hơn 1, nó đặc trưng định tính cho bản chất lực tương tác của hệ, nếu $1/n$ nhỏ (n lớn) thì hấp phụ thiên về dạng hóa học và ngược lại, nếu $1/n$ lớn (n nhỏ) thì bản chất lực hấp phụ thiên về dạng vật lý, lực hấp phụ yếu.



Hình 2.12. Đường hấp phụ đẳng nhiệt hấp phụ Freundlich (a), đồ thị để tìm các hằng số trong phương trình Freundlich (b)

Với hệ hấp phụ lỏng – rắn, n có giá trị nằm trong khoảng từ $1 \div 10$ thể hiện sự thuận lợi của mô hình. Như vậy, n cũng là một trong các giá trị đánh giá được sự phù hợp của mô hình với thực nghiệm.

Vì $1/n$ luôn nhỏ hơn 1 nên đường biểu diễn của phương trình (2.9) là một nhánh của đường parabol, và được gọi là đường hấp phụ đẳng nhiệt Freundlich (hình 2.11a).

Để xác định các hằng số trong phương trình Freundlich, người ta cũng

sử dụng phương pháp đồ thị (Hình 2.9b). Phương trình Freundlich có thể viết dưới dạng:

$$\lg q = \lg K_F + 1/n \lg C \quad (2.10)$$

Như vậy $\lg q$ tỉ lệ bậc nhất với $\lg C$. Đường biểu diễn trên hệ tọa độ $\lg q - \lg C$ sẽ cắt trục tung tại N.

Ta có: $ON = \lg K_F$ và $\text{tg}\gamma = 1/n$

Mô hình hấp phụ Langmuir và Freundlich được ứng dụng nhiều trong nghiên cứu mô hình hấp phụ đối với hệ rắn - lỏng, đặc biệt trong các nghiên cứu hấp phụ xử lý ô nhiễm môi trường [104, 105].

2.4.2. Phương pháp phổ hồng ngoại (IR)

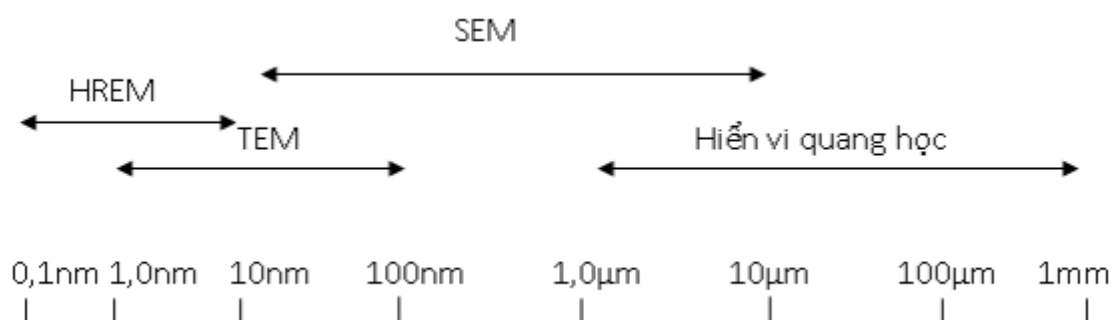
Phân tích phổ hồng ngoại (IR) [102] ta xác định được vị trí của vân phổ và cường độ, hình dạng của vân phổ. Phổ hồng ngoại thường được ghi dưới dạng đường cong sự phụ thuộc của phần trăm truyền qua ($100I_0/I$) vào số sóng ($\nu = \lambda^{-1}$). Sự hấp thụ của các nhóm nguyên tử được thể hiện bởi những vân phổ ứng với các đỉnh phổ ở các số sóng xác định gọi là các tần số. Phương pháp phổ hồng ngoại được sử dụng trong nghiên cứu để xác định cấu trúc của vật liệu composit đã tổng hợp thông qua sự tồn tại của các nhóm chức. Dựa theo tần số cường độ để xác định sự tồn tại của các nhóm liên kết trong phân tử. Sự chuyển dịch của tần số đặc trưng và thay đổi cường độ phản ánh sự tương tác giữa các nhóm liên kết cạnh nhau trong phân tử.

2.4.3. Phương pháp kính hiển vi điện tử quét (SEM)

Phương pháp hiển vi điện tử quét (SEM) [102, 103] giúp quan sát ảnh chụp bề mặt các đối tượng cực nhỏ để đánh giá cấu trúc nhờ độ phóng đại đến hàng chục vạn lần. Căn cứ vào độ phân giải của kính hiển vi điện tử có thể phân loại theo hình 2.4.

Cơ sở của phương pháp: Trong kính hiển vi điện tử mẫu bị bắn phá bởi chùm tia điện tử có độ hội tụ cao. Nếu mẫu đủ mỏng ($< 200\text{nm}$) chùm tia sẽ xuyên qua

mẫu, sự thay đổi của chùm tia khi qua mẫu sẽ cho những thông tin về các khuyết tật, thành phần pha của mẫu, đó là kỹ thuật hiển vi điện tử xuyên qua (TEM). Khi mẫu dày hơn thì sau khi tương tác với bề mặt tia điện tử thứ cấp sẽ đi theo hướng khác. Các điện tử thứ cấp này sẽ được thu nhận và chuyển đổi thành hình ảnh (ảnh hiển vi điện tử quét SEM) [102].



Hình 2.13. Dải làm việc của các loại hiển vi điện tử và quang học [87]

2.4.4. Phương pháp kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM)

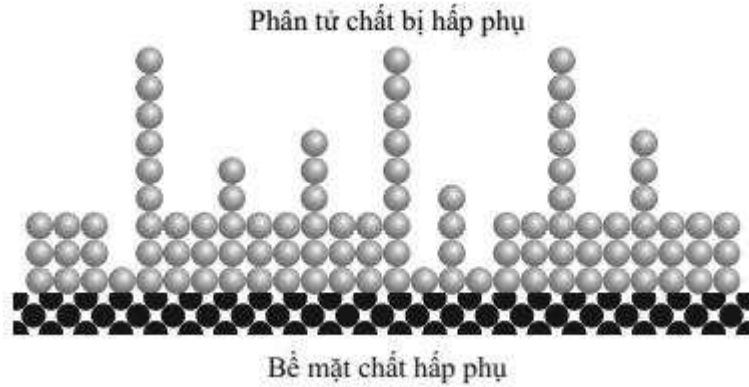
Kính hiển vi điện tử truyền qua là một thiết bị nghiên cứu vi cấu trúc vật rắn, sử dụng chùm điện tử có năng lượng cao chiếu xuyên qua mẫu vật rắn mỏng và sử dụng các thấu kính từ để tạo ảnh với độ phóng đại lớn, ảnh tạo ra trên màn huỳnh quang hay trên phim quang học hoặc thiết bị kỹ thuật số.

Về mặt cấu tạo TEM là một thiết bị hình trụ cao khoảng 2m, có một nguồn phát xạ điện tử trên đỉnh để phát ra chùm điện tử. Chùm này được tăng tốc trong môi trường chân không cao, sau khi đi qua các tụ kính chùm điện tử tác động lên mẫu mỏng. Mật độ điện tử truyền qua ngay dưới mặt mẫu phản ánh lại tính trạng của mẫu, hình ảnh được phóng đại qua một loạt các thấu kính trung gian và cuối cùng thu được trên màn huỳnh quang. Do vậy ảnh của kính hiển vi điện tử truyền qua là hình ảnh bề mặt dưới của mẫu thu được bởi chùm điện tử truyền qua mẫu [103].

2.4.5. Phương pháp diện tích bề mặt riêng (BET)

Mô hình BET [102] cũng giả thiết sự hấp phụ xảy ra trên bề mặt đồng nhất nhưng sự hấp phụ có thể xảy ra trên nhiều lớp (Hình 2.11). Trong đó, mỗi

tiểu phân bị hấp phụ ở lớp thứ nhất sẽ trở thành tâm hấp phụ đối với các tiểu phân ở lớp thứ hai, mỗi tiểu phân lớp thứ hai là tâm hấp phụ đối với tiểu phân lớp thứ ba v.v...



Hình 2.14. Mô hình BET cho hấp phụ đa lớp

Nếu sự hấp phụ xảy ra trong các mao quản thì số lớp hấp phụ không thể tiến tới vô tận mà bị giới hạn bởi n lớp, và trong quá trình thiết lập phương trình BET các phép tính được lấy tổng tới n , phương trình BET cho n lớp hấp phụ là:

$$\frac{V}{V_m} = \frac{C}{[(P_0/P) - 1]} \frac{[1 - (n+1)(P/P_0)^n + n(P/P_0)^{n+1}]}{[1 + (C-1)P/P_0 - C(P/P_0)^{n+1}]}$$

Trong đó:

V_m Thể tích chất chất bị hấp phụ che phủ toàn bộ 1 đơn lớp bề mặt

V Thể tích chất bị hấp phụ trên bề mặt ở trạng thái cân bằng

P Áp suất chất bị hấp phụ ở pha khí

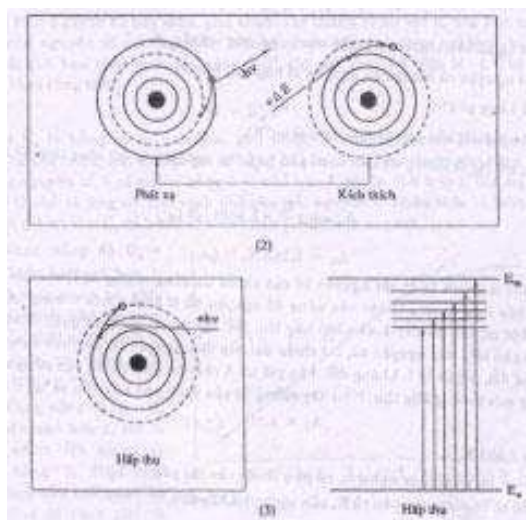
P_0 áp suất hơi bão hòa

Từ phương trình hấp phụ đẳng nhiệt BET, đại lượng V_m có thể xác định dễ dàng bằng phương pháp đồ thị. Nếu coi V_m là thể tích hấp phụ cực đại ứng với sự che phủ 1 đơn lớp trên toàn bộ bề mặt của 1 gam chất hấp phụ (được tính bằng cm^3 ở điều kiện tiêu chuẩn), thì diện tích bề mặt riêng của chất bị hấp phụ S được tính như sau:

$$S = \frac{V_m}{22414} \times N_A \times A \times 10^{-20} \text{ (m}^2\text{/g)}$$

2.4.6. Phương pháp phổ hấp thụ nguyên tử (AAS)

Trong điều kiện bình thường, các điện tử chuyển động trên các quỹ đạo ứng với mức năng lượng thấp nhất E_0 . Trạng thái này gọi là trạng thái cơ bản bền vững (nguyên tử không phát hoặc thu năng lượng).



Hình 2.15. Quá trình hấp thụ và phát xạ

Khi các nguyên tử ở dạng hơi và được cung cấp một năng lượng phù hợp dưới dạng bức xạ thì các điện tử hóa trị của nguyên tử này sẽ hấp thụ năng lượng đó và nhảy lên mức năng lượng cao hơn. Lúc này ta nói nguyên tử đang ở trạng thái kích thích E_n . Mỗi loại nguyên tử sẽ hấp thụ tối đa và chọn lọc ở một năng lượng bức xạ đặc trưng (bức xạ cộng hưởng) tùy theo cấu tạo hóa học của nguyên tử đó.

Phương pháp phổ hấp thụ nguyên tử AAS [10] là phương pháp dựa trên nguyên lý hấp thụ của hơi nguyên tử. Người ta cho chiếu vào đám hơi nguyên tử một năng lượng bức xạ đặc trưng của riêng nguyên tử đó. Sau đó đo cường độ còn lại của bức xạ đặc trưng này sau khi đã bị đám hơi nguyên tử hấp thụ, sẽ tính ra được nồng độ nguyên tố có trong mẫu đem phân tích.

Do vậy, phương pháp này có thể sử dụng để xác định nồng độ của nguyên tố trong dung dịch dựa vào định luật Beer–Lambert–Bouguer theo phương trình:

$$A_\lambda = k.C.L$$

Trong đó: A_λ : Độ hấp thụ quang của mẫu (cường độ vạch phổ hấp thụ)
k : Hằng số thực nghiệm. (L/mol*cm)
L : chiều dài môi trường hấp thụ. (cm)
C : Nồng độ nguyên tố cần xác định trong mẫu đo phổ.
(mol/L)

Dựa vào giá trị mật độ quang, người ta xác định nồng độ nguyên tử của nguyên tố cần xác định trong thể tích mẫu. Mật độ quang của lớp hấp thụ tỉ lệ thuận với nồng độ của nguyên tử chứa trong đó tại bước sóng hấp thụ ứng với nguyên tố đó. Tỉ lệ này được bảo toàn trong một nồng độ nhất định, tùy thuộc vào tính chất của nguyên tố cần xác định và tính chất của đèn catot.

Máy AAS có thể phân tích các chỉ tiêu trong mẫu có nồng độ từ ppb - ppm. Mẫu phải được vô cơ hóa thành dung dịch rồi phun vào hệ thống nguyên tử hóa mẫu của máy AAS. Khi cần phân tích nguyên tố nào thì ta gắn đèn catot lõm của nguyên tố đó. Một dãy dung dịch chuẩn của nguyên tố cần đo với nồng độ chính xác được đo song song. Từ các số liệu đo được ta sẽ tính được nồng độ của nguyên tố cần đo có trong dung dịch mẫu đem phân tích.

CHƯƠNG 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Tổng hợp và nghiên cứu đặc trưng cấu trúc vật liệu

3.1.1. Hiệu suất chuyển hóa anilin

Dựa vào công thức 2.1 ta có thể tính được hiệu suất chuyển hóa anilin và thống kê tại Bảng 3.1 dưới đây.

Bảng 3.1. Hiệu suất chuyển hóa anilin của các mẫu vật liệu

Vật liệu gốc PANi	Khối lượng vật liệu gốc PANi (gam)	Hiệu suất chuyển hóa (H%)
PANi-C1	35,8	78
PANi-C2	36,3	80
PANi-C3	35,5	76
PANi-C4	36,7	82
PANi-C5	36,2	79
PANi-C6	36,1	79
PANi-S3	35,6	77
PANi-S4	36,5	81
PANi-S5	37,0	83
PANi-S6	35,8	78
PANi-S7	35,3	75
PANi-S8	35,9	78

Khối lượng Anilin sử dụng: 20,4 g

Khối lượng chất mang (bã chè, bã chè mịn, bã sim, bột sim): 20 g

Kết quả cho thấy hiệu suất chuyển hóa anilin của các mẫu vật liệu là tương tự nhau và dao động trong khoảng 75 ÷ 83%. Hiệu suất chuyển hóa là khá

cao cho thấy việc lựa chọn quy trình và điều kiện tổng hợp vật liệu polyanilin kết hợp chế phẩm thực vật là phù hợp.

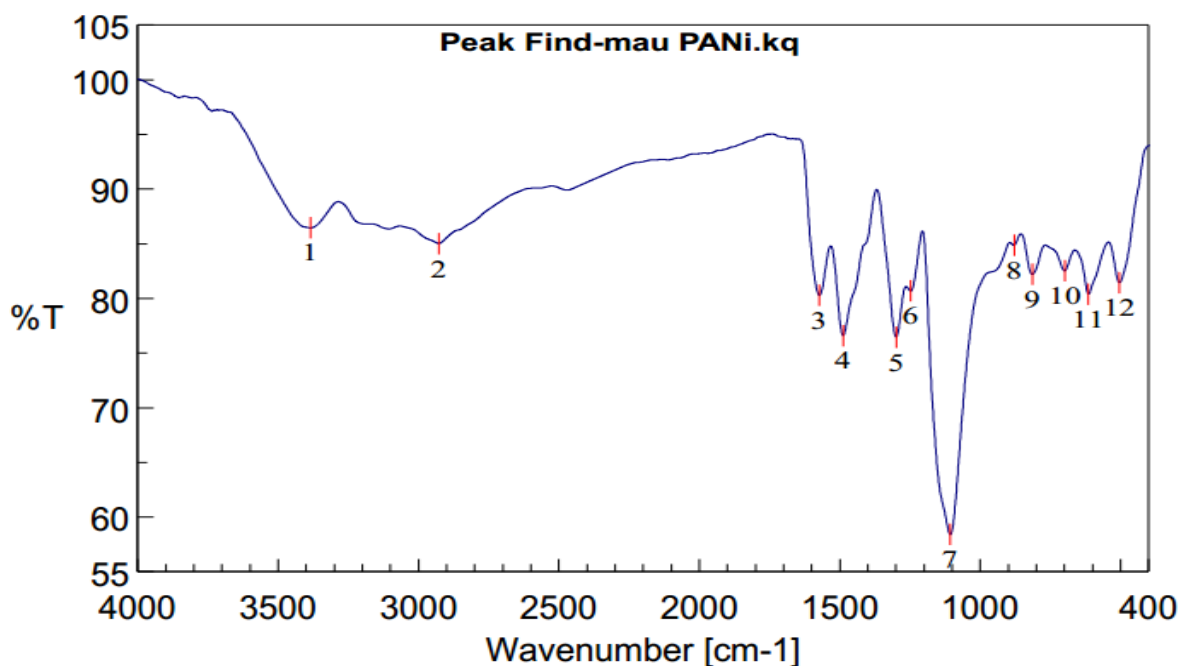
3.1.2. Đặc trưng cấu trúc vật liệu

Nghiên cứu đặc trưng cấu trúc của vật liệu gốc PANi kết hợp chế phẩm bã chè hoặc cành lá cây sim có vai trò vô cùng quan trọng trong việc nghiên cứu tính chất của vật liệu hấp phụ tạo thành, đây là kết quả cần thiết để làm sáng tỏ bản chất cũng như cấu trúc của vật liệu hấp phụ đối với các anion và ion kim loại. Phương pháp phổ hồng ngoại (IR) được sử dụng để xác nhận sự tồn tại các nhóm chức đặc trưng của vật liệu được nghiên cứu. Phương pháp nghiên cứu ảnh hiển vi điện tử quét (SEM) và phương pháp kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM) được sử dụng để xác định cấu trúc hình thái học trên bề mặt vật liệu. Phương pháp đo diện tích bề mặt riêng (BET) được sử dụng để xác định thông số bề mặt riêng của vật liệu từ đó đánh giá tương quan khả năng hấp phụ.

3.1.2.1. Kết quả nghiên cứu phổ hồng ngoại (IR)

Sau khi đánh giá sơ bộ khả năng hấp phụ As(V), Cr(VI) và Cu(II), Pb(II) của các mẫu vật liệu, việc phân tích phổ hồng ngoại được tiến hành nhằm so sánh, đánh giá và đưa ra kết luận đối với những thay đổi về tần số đặc trưng cho các nhóm chức của một số loại vật liệu được chọn. Phổ IR của các mẫu vật liệu đã được phân tích gồm PANi, chế phẩm bã chè mịn (C4), bã chè mịn hoạt hóa KOH (C5), bã chè mịn hoạt hóa H₃PO₄ (C6), chế phẩm bột sim (S6), bột sim hoạt hóa KOH (S7), bột sim hoạt hóa H₃PO₄ (S8), vật liệu gốc PANi kết hợp với chế phẩm bã chè mịn hoặc bột sim đã hoạt hóa (PANi-C5, PANi-C6, PANi-S7, PANi-S8).

a) Phổ hồng ngoại của PANi



Hình 3. 1. Phổ IR của polyanilin (PANi)

Bảng 3.2. Đặc trưng tần số và nhóm chức của Polyanilin [106]

Vị trí pic	Tần số pic (cm ⁻¹)	Đặc trưng nhóm chức
1	3385	Dao động nhóm N–H amin bậc 2
2	2927	Dao động nhóm C–H vòng benzen
3	1572	Vòng benzoit
4	1487	Vòng quinoit dạng điamin
5	1298	Nhóm –N=quinoit=N–
6	1246	v _{C–N} của vòng benzen điamin
7	1105	Dao động hóa trị nhóm C–H
8	879	Vòng benzen

Trong phổ đồ của mẫu PANi, ta thấy xuất hiện tín hiệu của các nhóm chức trong PANi đã tổng hợp được như vòng benzoit tại 1572 cm⁻¹ và đặc trưng cho vòng quinoit dạng điamin tại dao động 1487 cm⁻¹, các dao động hóa trị của nhóm N–H amin bậc 2 tại 3385 cm⁻¹, các dao động hóa trị của C–H vòng benzen tại 2927 cm⁻¹, dao động của nitơ liên kết đôi với vòng quinoit

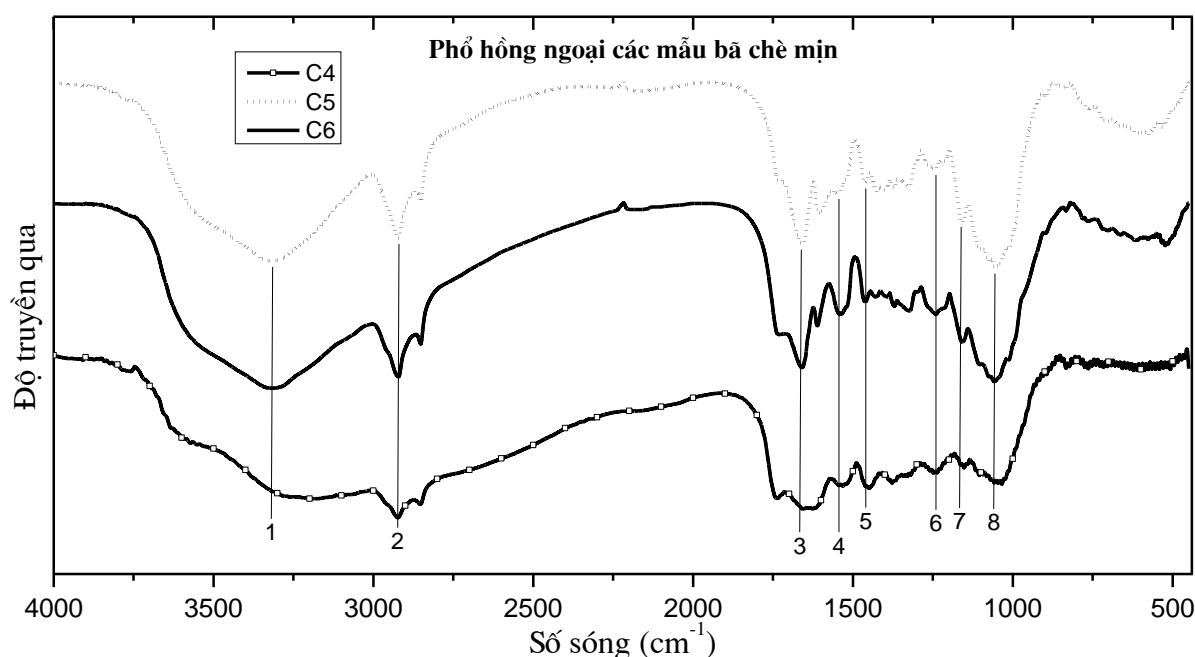
(N=quinoit=N) tại 1298 cm^{-1} , liên kết giữa nguyên tử cacbon trong vòng thơm với nguyên tử nitơ dạng điamin tại 1246 cm^{-1} và dao động hóa trị của nhóm C–N⁺ tại 1105 cm^{-1} .

b) Phổ hồng ngoại của chế phẩm bã chè

Để phân tích phổ hồng ngoại của vật liệu nguồn gốc thực vật, thông thường các khó khăn chính nằm ở sự có mặt của các hợp chất tự nhiên ở dạng pha tạp và sự biến đổi sinh học của màng tế bào. Trong vật liệu thực vật, cacbohydrat chứa tới hơn 80% trọng lượng khô dưới các dạng chính là xenluloza, tinh bột, pectin và đường như gluco và saccaro. Bảng 3.3 bên dưới thể hiện các pic đặc trưng của cacbohydrat trong thực vật [107].

Bảng 3.3. Pic đặc trưng của cacbohydrat trong thực vật

Dạng Carbohydrate	Tần số pic (cm^{-1})
α -D-glucoza	915, 840
β -D-glucoza	915, 900
Methyl α -D-glucopyranosit	900, 845
Methyl β -D-glucopyranosit	850
β -D-fructoza	873, 869
β -D-sucroza	910, 869, 850
β -D- xenluloza	916, 908
Xenluloza	1170–1150, 1050, 1030
Lignin	1590, 1510
Hemixenluloza	1732, 1240
Pectin	1680–1600, 1260, 955



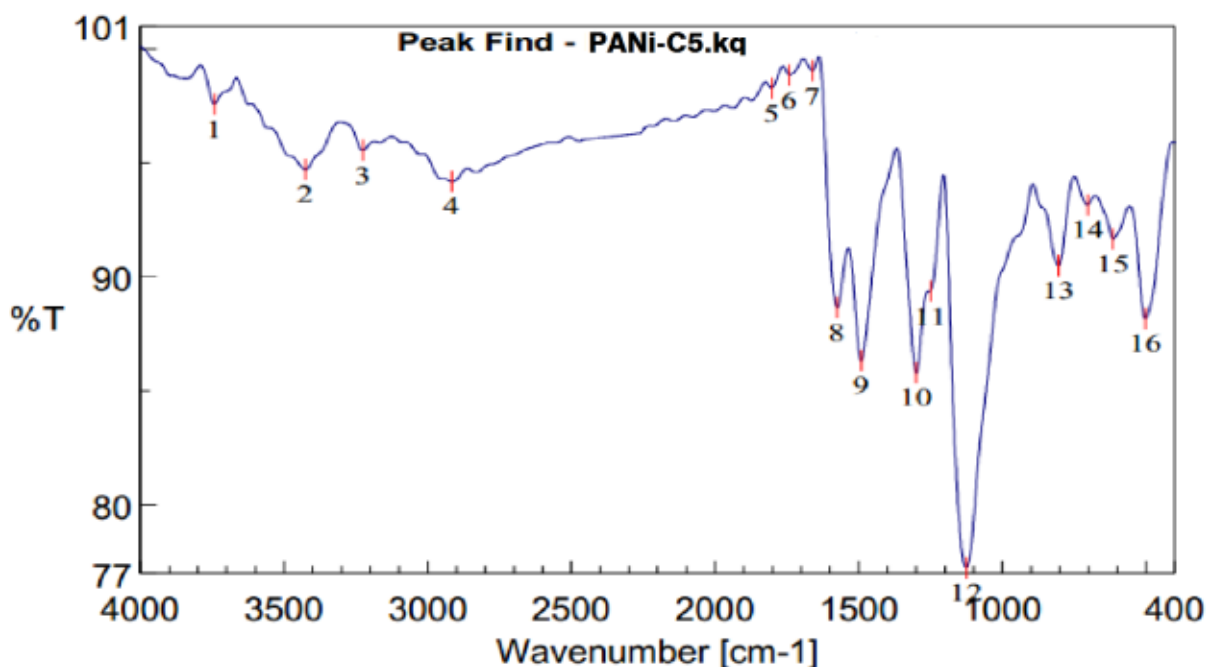
Hình 3. 2. Phổ IR của chế phẩm bã chè mịn C4, C5, C6

Bảng 3.4. Đặc trưng tần số và nhóm chức của chế phẩm bã chè mịn

Vị trí pic	Tần số pic (cm ⁻¹)			Đặc trưng nhóm chức
	C4	C5	C6	
1		3319	3316	nhóm –OH của rượu hoặc phenol
2	2926, 2852	2921, 2852	2922, 2850	nhóm C-H no của xenluloza [107]
3	1741	1659, 1737	1661	nhóm C=O (trong hemixenluloza và lignin) [107]
4	1544	1541	1547	C=C của vòng thơm hoặc amin bậc 2 –NH– [108]
5	1460	1463	1459	nhóm CH ₃ đối xứng
6	1240	1240	1240	C–O (Hemixenluloza)
7	1153	1160	1159	nhóm C–O hoặc C–O–C tại tần số 1100 cm ⁻¹ [108]
8	1035	1060	1055	Nhóm C–H trong nhân thơm

Từ hình 3.2 và bảng 3.4 cho thấy sự xuất hiện các tần số đặc trưng của các nhóm chức trong bã chè mịn hoạt hóa bằng KOH hoặc H₃PO₄ là tương tự nhau. Dựa vào phổ hồng ngoại, có thể thấy một số nhóm chức đặc trưng cho các hợp chất của bã chè mịn như: nhóm –OH đặc trưng cho ancol, phenol tại khoảng vị trí 3000- 3300 cm⁻¹ với đặc trưng chân pic rộng như đối với các hợp chất cacboxylic hoặc anhydrit, các dao động đặc trưng cho nhóm C–H no đối xứng tại khoảng 2930 cm⁻¹, nhóm C–H no bất đối xứng tại 2850 cm⁻¹, dao động tại vị trí 1660 và 1730 cm⁻¹ là đại diện cho nhóm chức cacbonyl >C=O của axit cacboxylic hoặc các aldehyt và xeton nhân thơm. Pic đặc trưng cho nhóm amin bậc hai -NH- hoặc dao động rung của nhóm –C=C– trong nhân thơm cũng xuất hiện ở cường độ yếu tại 1540 cm⁻¹. Trong bã chè có rất nhiều nhóm CH₃ bất đối xứng xuất hiện ở dải 1450-1470 cm⁻¹ và đối xứng tại 1360-1380 cm⁻¹ và liên kết C–O no được trong khoảng 1160 cm⁻¹ [109, 110].

c) Phổ hồng ngoại của vật liệu gốc PANi kết hợp chế phẩm bã chè mịn



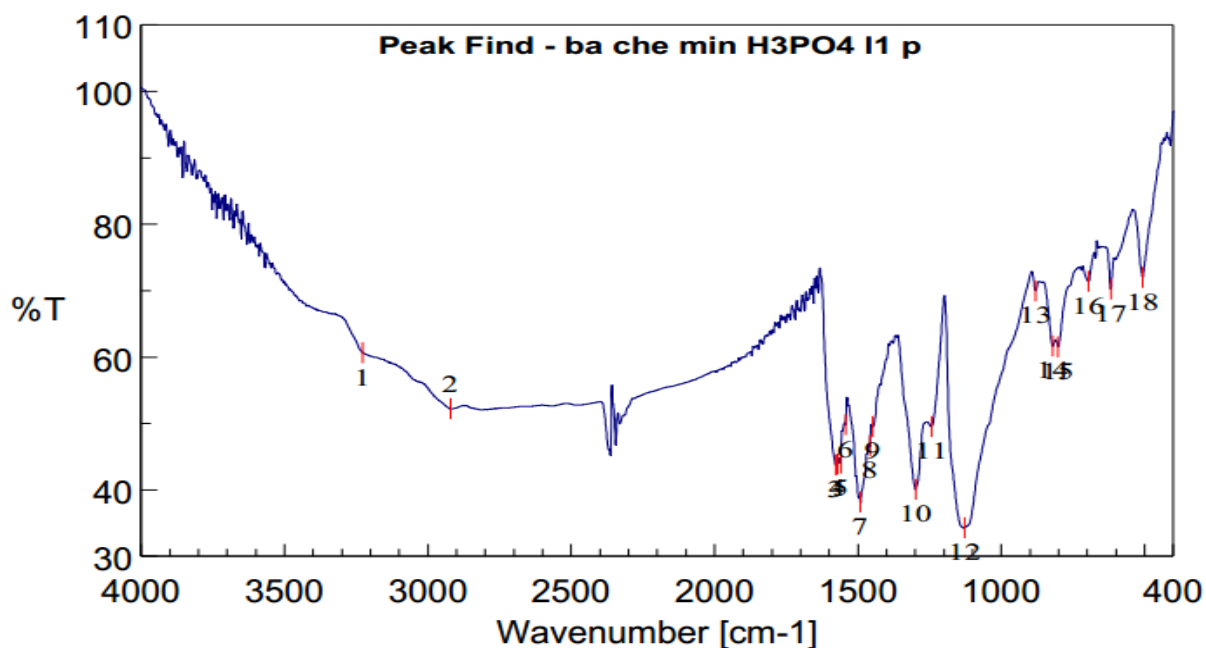
Hình 3. 3. Phổ IR của mẫu vật liệu PANi-C5

Bảng 3.5. Đặc trưng tần số và nhóm chức của PANi, C5, PANi-C5

Vị trí pic	Tần số pic (cm ⁻¹)			Đặc trưng nhóm chức
	PANi	C5	PANi-C5	
2	3385	3319	3442	dao động N–H của nhóm amin (PANi)
4	2927	2921	2914	nhóm C-H no (bã Chè), dao động nhóm C–H vòng benzen (PANi)
6			1740	nhóm C=O (cacboxylic) (bã Chè)
7		1659	1661	nhóm C=O kéo dài liên hợp với NH (bã Chè)
8	1572	1541	1574	nhóm amin bậc hai (bã Chè), dao động của vòng Quinonoid (PANi) Vòng benzoit (PANi)
9	1487	1463; 1422	1490	nhóm CH ₃ đối xứng (bã Chè) và Vòng quinoit dạng điamin PANi
10	1298		1299	Nhóm –N=quinoit=N– (PANi)
11	1246		1250	ν_{C-N} của vòng benzen điamin (PANi)
12	1105	1159; 1055	1126	nhóm C–O (bã Chè), dao động hóa trị nhóm C–H

Dựa vào kết quả phân tích phổ hồng ngoại thể hiện tại hình 3.3 và bảng 3.5÷3.6 cho thấy vật liệu PANi-C5 đã thể hiện được các nhóm chức đặc trưng cho cả PANi và bã chè mịn hoạt hóa KOH, vật liệu PANi-C6 cũng xuất hiện các pic đặc trưng thể hiện cho các nhóm chức có trong cả 2 vật liệu PANi và bã chè mịn được hoạt hóa bằng H₃PO₄ khi kết hợp với nhau. Trên phổ có sự suy giảm và biến đổi so với các pic ban đầu của PANi hoặc các mẫu bã chè mịn hoạt hóa được lý giải là do sự tương tác và che lấp lẫn nhau của một số nhóm chức nhưng có thể kết luận đã tổng hợp thành công vật liệu gốc PANi kết hợp với bã chè mịn hoạt hóa bằng KOH/H₃PO₄. Trên cơ sở phổ hồng ngoại của vật liệu kết hợp

PANi-C5, có thể thấy pic đặc trưng cho nhóm –OH đã suy giảm mạnh về cường độ, các pic đặc trưng trong phổ có độ tương đồng cao với phổ hồng ngoại của PANi, có thể do vật liệu PANi đã che phủ trên bề mặt của vật liệu bã chè.



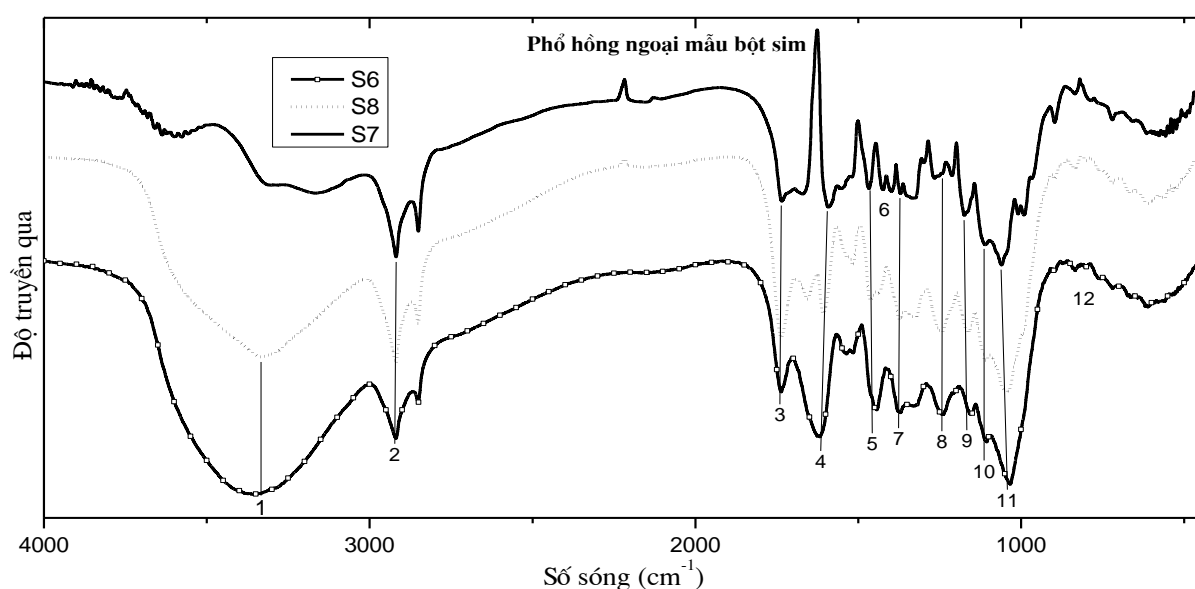
Hình 3. 4. Phổ IR của mẫu vật liệu PANi-C6

Bảng 3.6. Đặc trưng tần số và nhóm chức của PANi, C6, PANi-C6

Vị trí pic	Tần số pic (cm ⁻¹)			Đặc trưng nhóm chức
	PANi	C6	PANi-C6	
1	3385	3316	3227	Dao động nhóm N–H amin bậc 2 (PANi)
2	2927	2921	2919	Nhóm C-H no (bã chè), dao động nhóm C–H vòng benzen (PANi)
3		1736		nhóm C=O (cacboxylic) (bã chè)
		1660		Nhóm C=O kéo dài liên hợp với NH (bã chè)
4; 5	1572	1547	1570;	Nhóm amin bậc hai (bã chè)
			1560	Vòng benzoit (PANi)

7	1487	1491	Vòng quinoit dạng điamin (PANi)
8; 9	1462	1457;1448	Nhóm CH ₃ đối xứng (bã chè)
	1298		Nhóm –N=quinoit=N–(PANi)
11	1246	1242	Nhóm –N=quinoit=N– (PANi)
12	1105	1158; 1127	Nhóm C–O (bã chè)
	1058		Dao động hóa trị nhóm C–H

d) Phổ hồng ngoại của chế phẩm cành lá cây sim



Hình 3. 5. Phổ IR của chế phẩm bột cành lá cây sim (S6, S7, S8)

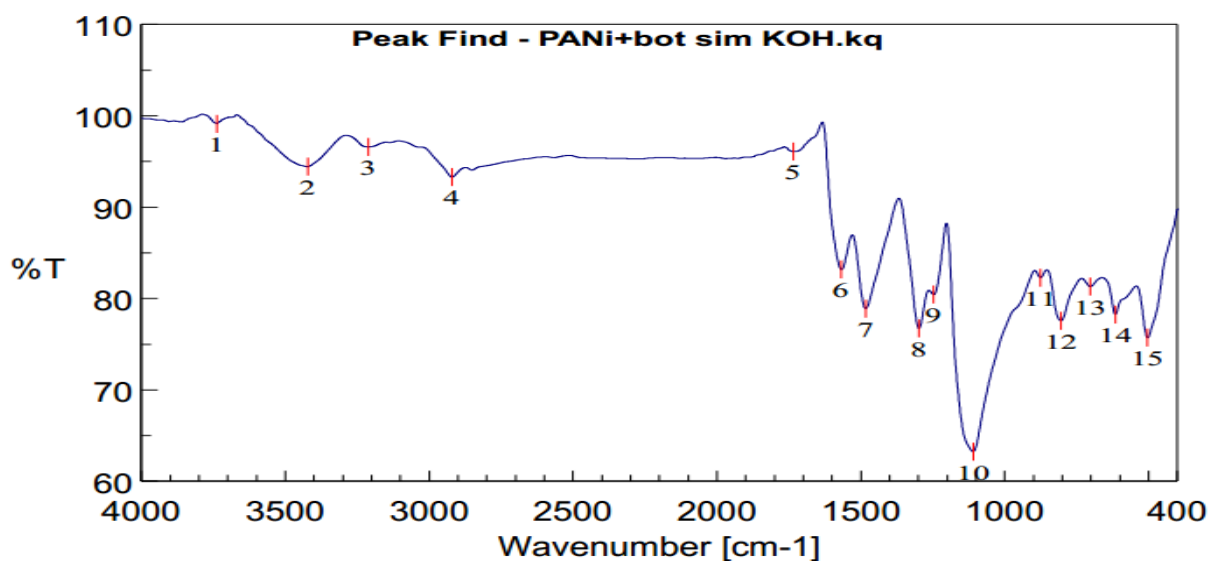
Bảng 3.7. Đặc trưng tần số và nhóm chức của S6, S7, S8

Vị trí pic	Tần số pic (cm ⁻¹)			Đặc trưng nhóm chức
	S6	S7	S8	
1	3361	3312	3332	Nhóm –OH đặc trưng cho ancol và phenol
2	2920; 2851	2920; 2851	2919; 2851	nhóm C–H no của xenluloza
3	1735	1735; 1669	1736; 1652	Dao động nhóm –CO– có và không có liên kết với H

4	1625; 1515	1593; 1517	1605; 1518	Nhóm –NH– amin bậc 2, dao động C–N hoặc dao động đặc trưng của lignin
5	1444	1467; 1437	1466	Liên kết O-CH ₃
6			1427	Liên kết C-O-H
7	1379	1398; 1371	1370	nhóm CH ₃ đối xứng
		1300		Dao động của –CH ₂ –
8	1239	1265	1242	liên kết C-O, nhóm C-O-C, hoặc hemixenluloza
9	1156	1174	1165	Nhóm C-OH hoặc xenluloza
10	1112	1112	1112	Liên kết C–O hoặc C–O–C
11	1034	1041	1061	Nhóm O–CH ₃ hoặc đặc trưng cho xenluloza
12	897; 835	897; 837	896; 835	Vòng benzen

Từ bảng 3.7 và hình 3.5 cho thấy rằng mẫu vật liệu bột cành lá cây sim hoạt hóa bằng H₃PO₄ (S8) cũng xuất hiện tần số đặc trưng cho các nhóm chức có trong mẫu vật liệu bột cành lá cây sim hoạt hóa bằng KOH (S6). Trong phổ hồng ngoại của cây bột cành lá cây sim đã thể hiện các nhóm chức như: nhóm OH đặc trưng cho anco, phenol tại các vị trí 3321, 1398 và 1335 cm⁻¹, dao động của nhóm chức C=O (cacbonyl và cacboxyl) tại các vị trí 1735 và 1669 cm⁻¹, tại vị trí 1591 cm⁻¹ đặc trưng cho nhóm chức -NH- của amin bậc 2. Dao động của ete C–O–C xuất hiện tại vị trí 1230-1260 cm⁻¹, dao động của liên kết C–OH tại vị trí 1174 và 1116 cm⁻¹, nhóm metoxi O-CH₃ xuất hiện tại vị trí 1444 và 1060 cm⁻¹ và tín hiệu dao động vòng benzen ở 897 cm⁻¹. Trong phổ hồng ngoại của các mẫu bột sim đều có các dao động đại diện của lignin và xenluloza.

e) Phổ hồng ngoại của vật liệu gốc PANi kết hợp bột cây sim

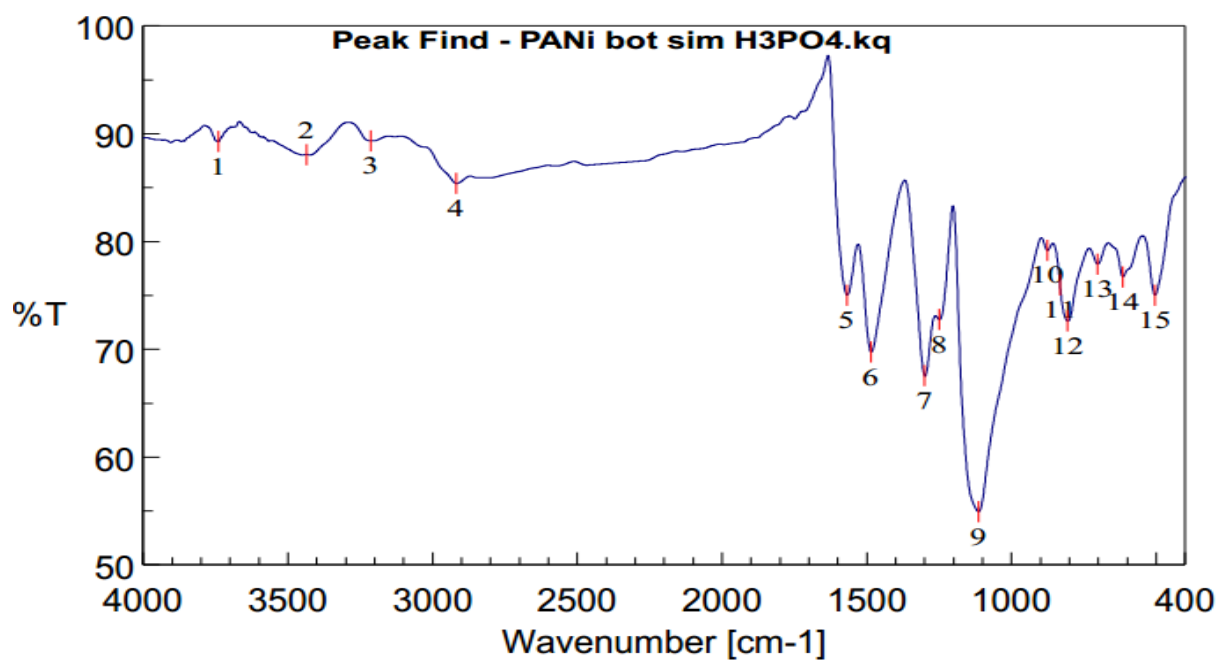


Hình 3. 6. Phổ IR của mẫu vật liệu PANi-S7

Bảng 3. 8. Đặc trưng tần số và nhóm chức của PANi, S7, PANi-S7

Vị trí pic	Tần số pic (cm ⁻¹)			Đặc trưng nhóm chức
	PANi	S7	PANi-S7	
2	3385	3321	3422	Nhóm -OH (bột sim)
4	2927	2920	2919	Dao động nhóm C-H
5		1735; 1669	1734	Nhóm -CO- cacbonyl và axit cacboxylic thơm (bột sim)
6	1572	1591	1567	Vòng benzoit (PANi, bột sim) nhóm N-H của amin bậc 2
7	1487		1482	Vòng quinoit dạng điamin (PANi)
8	1298	1265	1297	Nhóm C-O-C đặc trưng cho ete (bột sim), nhóm -N=quinoit=N- (PANi)
		1060		Nhóm O-CH ₃ (bột sim)

9	1246		1246	ν_{C-N} vòng benzen điamin (PANi)
10	1105	1116	1109	Liên kết C–O hoặc C–O–C, dao động hóa trị nhóm C–H
11	879	897	875	Vòng benzen



Hình 3. 7. Phổ IR của mẫu vật liệu PANi-S8

Bảng 3. 9. Đặc trưng tần số và nhóm chức của PANi, S8, PANi-S8

Vị trí pic	Tần số pic (cm^{-1})			Đặc trưng nhóm chức
	PANi	S8	PANi-S8	
2	3385	3312	3434	Nhóm -OH đặc trưng cho ancol và phenol
4	2927	2919	2918	Dao động nhóm C–H vòng benzen
		1735; 1669		Dao động nhóm –CO– cacbonyl và axit cacboxylic thơm
5	1572	1593	1567	Vòng benzoit (PANi, bột sim)
6	1487		1484	Vòng quinoit dạng điamin (PANi)

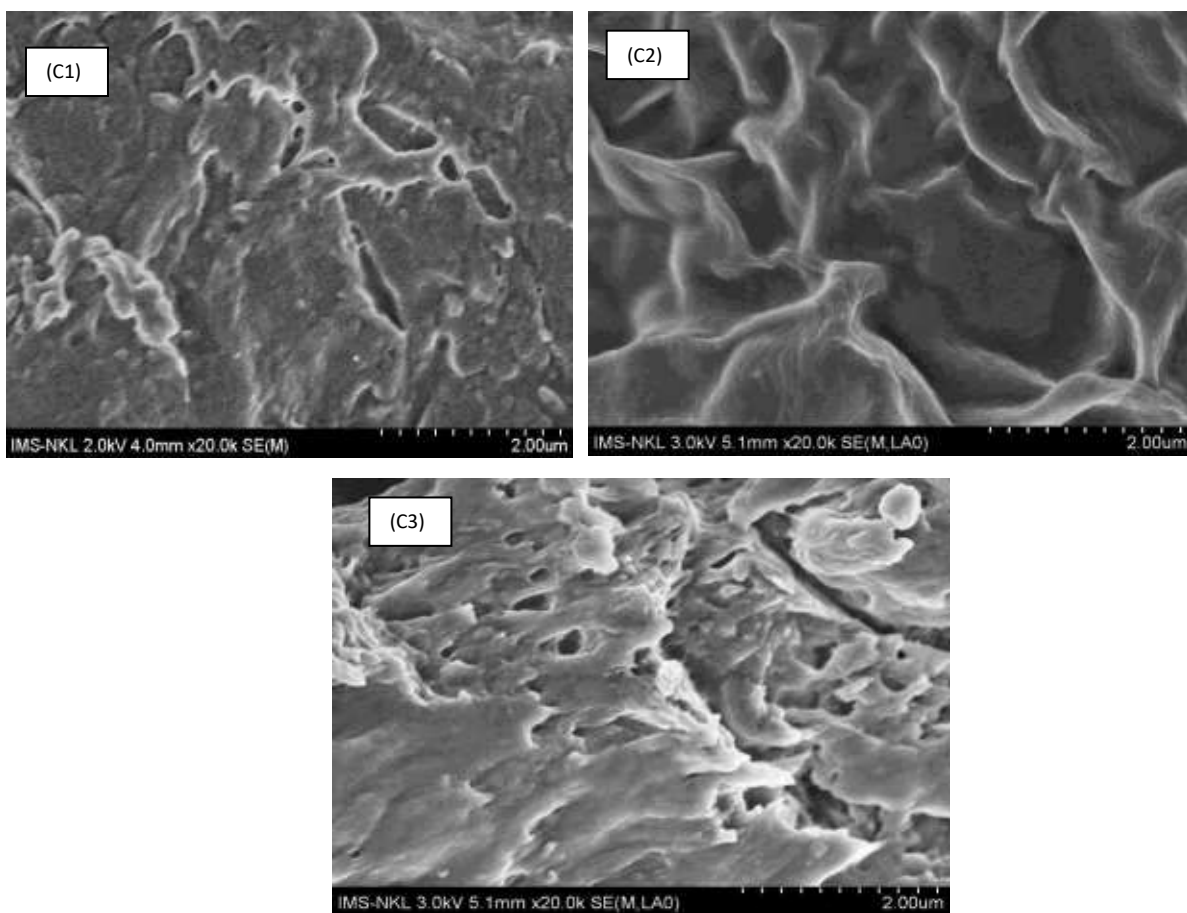
8	1298	1265	1250	Nhóm C-O-C đặc trưng cho ete Nhóm -N=quinoit=N- (PANi) ν_{C-N} của vòng benzen điamin
	1246			Nhóm O-CH ₃ (bột sim)
		1060		
9	1105	1165; 1112	1113	Nhóm C-OH Dao động hóa trị nhóm C-H
10; 11		897	875; 832	Vòng benzen

Dựa vào kết quả phân tích phổ hồng ngoại thể hiện tại hình 3.6÷3.7 và bảng 3.8÷3.9 cho thấy vật liệu PANi-S7 đã thể hiện được các nhóm chức đặc trưng cho cả PANi và bột cây Sim hoạt hóa KOH, vật liệu PANi-S8 cũng xuất hiện các pic đặc trưng thể hiện cho các nhóm chức có trong cả 2 vật liệu PANi và bột cây Sim được hoạt hóa bằng H₃PO₄ khi kết hợp với nhau. Trên phổ có sự suy giảm và biến đổi so với các pic ban đầu của PANi hoặc các mẫu bột cây Sim hoạt hóa được lý giải là do sự tương tác và che lấp lẫn nhau của một số nhóm chức nhưng cũng có thể kết luận đã tổng hợp thành công vật liệu gốc PANi kết hợp với bột cây Sim hoạt hóa bằng KOH/H₃PO₄. Sự tương đồng giữa phổ IR của vật liệu PANi-S7 và PANi-S8 với phổ của PANi cho thấy bề mặt của vật liệu chứa đa phần là PANi. Điều này có thể đưa ra giả thuyết vật liệu PANi đã che phủ trên bề mặt của vật liệu bột cành lá cây sim.

3.1.2.2. Kết quả nghiên cứu cấu trúc vật liệu

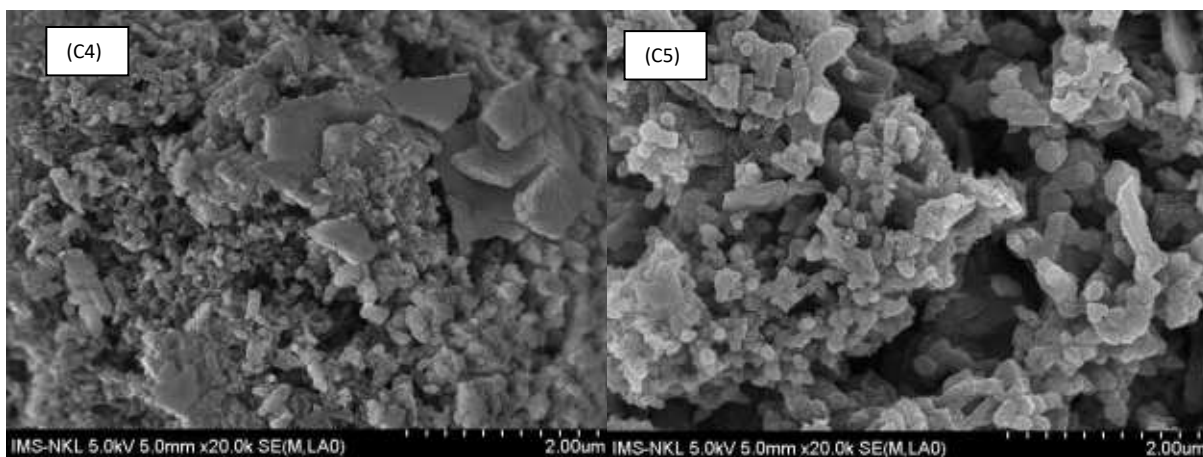
a) Phân tích ảnh SEM của chế phẩm bã chè

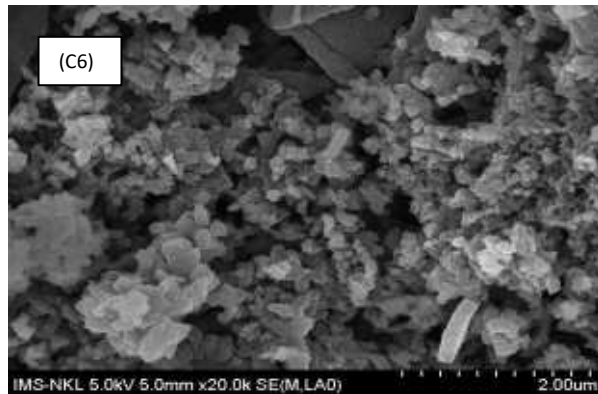
- Hình ảnh SEM của bã chè: Ảnh SEM của các mẫu bã chè cho thấy các vật liệu này đều có dạng tấm, phiến, lồi lõm, gồ ghề, bề mặt ít đồng nhất. Hình ảnh cấu trúc bề mặt mẫu vật liệu bã chè sau khi được hoạt hóa bằng KOH (C2) hoặc H₃PO₄ (C3) có một số thay đổi về dạng so với mẫu không hoạt hóa (C1).



Hình 3. 8. Hình ảnh SEM của các mẫu thực vật bả chè C1, C2, C3

- Hình ảnh SEM của bả chè mịn: Các vật liệu bả chè sau khi nghiền mịn (C4) và bả chè mịn hoạt hóa KOH (C5) hoặc H_3PO_4 (C6) có kích thước vật liệu từ $50 \div 70 \mu m$, số lượng lỗ xốp gia tăng mạnh so với vật liệu không nghiền và có kích thước không đồng đều nằm trong khoảng $100 \div 200 nm$.

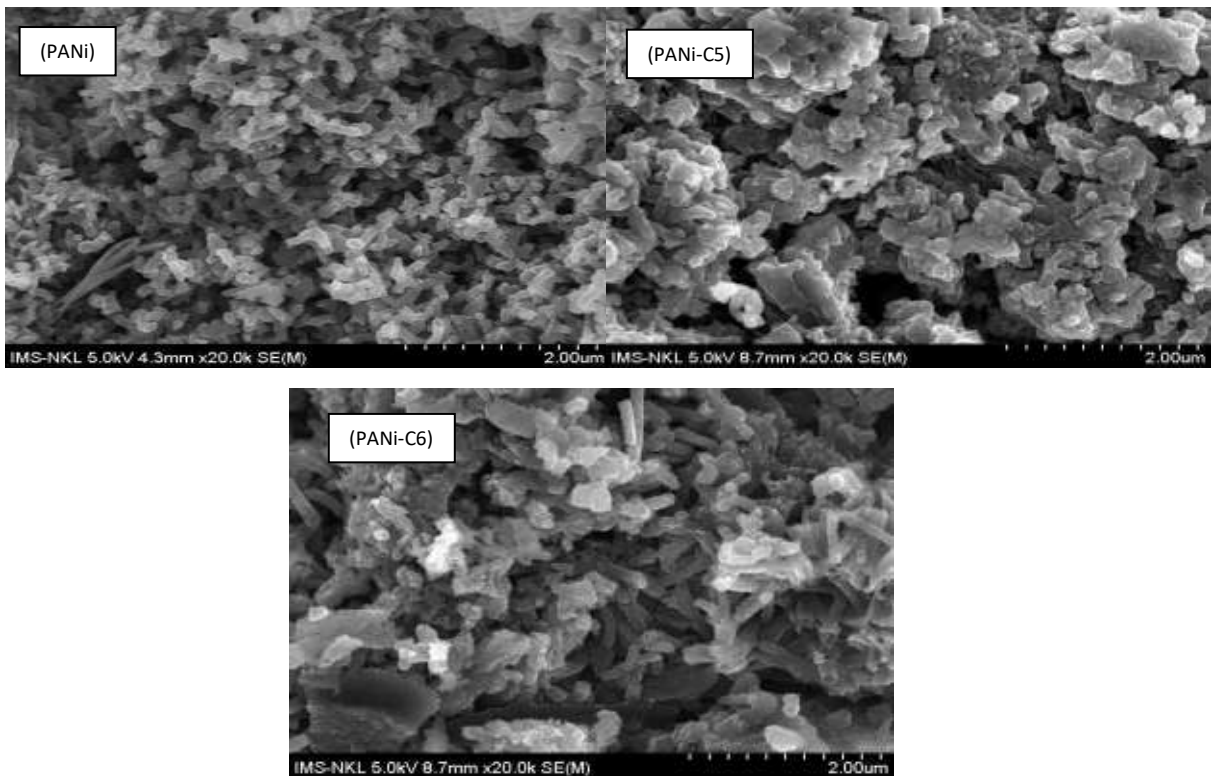




Hình 3. 9. Hình ảnh SEM của các mẫu thực vật bã chè mịn C4, C5, C6

Vật liệu bã chè mịn được hoạt hóa bằng KOH hoặc H₃PO₄ thay đổi nhiều trên bề mặt, hình thành các hang hốc, khe với khoảng cách 0,5 ÷ 1 μm bị chia cắt mạnh hình thành cấu trúc có lỗ xốp lớn và lỗ xốp nhỏ. Bề mặt xuất hiện các hạt vật liệu có kích thước 200 nm đan xen ở dạng khối, phân nhánh, dạng sợi ngắn kết hợp với nhau thành các khu vực có được phân cách bởi các khe rãnh, lỗ xốp cục bộ đồng đều và có kích thước nằm trong khoảng 100 ÷ 150 nm.

- Hình ảnh SEM của vật liệu gốc PANi kết hợp bã chè mịn:



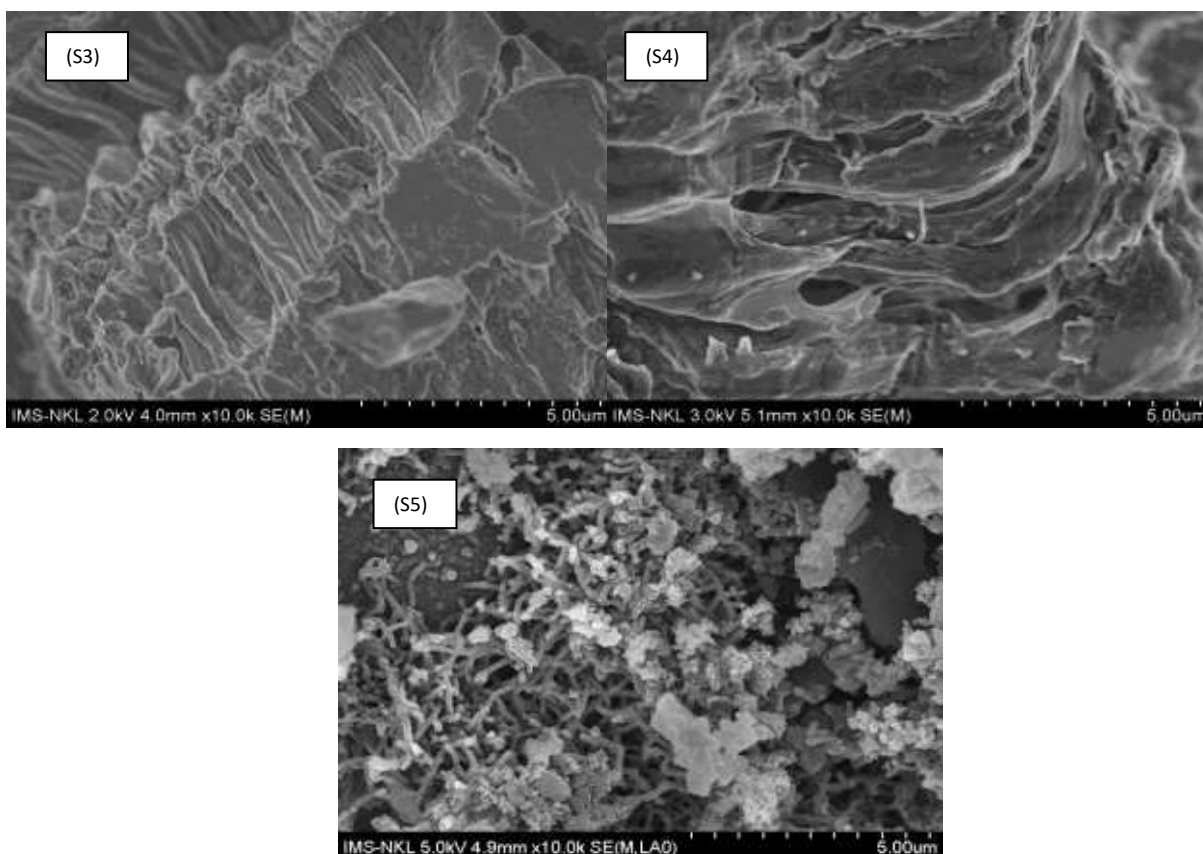
Hình 3. 10. Hình ảnh SEM của PANi, PANi-C5, PANi-C6

Vật liệu PANi được tổng hợp có màu xanh đen, ở dạng bột mịn. Ảnh SEM của vật liệu cho thấy kết cấu hạt ở dạng san hô, kích thước hạt tầm $90 \div 100$ nm. Các hạt liên kết với nhau tạo thành các nhánh trong mạng không gian lớn hơn với số lượng lỗ trống hình thành lớn. Khoảng cách giữa các nhánh mạng tương đối đồng đều hình thành các lỗ trống đạt 200 nm. Bề mặt vật liệu gốc PANi kết hợp với bã chè mịn hoạt hóa trong KOH (PANi-C5), PANi kết hợp với bã chè mịn hoạt hóa trong H_3PO_4 (PANi-C6) có kích thước hạt lớn hơn từ $100 \div 200$ nm, các hạt có dạng que, kết hợp với nhau thành dạng san hô. Kích thước lỗ trống giữa các khối hạt tăng lên, mạng lỗ xếp hình thành với kích thước dao động lớn trong khoảng $100 \text{ nm} \div 400 \text{ nm}$.

Khi đối chiếu so sánh giữa ảnh SEM của các vật liệu ban đầu PANi, C5, C6 và vật liệu sau khi phối hợp PANi-C5, PANi-C6 cho thấy bề mặt thay đổi lớn, kích thước các hạt vật liệu sau khi phối hợp tăng so với các vật liệu gốc. Điều này cho phép phỏng đoán vật liệu PANi sau khi phủ ra phía ngoài của bã chè mịn đã làm tăng kích thước các nhánh, đồng thời giữ được các tính chất chính như xốp, sợi và tạo thành cấu trúc không gian.

b) Phân tích ảnh SEM của vật liệu cành lá cây sim

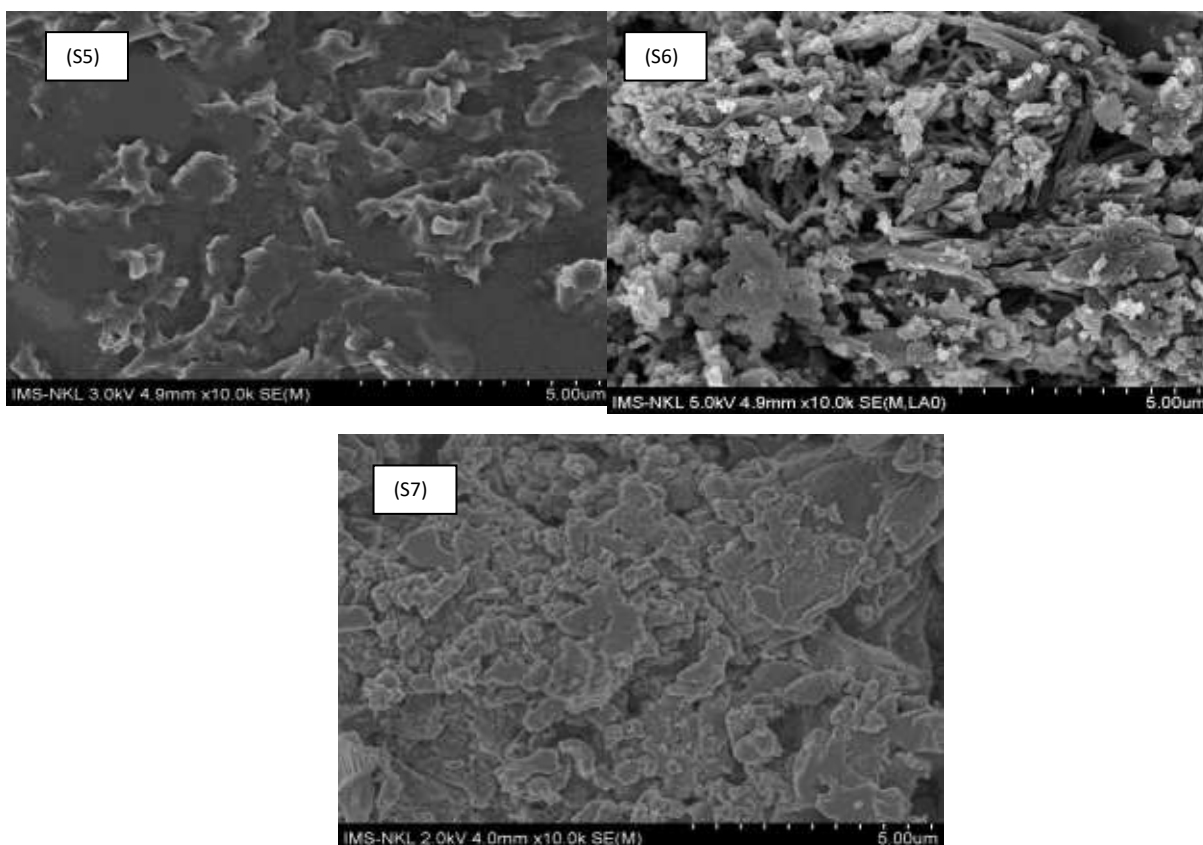
- Phân tích hình ảnh SEM của bã cành lá cây sim: Các vật liệu bã cành lá sim trước và sau khi hoạt hoá bằng KOH hoặc H_3PO_4 có sự khác biệt lớn. Mẫu vật liệu S3 có bề mặt xơ ở dạng tấm, phiến đặc trưng cho vật liệu thô từ thực vật với các sợi xenlulo và mạng gân, xơ sợi. Kích thước mỗi sợi xenlulo đạt 500 nm, các phiến có kích thước lớn hơn nhiều, bao phủ phần sợi. Sau khi hoạt hóa bằng KOH, bề mặt mẫu (S4) thay đổi mạnh, dạng phiến tấm không còn, trở thành dạng xơ hoàn toàn, các lỗ hình thành với kích thước rất lớn từ $0,5 \div 1 \mu\text{m}$. Với vật liệu S5, bề mặt bị biến đổi hoàn toàn khác tạo thành các mạng sợi dài phân bố hỗn loạn, đan xen.



Hình 3. 11. Hình ảnh SEM của các mẫu bã cành lá cây sim S3, S4, S5

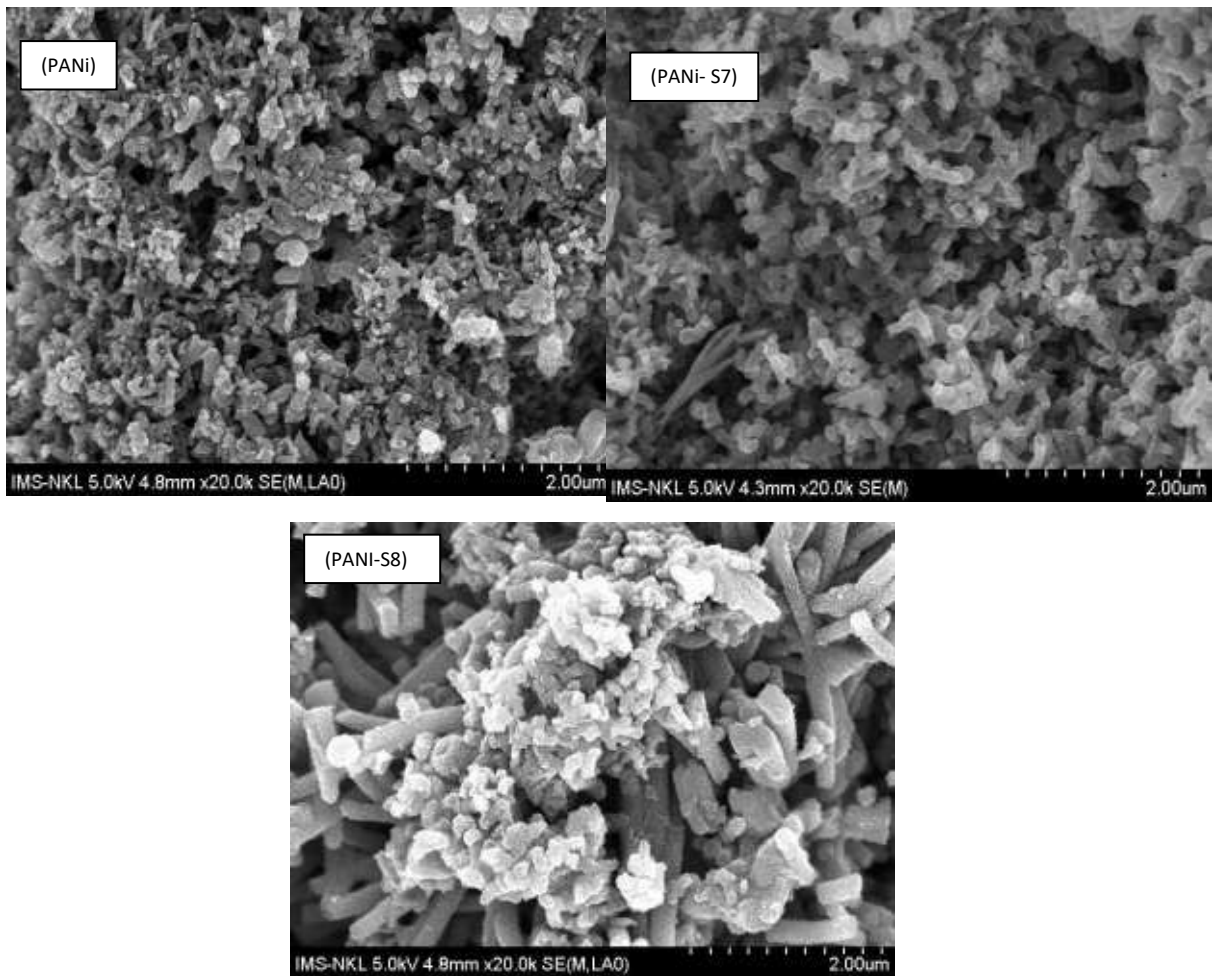
- Phân tích hình ảnh SEM của bột cành lá cây sim: Vật liệu bột sim sau khi nghiền mịn (S6) có kích thước từ $50 \div 70 \mu\text{m}$, bề mặt vật liệu ở dạng phiến, vảy với nhiều lớp xếp chồng lên nhau, kích thước các phiến từ $0,5 \div 3 \mu\text{m}$. Tương tự như bã chè, sau khi hoạt hóa bằng KOH hoặc H_3PO_4 , bề mặt vật liệu thay đổi mạnh.

Với mẫu S7, bề mặt chuyển đổi thành dạng xơ hóa hoàn toàn, các vảy có số lượng ít hơn và hình thành với kích thước nhỏ hơn, đạt từ $0,5 \div 1 \mu\text{m}$. Vật liệu S8 có bề mặt ở dạng sợi, kết hợp thành từng bó sợi bị chia cắt với các khu vực tương tự bởi các khe rãnh, kích thước mỗi sợi đạt $200 \div 250 \text{ nm}$. Các lỗ, hang hốc do vậy hình thành ở kích thước lớn, không đồng nhất, phân bố từ $0,2 \div 2 \mu\text{m}$



Hình 3. 12. Hình ảnh SEM của các mẫu bột cành lá cây sim S6, S7, S8

- Phân tích hình ảnh SEM của vật liệu gốc PANi kết hợp bột cành lá cây sim: Ảnh SEM của các vật liệu gốc PANi kết hợp bột cành lá sim hoạt hóa KOH (PANi-S7) và PANi kết hợp bột cành lá sim hoạt hóa H_3PO_4 (PANi-S8) cho thấy, các vật liệu này đều có dạng sợi, các sợi hình thành từ PANi có kích thước lớn hơn, dài hơn và có định hướng hơn. Bề mặt vật liệu PANi-S7 hình thành các nhóm sợi có dạng que dài, hướng ra phía ngoài mặt, kích thước mỗi sợi đạt 200 nm. Giữa các bó sợi hình thành các khe hở, lỗ xốp do sự đan xen của các bó sợi với nhau, kích thước các khe này tương đối đồng đều đạt từ $150 \div 300$ nm. Với vật liệu PANi-S8, các sợi trên bề mặt vật liệu ngắn hơn, kết khối mạnh hơn và kích thước mỗi sợi nhỏ hơn, chỉ đạt tới 50 nm. Lỗ xốp và khe hở hình thành trên bề mặt không đồng đều, phân chia thành các độ xốp không gian gồm các lỗ xốp lớn hình thành giữa các khối vật liệu và lỗ xốp nhỏ hơn ngay trên vật liệu, kích thước lỗ xốp nhỏ hơn đạt cỡ 100 nm.



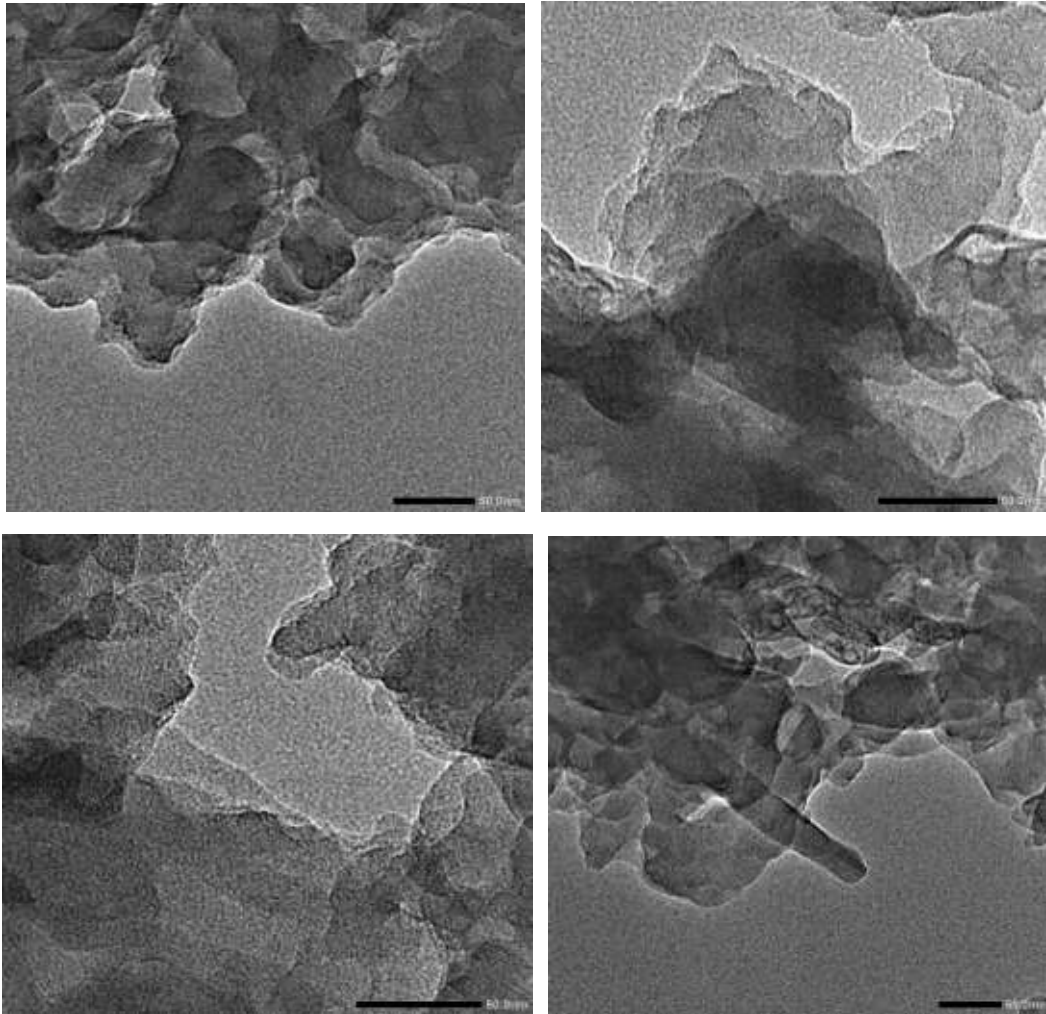
Hình 3. 13. Hình ảnh SEM của PANi, PANi-S7, PANi-S8

Khi đối chiếu so sánh giữa ảnh SEM của các vật liệu ban đầu PANi, S7 và vật liệu sau khi phối hợp PANi-S7 cho thấy bề mặt có dạng vẩy của S7 được thay thế bởi bề mặt với các sợi tương tự với dạng của vật liệu PANi, tuy nhiên, kích thước các sợi này tăng mạnh so với PANi. Tương tự với S8 và PANi-S8, vật liệu sau khi phối hợp khác biệt lớn các vật liệu gốc. Điều này cho phép phỏng đoán vật liệu PANi sau quá trình polyme hóa đã phủ ra phía ngoài của bột sim, làm tăng kích cỡ các sợi, đồng thời giữ được các đặc trưng là độ xốp, kết cấu dạng sợi, nhánh và có cấu trúc không gian.

c) Phân tích ảnh TEM của chế phẩm thực vật

Khi nghiên cứu ảnh TEM của hai mẫu vật liệu gốc PANi kết hợp chế phẩm bã chè hoạt hóa H_3PO_4 và thân cành lá cây sim (PANi-C6, PANi-S8) đều cho

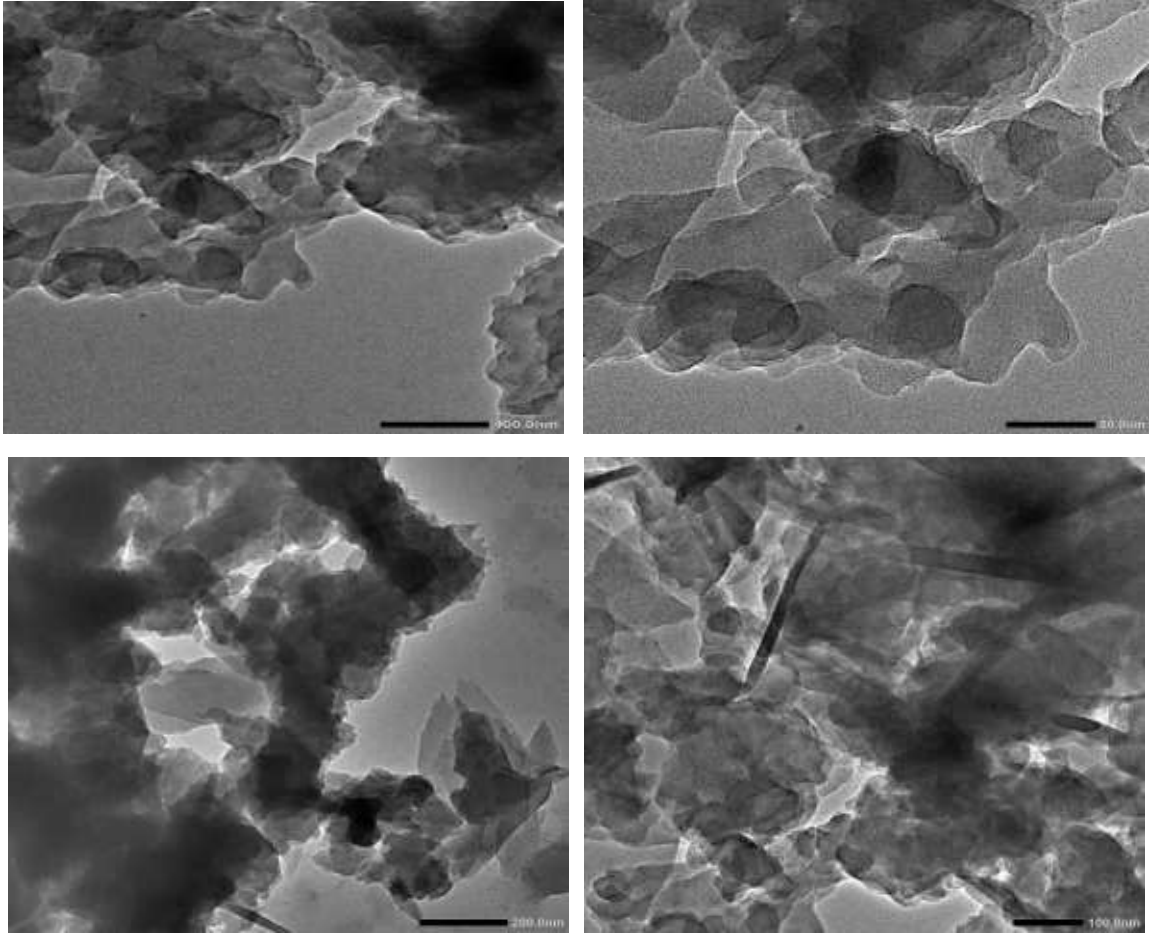
thấy các vật liệu đều có cấu trúc không gian với các lỗ trống, khe hở hình thành trong quá trình tổng hợp vật liệu. Do cấu trúc rỗng và khe hở giữa các khối vật liệu tạo thành mạng mao quản trên bề mặt. Lớp bề mặt ngoài cùng vật liệu là các khối đồng nhất, không bị pha tạp.



Hình 3.14. Ảnh TEM của vật liệu gốc PANi-C6

Qua hình ảnh thể hiện tại hình 3.14 ta có thể thấy ở mẫu vật liệu gốc PANi kết hợp với bã chè mịn hoạt hóa H_3PO_4 tồn tại các lớp vật liệu bao phủ đồng nhất. Kết cấu của vật liệu ở dạng khối xếp chồng và có các mầm phát triển theo đa hướng nên tạo nhiều khoảng trống, kích thước các mầm vật liệu trên bề mặt đạt xấp xỉ 50nm. Với sự hình thành bề mặt xốp với cấu trúc không gian

nhiều chiều nên có khả năng vật liệu tổng hợp giữ được các đặc trưng về diện tích bề mặt riêng.



Hình 3.15. Hình ảnh TEM của vật liệu gốc PANi-S8

Tương tự ở hình 3.15, ta có thể thấy mẫu vật liệu gốc PANi kết hợp bột cành lá sim hoạt hóa H_3PO_4 có dạng san hô đa nhánh, các nhánh vật liệu xếp xen kẽ và chồng lấn nhau, tạo nhiều lỗ trống và độ xốp trên bề mặt vật liệu. Kích thước các nhánh từ $20\text{ nm} \div 100\text{ nm}$. Vật liệu có tính đồng nhất cao, tạo thành khung xương trong không gian với cấu trúc xốp và hình thành các mao quản trên bề mặt.

Khi kết hợp với kết quả phân tích phổ hồng ngoại, kết quả chụp ảnh SEM và kết quả từ ảnh TEM, có thể khẳng định một cách chắc chắn hơn đối với giả

thiết vật liệu PANi đã bao phủ toàn bộ phần tối là bã chè, bột thân cành lá cây sim một lớp mỏng.

3.1.2.3. Kết quả nghiên cứu xác định diện tích bề mặt riêng

a) Diện tích bề mặt riêng của vật liệu gốc PANi kết hợp chế phẩm bã chè

Bảng 3. 10. Thông số BET của vật liệu gốc PANi kết hợp bã chè mịn

Vật liệu	C4	C5	C6
Diện tích bề mặt riêng BET (m ² /g)	0,259	2,281	3,582
Vật liệu	PANi	PANi-C5	PANi-C6
Diện tích bề mặt riêng BET (m ² /g)	34,474	13,761	17,867
Bề mặt hấp phụ đối với lỗ mao quản kích thước (1,7-300nm) (m ² /g)	26,728	12,604	16,216
Bề mặt giải hấp đối với lỗ mao quản kích thước (1,7-300nm) (m ² /g)	26,739	12,784	16,895
Chiều rộng trung bình của lỗ xốp (nm)	27,677	37,710	39,932

Từ kết quả đo diện tích bề mặt riêng của bã chè mịn (C4), bã chè mịn đã hoạt hóa KOH (C5), bã chè mịn đã hoạt hóa H₃PO₄ (C6) và các vật liệu gốc PANi kết hợp bã chè mịn thể hiện tại Bảng 3.10 ta có thể thấy: diện tích bề mặt riêng của bã chè mịn sau khi hoạt hóa cao hơn của bã chè mịn chưa hoạt hóa. Diện tích bề mặt riêng của mẫu C6 cao hơn so với mẫu C5, của vật liệu gốc PANi kết hợp chế phẩm bã chè mịn hoạt hóa H₃PO₄ (PANi-C6) cao hơn diện tích bề mặt riêng của vật liệu gốc PANi kết hợp bã chè mịn hoạt hóa KOH (PANi-C5). Tuy nhiên, diện tích bề mặt riêng của các mẫu vật liệu PANi kết hợp bã chè mịn (PANi-C5 và PANi-C6) giảm so với diện tích bề mặt riêng của vật liệu PANi, và tăng so với diện tích bề mặt riêng của mẫu C5 và C6. Điều này có thể lý giải như sau, khi kết hợp hai loại vật liệu PANi với diện tích bề mặt riêng lớn và chế phẩm bã chè mịn có diện tích bề mặt riêng nhỏ hơn nhiều lần đã gây ra hiệu ứng kết hợp, lớp PANi được tổng hợp thành có khả năng chỉ phủ bên ngoài chế phẩm bã chè mịn dẫn đến

chỉ số diện tích bề mặt riêng của sản phẩm thay đổi tương ứng, giảm đi so với vật liệu có chỉ số lớn và tăng lên so với vật liệu có chỉ số thấp hơn. Kích thước lỗ mao quản của các vật liệu gốc PANi dao động từ 27,677 nm ÷ 39,932 nm là dạng vật liệu mao quản trung bình (Mesopore) có đường kính mao quản từ 2-50 nm, phù hợp với mục đích sử dụng làm vật liệu hấp phụ.

b) Diện tích bề mặt riêng của vật liệu gốc PANi kết hợp cành lá sim

Bảng 3. 11. Thông số BET của vật liệu gốc PANi kết hợp bột cây sim

Vật liệu	S6	S7	S8
Diện tích bề mặt riêng BET (m ² /g)	0,327	2,223	3,294
Vật liệu	PANi	PANi-S7	PANi-S8
Diện tích bề mặt riêng BET (m ² /g)	34,474	18,212	19,593
Bề mặt hấp phụ đối với lỗ mao quản kích thước (1,7-300nm) (m ² /g)	26,728	16,033	16,726
Bề mặt giải hấp đối với lỗ mao quản kích thước (1,7-300nm) (m ² /g)	26,739	16,106	16,796
Chiều rộng trung bình của lỗ xốp (nm)	27,677	35,065	28,211

Từ kết quả đo diện tích bề mặt riêng của bột cành lá cây sim (S6), bột cành lá cây sim đã hoạt hóa KOH (7), bột cành lá cây sim đã hoạt hóa H₃PO₄ (S8) và các vật liệu gốc PANi kết hợp bã chè mịn thể hiện tại bảng 3.11 ta có thể thấy: diện tích bề mặt riêng của mẫu S7 và S8 cao hơn của mẫu S6. Diện tích bề mặt riêng của mẫu S8 cao hơn so với S7, của mẫu PANi kết hợp chế phẩm bột cành lá cây sim hoạt hóa H₃PO₄ (PANi-S8) cao hơn diện tích bề mặt riêng của vật liệu gốc PANi kết hợp bột cành lá cây sim hoạt hóa KOH (PANi-S7). Tuy nhiên, diện tích bề mặt riêng của các mẫu PANi-S7 và PANi-S8 giảm so với diện tích bề mặt riêng của vật liệu PANi, và tăng so với diện tích bề mặt riêng của mẫu S7 và S8. Điều này có thể lý giải tương tự với mẫu vật liệu PANi kết hợp bã chè mịn đã nêu trên. Khi kết hợp hai loại vật liệu này, một loại có diện tích bề mặt riêng lớn và

một loại có diện tích bề mặt riêng nhỏ hơn nhiều lần đã gây ra hiệu ứng kết hợp, sản phẩm tạo thành có chỉ số diện tích bề mặt riêng thay đổi tương ứng, giảm đi so với vật liệu có chỉ số lớn và tăng lên so với vật liệu có chỉ số thấp hơn. Kích thước lỗ mao quản của các vật liệu gốc PANi dao động từ 27,677 nm ÷ 39,932 nm là dạng vật liệu mao quản trung bình (Mesopore) có đường kính mao quản từ 2-50 nm, phù hợp với mục đích sử dụng làm vật liệu hấp phụ.

➤ Từ kết quả phân tích đặc trưng và cấu trúc của một số mẫu bã chè, bã/bột cành lá cây sim và mẫu vật liệu gốc PANi kết hợp chế phẩm bã chè, bột cành lá cây sim hoạt hóa trong dung dịch KOH hoặc H₃PO₄ bằng các phương pháp phổ hồng ngoại (IR), kính hiển vi điện tử quét (SEM), kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM), diện tích bề mặt riêng (BET) có thể nhận thấy rằng:

- Đã tổng hợp thành công các mẫu vật liệu gốc PANi kết hợp với chế phẩm thực vật bã chè, bã/bột cây sim.

- Các mẫu vật liệu khá đồng nhất, có dạng sợi, lỗ xốp đồng đều và chồng xếp lên nhau có kích thước khoảng 50 - 200 nm. Khi kết hợp với kết quả phân tích phổ hồng ngoại, kết quả chụp ảnh SEM, TEM và kết quả diện tích bề mặt riêng (BET) có thể khẳng định một cách chắc chắn hơn đối với giả thiết vật liệu PANi đã bao phủ toàn bộ phần tối là bã chè, bột thân cành lá cây sim một lớp mỏng, vật liệu PANi sau quá trình polyme hóa đã phủ ra phía ngoài của bột sim, làm tăng kích cỡ các sợi, đồng thời giữ được các đặc trưng là độ xốp, kết cấu dạng sợi, nhánh và có cấu trúc không gian.

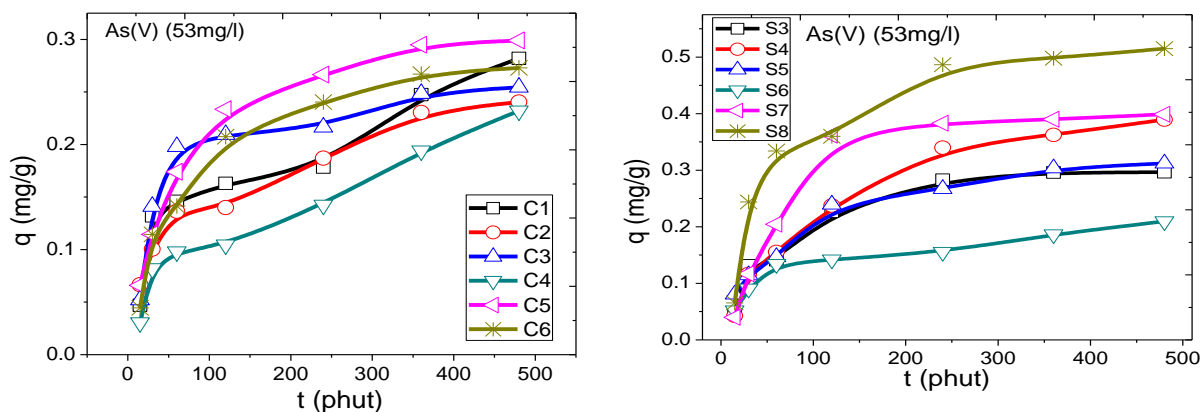
- Có mao quản trung bình (Mesopore) đường kính mao quản dao động từ 2-50nm, phù hợp với mục đích sử dụng làm vật liệu hấp phụ.

3.2. Khảo sát, đánh giá khả năng hấp phụ anion, ion kim loại của vật liệu

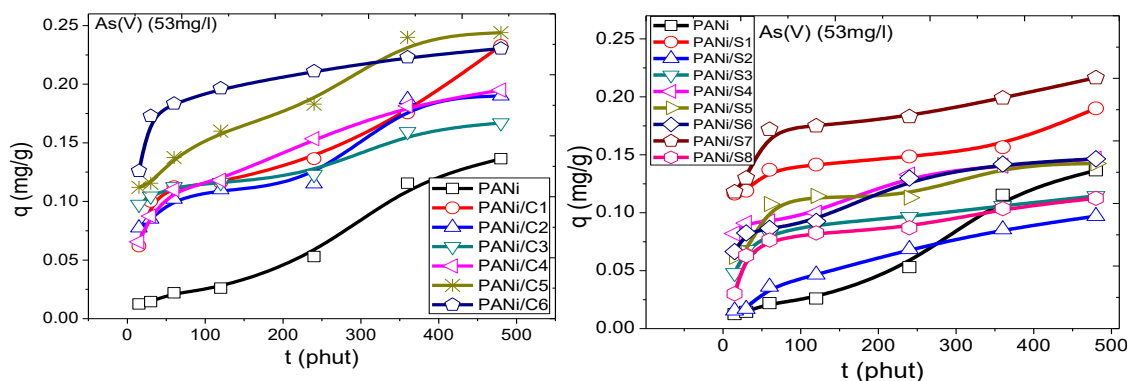
3.2.1. Nghiên cứu khả năng hấp phụ As(V) theo thời gian

Thí nghiệm được tiến hành ở điều kiện nhiệt độ phòng t=25⁰C, môi trường trung tính tại các khoảng thời gian là t=15 phút, 30 phút, 60 phút, 120 phút, 240

phút, 360 phút, 480 phút. Để tiến hành thí nghiệm, sử dụng 2 gam vật liệu cần nghiên cứu và 100 ml dung dịch As(V) có nồng độ ban đầu $C_0 = 53 \text{ mg/l}$. Sau các khoảng thời gian như trên trích lấy 10 ml dịch lọc đem phân tích nồng độ còn lại của As(V) để xác định dung lượng hấp phụ của vật liệu theo công thức (2.2).



Hình 3.16. Dung lượng hấp phụ As(V) của chế phẩm thực vật theo thời gian



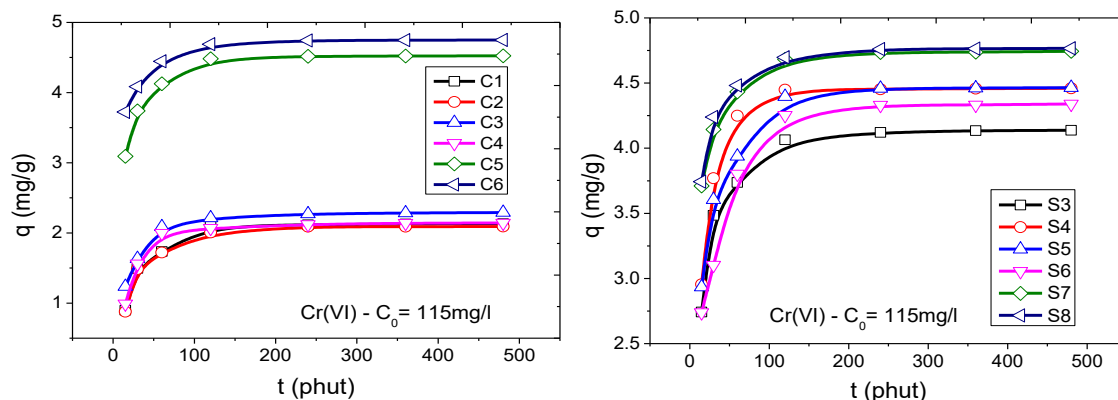
Hình 3.17. Dung lượng hấp phụ As(V) của PANi kết hợp chế phẩm thực vật

Từ các số liệu thí nghiệm tại hình vẽ 3.16, hình vẽ 3.17 cho thấy khả năng hấp phụ As(V) của các chế phẩm thực vật bã chè, cành lá cây sim và 14 mẫu vật liệu gốc PANi kết hợp chế phẩm bã chè, cành lá cây sim là rất thấp. Dung lượng hấp phụ của các nhóm mẫu vật liệu dao động trong khoảng từ 0,013-0,515 mg/g.

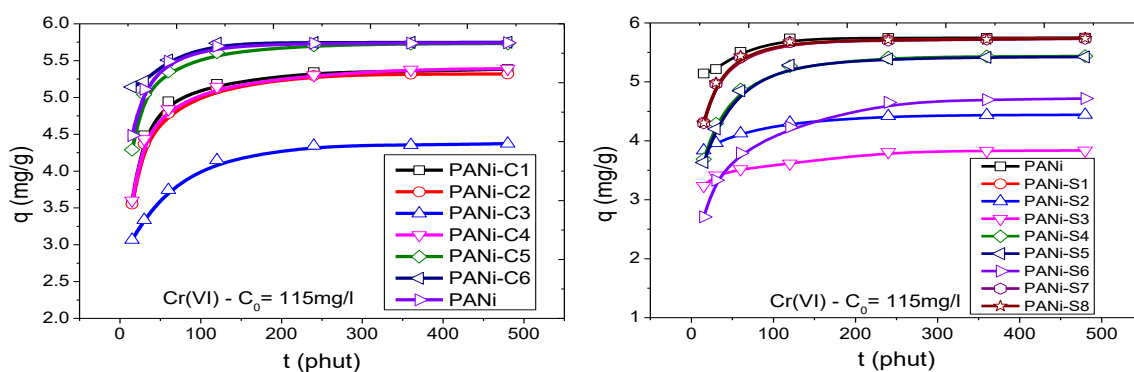
3.2.2. Nghiên cứu khả năng hấp phụ Cr(VI) theo thời gian

Thí nghiệm được tiến hành ở điều kiện nhiệt độ phòng $t=25^{\circ}\text{C}$, môi trường trung tính tại các khoảng thời gian là $t=15$ phút, 30 phút, 60 phút, 120 phút, 240

phút, 360 phút, 480 phút. Để tiến hành thí nghiệm, sử dụng 2 gam vật liệu cần nghiên cứu và 100 ml dung dịch Cr(VI) có nồng độ ban đầu $C_0 = 115 \text{ mg/l}$. Sau các khoảng thời gian như trên trích lấy 10 ml dịch lọc đem phân tích nồng độ còn lại của Cr(VI) để xác định dung lượng hấp phụ của vật liệu theo công thức (2.2).



Hình 3.18. Dung lượng hấp phụ Cr(VI) của thực vật theo thời gian



Hình 3.19. Dung lượng hấp phụ Cr(VI) của PANi kết hợp thực vật

Từ các số liệu thí nghiệm tại hình vẽ 3.18, hình vẽ 3.19 biểu diễn dung lượng hấp phụ theo thời gian cho thấy:

- Các chế phẩm thực vật bã chè, cành lá cây sim sau khi biến tính bằng phương pháp nghiền mịn hoặc hoạt hóa trong dung dịch KOH, H_3PO_4 có dung lượng hấp phụ cao hơn so với chế phẩm thực vật không qua biến tính. Bã chè mịn biến tính C5, C6 có dung lượng hấp phụ cao nhất trong số các chế phẩm thực vật bã chè, tại $t=480$ phút dung lượng hấp phụ của chúng lần lượt là $q=4,53 \text{ mg/g}$ và $4,75 \text{ mg/g}$. Bột sim biến tính S7, S8 có dung lượng hấp phụ cao

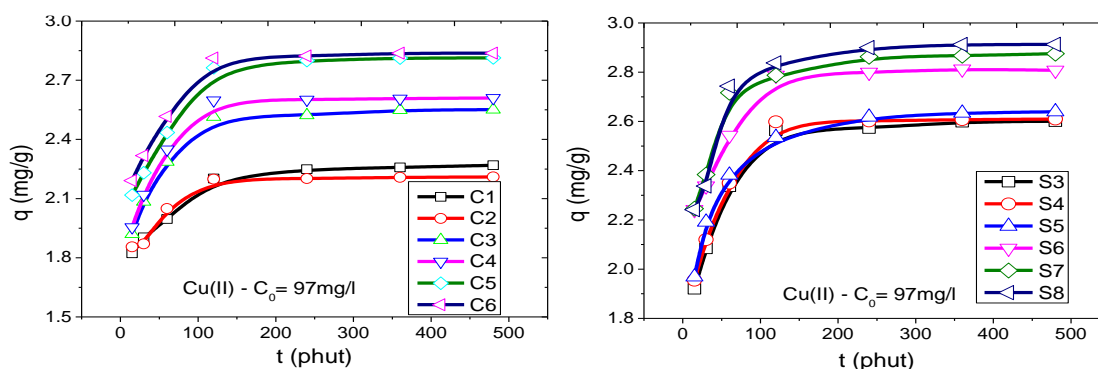
nhất trong số các chế phẩm thực vật cành lá cây sim, tại $t=480$ phút dung lượng hấp phụ của chúng lần lượt là $q= 4,74$ mg/g và $4,77$ mg/g.

- Các mẫu vật liệu PANi kết hợp chế phẩm thực vật có dung lượng hấp phụ cao hơn so với mẫu chế phẩm thực vật. Dung lượng hấp phụ Cr(VI) của các mẫu vật liệu gốc PANi kết hợp chế phẩm thực vật bã chè, cành lá cây sim đã hoạt hóa cao gấp nhiều lần so với dung lượng hấp phụ As(V). PANi kết hợp bã chè mịn đã biến tính hoạt hóa PANi-C5, PANi-C6 có dung lượng hấp phụ cao nhất trong số các vật liệu PANi - chế phẩm bã chè, tại $t=480$ phút dung lượng hấp phụ của chúng lần lượt là $q= 5,73$ mg/g và $5,74$ mg/g. PANi kết hợp bột sim đã biến tính hoạt hóa PANi-S7, PANi-S8 có dung lượng hấp phụ cao nhất trong số các vật liệu PANi - chế phẩm cành lá cây sim, tại $t=480$ phút dung lượng hấp phụ của chúng tương tự như với bã chè mịn lần lượt là $q= 5,73$ mg/g và $5,74$ mg/g tương đương với hiệu suất hấp phụ là trên 99%.

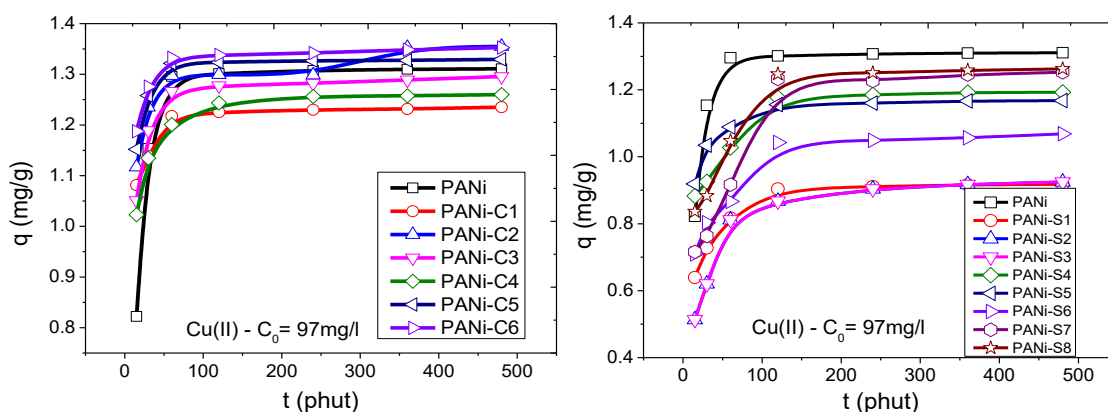
- Thời gian xuất hiện xu thế cân bằng của hầu hết các nhóm vật liệu được xác định tại $t=120$ phút (2 giờ).

3.2.3. Nghiên cứu khả năng hấp phụ Cu(II) theo thời gian

Thí nghiệm được tiến hành ở điều kiện nhiệt độ phòng $t=25^{\circ}\text{C}$, môi trường trung tính tại các khoảng thời gian là $t=15$ phút, 30 phút, 60 phút, 120 phút, 240 phút, 360 phút, 480 phút. Để tiến hành thí nghiệm, sử dụng 2 gam vật liệu cần nghiên cứu và 100 ml dung dịch Cu(II) có nồng độ ban đầu $C_0 = 97$ mg/l. Sau các khoảng thời gian như trên trích lấy 10 ml dịch lọc để xác định dung lượng hấp phụ.



Hình 3.20. Dung lượng hấp phụ Cu(II) của chế phẩm thực vật theo thời gian



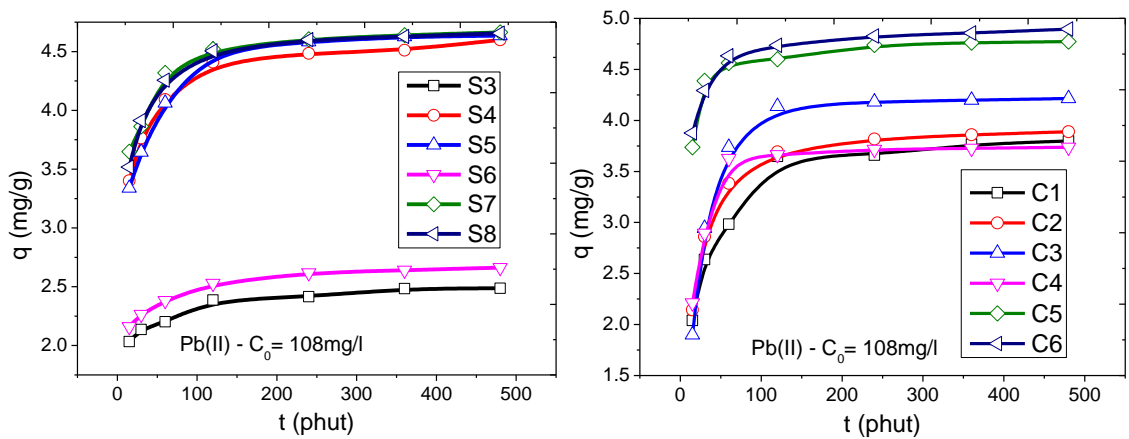
Hình 3.21. Dung lượng hấp phụ Cu(II) của PANi kết hợp chế phẩm thực vật

Từ các số liệu thí nghiệm tại hình vẽ 3.20 và 3.21 biểu diễn dung lượng hấp phụ theo thời gian cho thấy khả năng hấp phụ ion kim loại Cu(II) của các chế phẩm thực vật bã chè, cành lá cây sim và 14 mẫu vật liệu gốc PANi kết hợp chế phẩm bã chè, cành lá cây sim là rất thấp. Sau khoảng thời gian $t=120$ phút tiến hành thí nghiệm quá trình hấp phụ xuất hiện xu thế đạt cân bằng. Dung lượng hấp phụ của các nhóm mẫu vật liệu dao động trong khoảng từ $0,5135 \div 2,913$ mg/g.

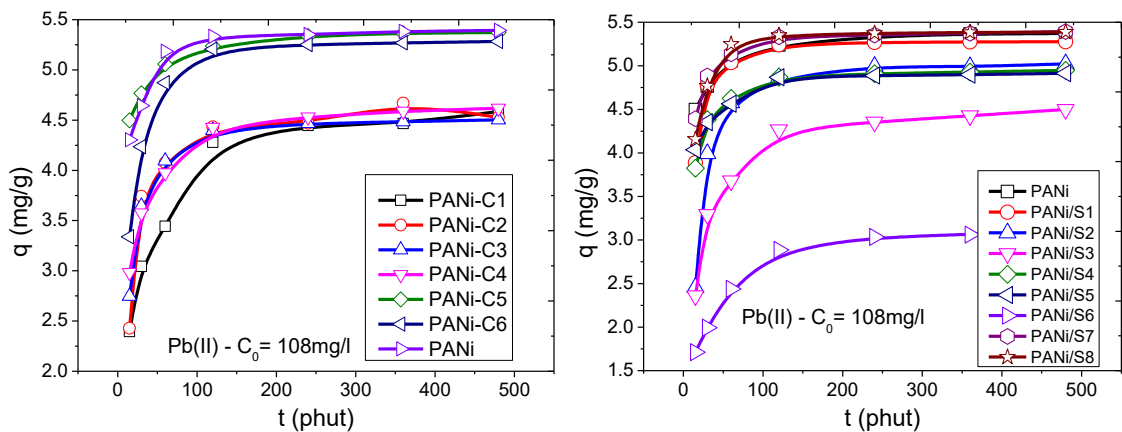
Qua các hình vẽ ở trên cũng có thể thấy các mẫu chế phẩm thực vật có dung lượng hấp phụ cao hơn so với các mẫu vật liệu PANi kết hợp chế phẩm thực vật và chế phẩm thực vật bã chè, cành lá cây sim sau khi biến tính bằng phương pháp nghiền mịn hoặc hoạt hóa trong dung dịch KOH, H_3PO_4 có dung lượng hấp phụ cao hơn so với chế phẩm thực vật không qua biến tính.

3.2.4. Nghiên cứu khả năng hấp phụ Pb(II) theo thời gian

Thí nghiệm được tiến hành ở điều kiện nhiệt độ phòng $t=25^{\circ}C$, môi trường trung tính tại các khoảng thời gian là $t=15$ phút, 30 phút, 60 phút, 120 phút, 240 phút, 360 phút, 480 phút. Để tiến hành thí nghiệm, sử dụng 2 gam vật liệu cần nghiên cứu và 100 ml dung dịch Pb(II) có nồng độ ban đầu $C_0 = 108$ mg/l. Sau các khoảng thời gian như trên trích lấy 10 ml dịch lọc đem phân tích nồng độ còn lại của Pb(II) để xác định dung lượng hấp phụ của vật liệu theo công thức (2.2).



Hình 3.22. Dung lượng hấp phụ Pb(II) của chế phẩm thực vật theo thời gian



Hình 3.23. Dung lượng hấp phụ Pb(II) của PANi kết hợp chế phẩm thực vật

Từ các số liệu thí nghiệm tại hình vẽ 3.22 và 3.23 biểu diễn dung lượng hấp phụ theo thời gian cho thấy:

- Các chế phẩm thực vật bã chè, cành lá cây sim sau khi biến tính bằng phương pháp nghiền mịn hoặc hoạt hóa trong dung dịch KOH, H₃PO₄ có dung lượng hấp phụ cao hơn so với chế phẩm thực vật không qua biến tính. Bã chè mịn đã biến tính C5, C6 có dung lượng hấp phụ cao nhất trong số các chế phẩm thực vật bã chè, tại t=480 phút dung lượng hấp phụ của chúng lần lượt là q= 4,78 mg/g và 4,90 mg/g. Bã sim và bột sim đã biến tính S4, S5, S7, S8 có dung lượng hấp phụ cao nhất trong số các chế phẩm thực vật cành lá cây sim. Tại t=480 phút dung lượng hấp phụ của chúng lần lượt là q= 4,60 mg/g; 4,63 mg/g; 4,67 mg/g và 4,66 mg/g.

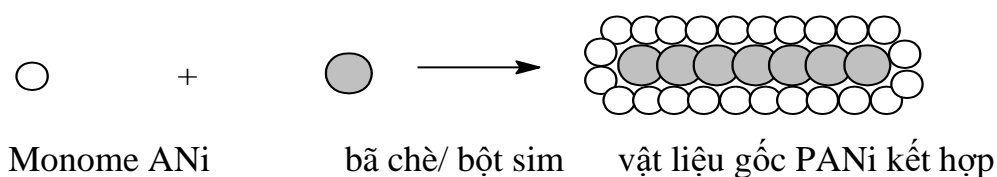
- Vật liệu gốc PANi kết hợp chế phẩm thực vật có dung lượng hấp phụ cao hơn so với các chế phẩm thực vật. Dung lượng hấp phụ Pb(II) của các mẫu vật liệu gốc PANi kết hợp chế phẩm thực vật bã chè, cành lá cây sim đã hoạt hóa khá cao tương tự như khả năng hấp phụ Cr(VI) và gấp nhiều lần so với dung lượng hấp phụ As(V), Cu(II). PANi kết hợp bã chè mịn đã biến tính hoạt hóa PANi-C5, PANi-C6 có dung lượng hấp phụ cao nhất trong số các vật liệu PANi - chế phẩm bã chè, tại $t=480$ phút dung lượng hấp phụ của chúng lần lượt là $q=5,28$ mg/g và $5,39$ mg/g. PANi kết hợp bột sim đã biến tính hoạt hóa PANi-S7, PANi-S8 có dung lượng hấp phụ cao nhất trong số các vật liệu PANi - chế phẩm cành lá cây sim. Tại $t=480$ phút dung lượng hấp phụ của chúng tương tự như với bã chè mịn lần lượt là $q=5,28$ mg/g và $5,39$ mg/g tương đương với hiệu suất hấp phụ là trên 99%.

- Thời gian xuất hiện xu thế cân bằng của hầu hết các nhóm vật liệu được xác định tại $t=120$ phút (2 giờ).

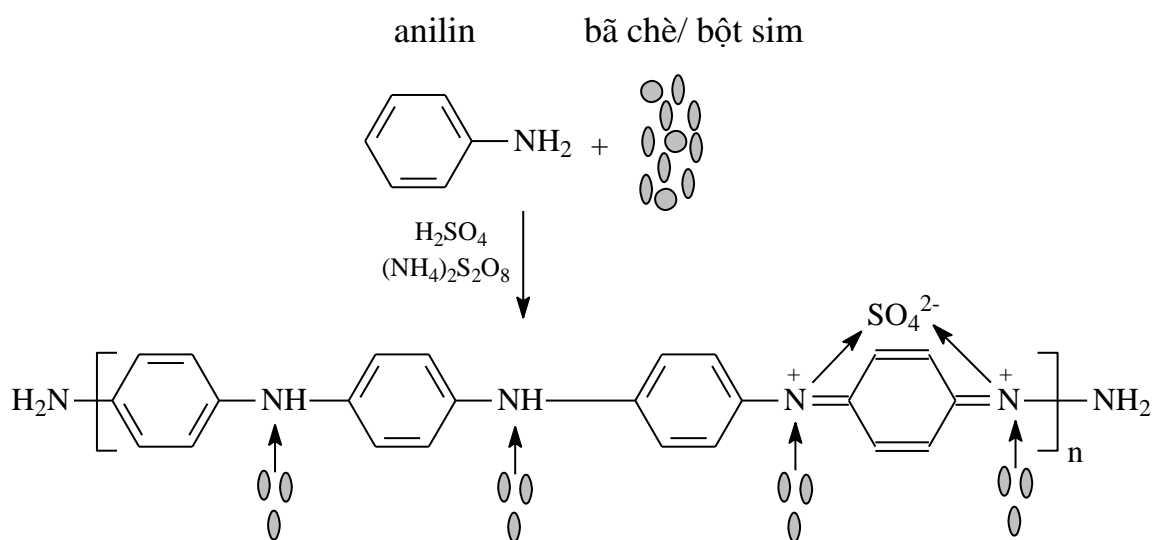
Như vậy, qua các kết quả nghiên cứu tại phần 3.1 và 3.2 ở trên có thể chỉ ra một số luận điểm như sau:

➤ Quá trình hoạt hóa bã chè và bã, bột sim đã làm tăng diện tích bề mặt vật liệu, tạo nhiều hang hốc và hiệu suất hấp phụ của vật liệu tăng là do cấu trúc xốp, rỗng gia tăng trong cả khối vật liệu. Khi biến tính chế phẩm thực vật bã chè, cành lá cây sim bằng cách nghiền cơ học, quá trình này phá vỡ cấu trúc thô của vật liệu thành nhiều hạt vật liệu mịn hơn. Sau khi hoạt hóa trong dung dịch KOH hoặc H_3PO_4 , bề mặt của các hạt vật liệu trở nên xốp, nhiều lỗ rỗng nên độ xốp bề mặt của vật liệu gia tăng, tuy nhiên vẫn giữ được cấu trúc sợi của xenluloza. Các nhóm hydroxyl trên xenluloza đóng vai trò quan trọng về khả năng trao đổi ion của vật liệu lignoxenluloza. Bên cạnh đó, quá trình biến tính bã chè, bã/bột cành lá sim đã dẫn đến sự phá vỡ các liên kết ligin trong thực vật làm hoạt hóa, gia tăng khả năng tương tác của xenluloza và hemixenluloza trong vật liệu cho các bước xử lý tiếp theo, độ

xốp của vật liệu tăng sau khi dung dịch kiềm phá vỡ các liên kết chéo, giải phóng từ vật liệu các muối của axit cacboxylic và rượu. Theo nội dung nghiên cứu về cấu trúc vật liệu dựa trên phổ hồng ngoại IR, kết quả phân tích hình thái học bề mặt SEM, TEM có thể dự đoán vật liệu bã chè, cành lá cây sim đóng vai trò là một chất mang. Lớp polyme PANi trong quá trình tổng hợp sẽ phủ lên phía bên ngoài bề mặt vật liệu mang là bã chè, cành lá cây sim, quá trình được mô phỏng như sau:



Hình 3.24. Quá trình hình thành vật liệu PANi-bã chè và PANi-bột sim

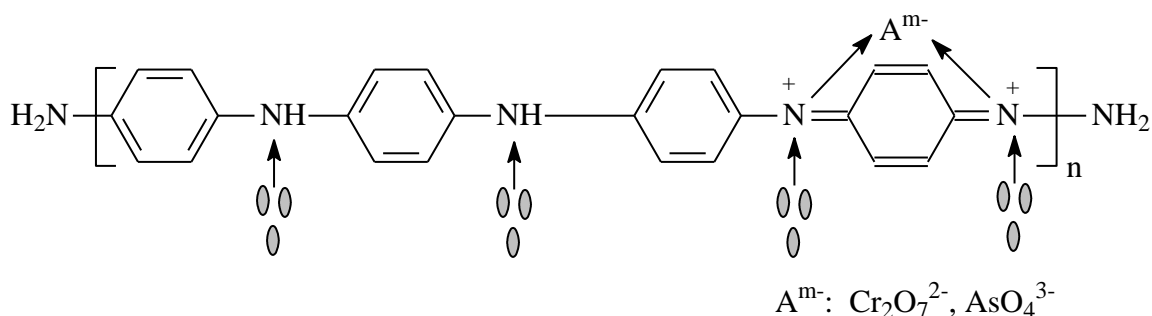


Hình 3.25. Vật liệu PANi kết hợp bã chè hoặc bột sim

➤ Vật liệu gốc PANi kết hợp bã thực vật sau khi tổng hợp được đưa về pH trung tính nên dạng tồn tại chủ yếu của PANi là dạng muối ES (muối Emeradin) có màu xanh lá cây và xanh đen. Cơ chế hấp phụ các anion và ion kim loại nặng trên bề mặt vật liệu gốc PANi kết hợp với chế phẩm bã chè, bã/bột cành lá cây sim trong môi trường trung tính

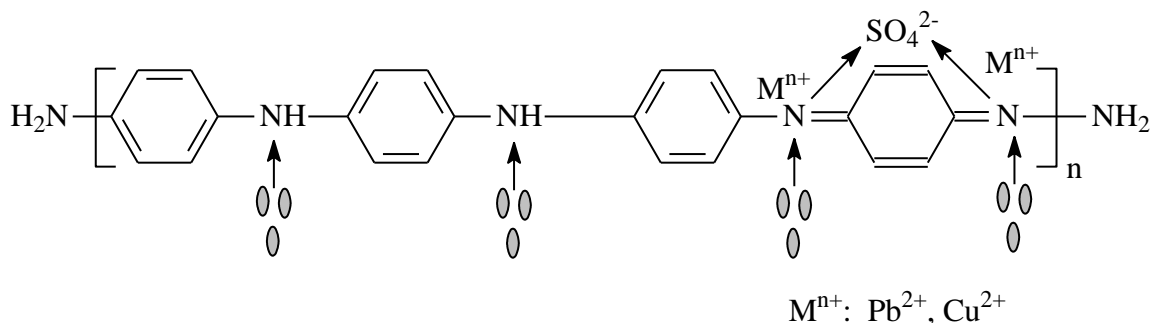
được đề xuất như sau:

- Đối với As(V), Cr(VI): xảy ra quá trình hấp phụ vật lý tương tác tĩnh điện giữa các anion AsO_4^{3-} , CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ và PANi. Các anion AsO_4^{3-} , CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ sẽ cạnh tranh thay thế vào các vị trí của SO_4^{2-} trong muối $\text{PANi}^{2+}/\text{SO}_4^{2-}$.



Hình 3.26. Cơ chế hấp phụ As(V) và Cr(VI)

- Đối với Cu(II), Pb(II): xảy ra quá trình hấp phụ vật lý tương tác tĩnh điện giữa các ion kim loại Cu(II), Pb(II) với PANi. Các ion kim loại sẽ tạo phức càng cua của các ion kim loại với imin ($-\text{N}=\text{C}$) trong phân tử PANi.



Hình 3.27. Cơ chế hấp phụ ion kim loại Cu(II) và Pb(II)

➤ Kết quả khảo sát, đánh giá khả năng hấp phụ As(V), Cr(VI), Cu(II), Pb(II) theo thời gian ở trên cho thấy: tại điều kiện thí nghiệm ở nhiệt độ phòng $t=25^\circ\text{C}$, môi trường trung tính, khối lượng vật liệu hấp phụ $m=2\text{g}$ trong 100ml dung dịch thì dung lượng hấp phụ đối với Cr(VI), Pb(II) của các mẫu vật liệu gốc PANi kết hợp chế phẩm thực vật bã chè, cành lá cây sim khá cao, gấp nhiều lần so với dung lượng hấp phụ As(V) và Cu(II). Do vậy, Cr(VI) và Pb(II) được lựa chọn

cho các khảo sát ở điều kiện nồng độ cao hơn nhằm nghiên cứu ứng dụng xử lý chúng trong môi trường nước.

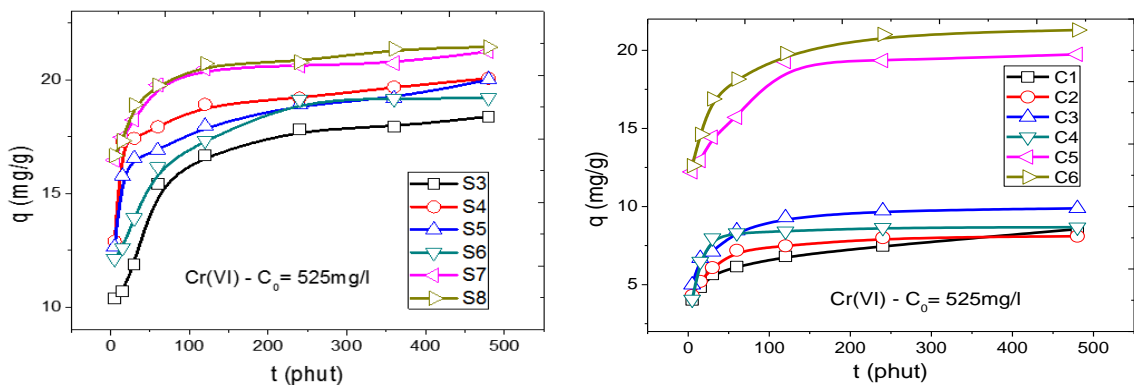
3.3. Nghiên cứu ứng dụng xử lý Cr(VI) và Pb(II) trong môi trường nước

3.3.1. Khả năng hấp phụ Cr(VI) và Pb(II) của vật liệu tại nồng độ cao

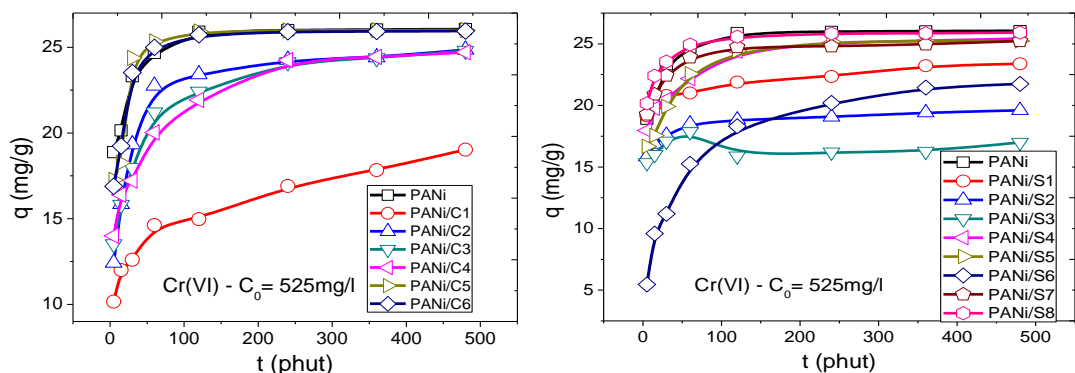
3.3.1.1. Đối với Cr(VI)

Thí nghiệm được tiến hành ở điều kiện nhiệt độ phòng $t=25^{\circ}\text{C}$, môi trường trung tính tại các khoảng thời gian là $t=5$ phút, 15 phút, 30 phút, 60 phút, 120 phút, 240 phút, 360 phút, 480 phút. Để tiến hành thí nghiệm, sử dụng 2 gam vật liệu cần nghiên cứu và 100 ml dung dịch Cr(VI) tại hai nồng độ $C_0 = 525 \text{ mg/l}$, $C_0 = 1075 \text{ mg/l}$. Sau các khoảng thời gian như trên trích lấy 10 ml dịch lọc đem phân tích nồng độ còn lại của Cr(VI) để xác định dung lượng hấp phụ của vật liệu.

a) Tại nồng độ ban đầu $C_0 = 525 \text{ mg/l}$



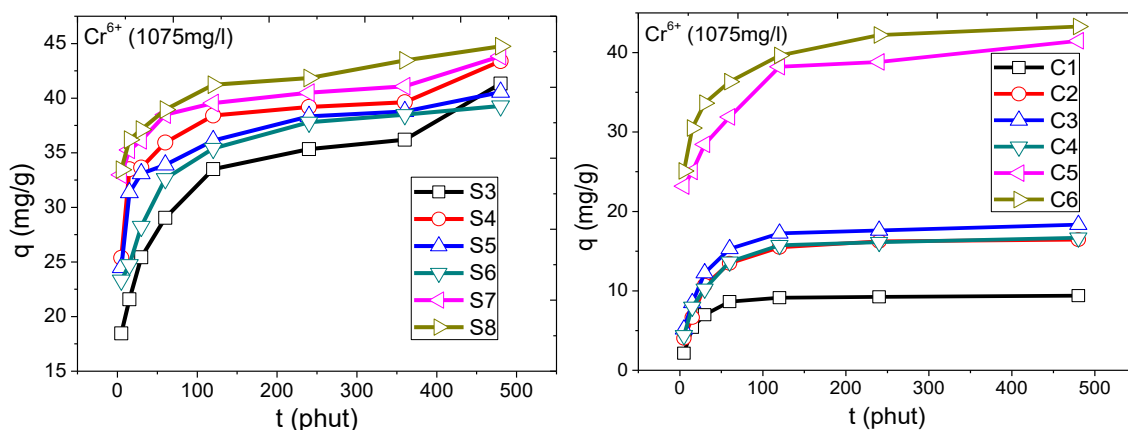
Hình 3. 28. Dung lượng hấp phụ Cr(VI) của thực vật tại $C_0= 525 \text{ mg/l}$



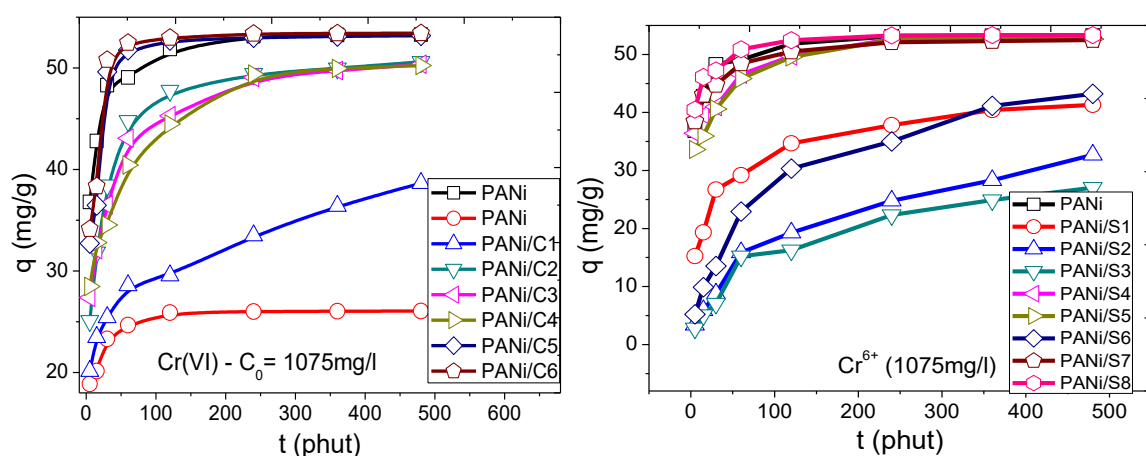
Hình 3.29. Dung lượng hấp phụ Cr(VI) của PANi- thực vật ($C_0= 525 \text{ mg/l}$)

Từ các số liệu thí nghiệm hình vẽ 3.28 và 3.29 cho thấy khả năng hấp phụ Cr(VI) của 14 vật liệu gốc PANi kết hợp chế phẩm bã chè, cành lá cây sim cao hơn khá nhiều so với nhóm mẫu vật liệu thô chế tạo từ chế phẩm bã chè, cành lá cây sim. 04 mẫu vật liệu gốc PANi kết hợp chế phẩm bã chè, cành lá cây sim hoạt hóa trong dung dịch KOH/H₃PO₄ cho hiệu suất và dung lượng hấp phụ cao nhất. Các mẫu vật liệu PANi-C5, PANi-C6, PANi-S7, PANi-S8 có dung lượng hấp phụ tại t=480 phút lần lượt là 25,90 mg/g; 26,12 mg/g; 25,24 mg/g và 25,92 mg/g (tương đương với hiệu suất đạt trên 99%). Thời gian xuất hiện xu thế cân bằng các nhóm vật liệu được xác định tại t=120 phút.

b) Tại nồng độ ban đầu $C_0 = 1075 \text{ mg/l}$



Hình 3. 30. Dung lượng hấp phụ Cr(VI) của thực vật tại $C_0= 1075 \text{ mg/l}$



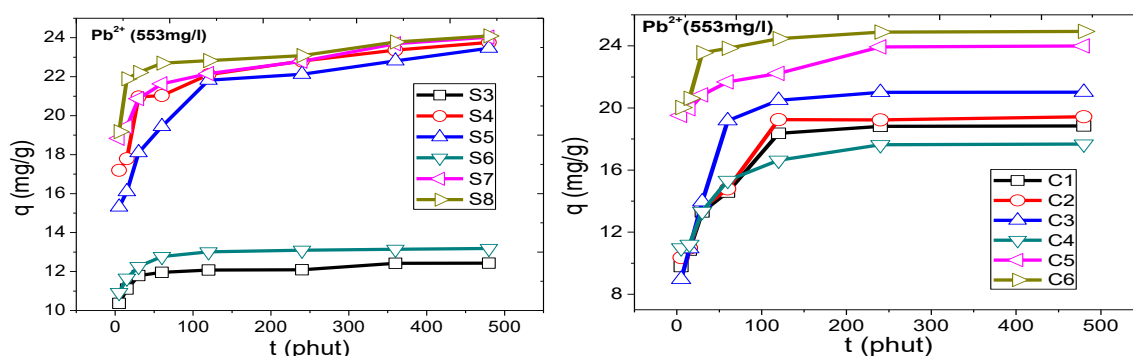
Hình 3. 31. Dung lượng hấp phụ Cr(VI) của PANi - thực vật ($C_0= 1075 \text{ mg/l}$)

Từ các số liệu thí nghiệm hình vẽ 3.30 và 3.31 cho thấy khả năng hấp phụ Cr(VI) của 14 vật liệu gốc PANi kết hợp chế phẩm bã chè, cành lá cây sim cao hơn khá nhiều so với nhóm mẫu vật liệu thô chế tạo từ chế phẩm bã chè, cành lá cây sim. 04 mẫu vật liệu gốc PANi kết hợp chế phẩm bã chè, cành lá cây sim hoạt hóa trong dung dịch KOH/H₃PO₄ cho hiệu suất và dung lượng hấp phụ cao nhất. Các mẫu vật liệu PANi-C5, PANi-C6, PANi-S7, PANi-S8 có dung lượng hấp phụ tại t=480 phút lần lượt là 53,18 mg/g; 53,43 mg/g; 52,47 mg/g và 53,35 mg/g (tương đương với hiệu suất đạt trên 99%). Thời gian xuất hiện xu thế cân bằng của hầu hết các nhóm vật liệu được xác định tại t=120 phút (2 giờ).

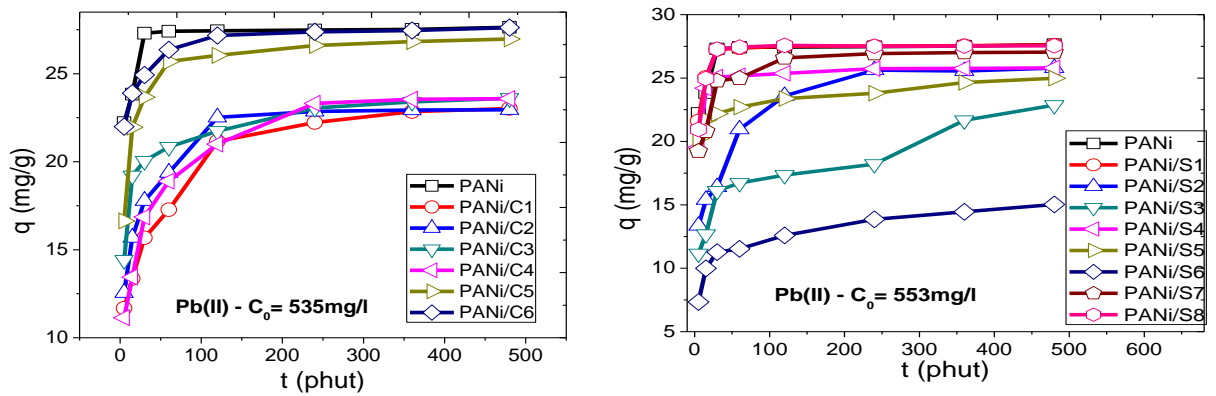
3.3.1.2. Đối với ion kim loại Pb(II)

Thí nghiệm được tiến hành ở điều kiện nhiệt độ phòng t=25⁰C, môi trường trung tính tại các khoảng thời gian là t=5 phút, 15 phút, 30 phút, 60 phút, 120 phút, 240 phút, 360 phút, 480 phút. Để tiến hành thí nghiệm, sử dụng 2 gam vật liệu cần nghiên cứu và 100 ml dung dịch ion kim loại Pb(II) tại hai nồng độ C₀ = 553 mg/l, C₀ = 996 mg/l. Sau các khoảng thời gian như trên trích lấy 10 ml dịch lọc đem phân tích nồng độ còn lại của ion kim loại Pb(II) để xác định dung lượng hấp phụ của vật liệu.

a) Tại nồng độ ban đầu C₀ = 553 mg/l



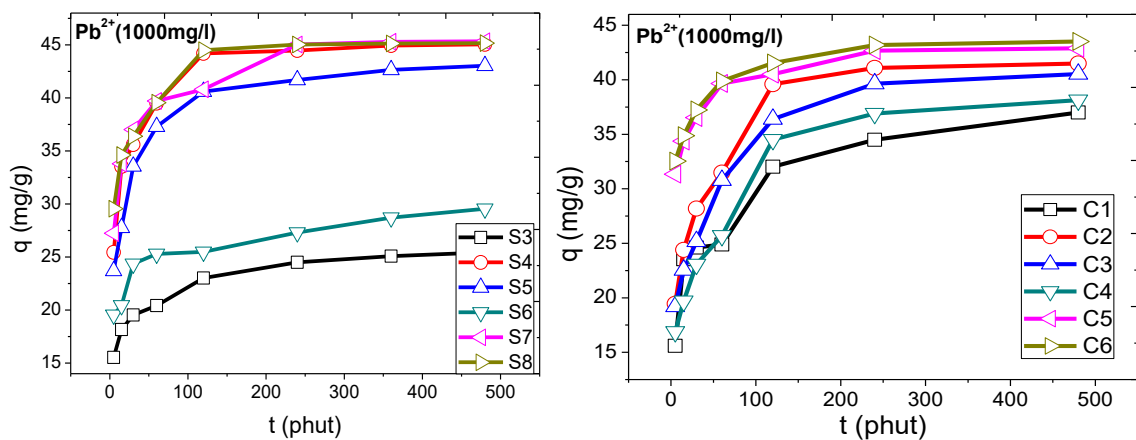
Hình 3. 32. Dung lượng hấp phụ Pb(II) của chế phẩm thực vật tại C₀= 553 mg/l



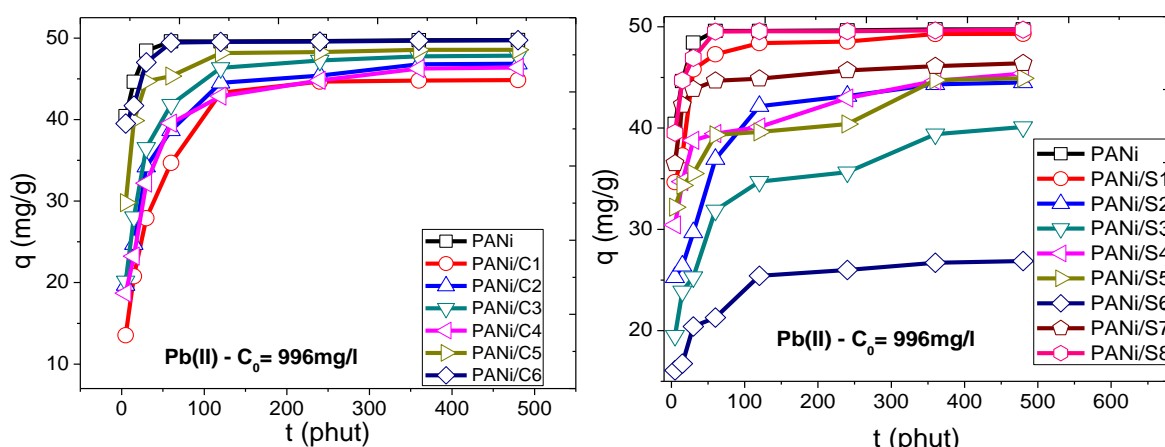
Hình 3.33. Dung lượng hấp phụ Pb(II) của PANi - thực vật ($C_0=553$ mg/l)

Từ các số liệu thí nghiệm hình vẽ 3.32, hình vẽ 3.33 cho thấy khả năng hấp phụ ion kim loại Pb(II) của 14 vật liệu gốc PANi kết hợp chế phẩm bã chè, cành lá cây sim cao hơn khá nhiều so với nhóm mẫu vật liệu thô chế tạo từ chế phẩm bã chè, cành lá cây sim. 04 mẫu vật liệu gốc PANi kết hợp chế phẩm bã chè, cành lá cây sim hoạt hóa trong dung dịch KOH/H₃PO₄ cho hiệu suất và dung lượng hấp phụ cao nhất. Các mẫu vật liệu PANi-C5, PANi-C6, PANi-S7, PANi-S8 có dung lượng hấp phụ tại t=480 phút lần lượt là 26,98 mg/g; 27,62 mg/g; 27,05 mg/g và 27,54 mg/g (tương đương với hiệu suất đạt trên 99%). Thời gian xuất hiện xu thế cân bằng của hầu hết các nhóm vật liệu được xác định tại t=120 phút (2 giờ).

b) Tại nồng độ ban đầu $C_0 = 996$ mg/l



Hình 3.34. Dung lượng hấp phụ Pb(II) của chế phẩm thực vật tại $C_0=996$ mg/l



Hình 3.35. Dung lượng hấp phụ Pb(II) của PANi - thực vật ($C_0 = 996 \text{ mg/l}$)

Từ các số liệu thí nghiệm hình vẽ 3.34, hình vẽ 3.35 cho thấy khả năng hấp phụ ion kim loại Pb(II) của 14 vật liệu gốc PANi kết hợp chế phẩm bã chè, cành lá cây sim cao hơn khá nhiều so với nhóm mẫu mẫu vật liệu thô chế tạo từ chế phẩm bã chè, cành lá cây sim. 04 mẫu vật liệu gốc PANi kết hợp chế phẩm bã chè, chế phẩm cành lá cây sim được biến tính hoạt hóa trong dung dịch KOH/H₃PO₄ cho hiệu suất và dung lượng hấp phụ cao nhất. Các mẫu vật liệu PANi-C5, PANi-C6, PANi-S7, PANi-S8 có dung lượng hấp phụ tại t=480 phút lần lượt là 48,55 mg/g; 49,75 mg/g; 46,40 mg/g và 49,71 mg/g (tương đương với hiệu suất đạt trên 99%). Thời gian đạt xu thế cân bằng của hầu hết vật liệu được xác định tại t=120 phút.

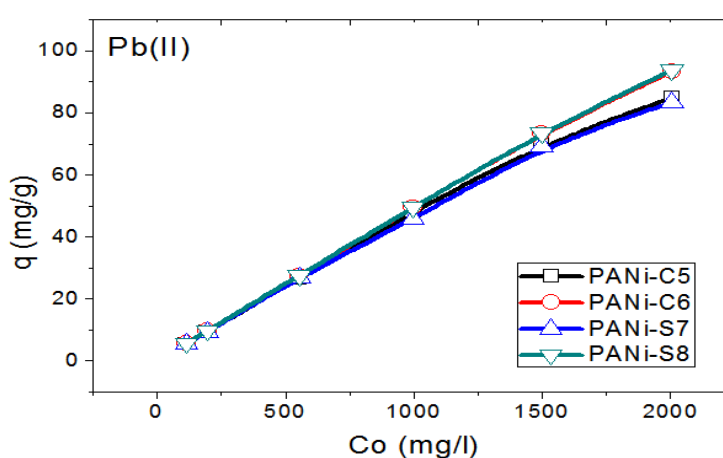
Dựa trên các kết quả khảo sát ở trên chọn ra 04 mẫu vật liệu gốc PANi kết hợp chế phẩm bã chè, chế phẩm cành lá cây sim (PANi-C5, PANi-C6, PANi-S7, PANi-S8) làm đối tượng nghiên cứu nhằm đánh giá, khảo sát các yếu tố như nồng độ ban đầu C_0 , môi trường pH, khối lượng vật liệu hấp phụ tới khả năng hấp phụ Cr(VI) và Pb(II).

3.3.2. Yếu tố ảnh hưởng khả năng hấp phụ Cr(VI), Pb(II) của vật liệu lựa chọn

3.3.2.1. Ảnh hưởng của nồng độ

a) Đối với Cr(VI)

Thí nghiệm được tiến hành ở điều kiện nhiệt độ phòng $t=25^{\circ}\text{C}$, môi trường trung tính, thời gian là $t=240$ phút (4h). Để tiến hành thí nghiệm, sử dụng 2 gam vật liệu cần nghiên cứu và 100 ml dung dịch Cr(VI) tại các nồng độ $C_0 \approx 100 \text{ mg/l} \div 2000 \text{ mg/l}$. Sau các khoảng thời gian như trên trích lấy 10 ml dịch lọc đem phân tích nồng độ còn lại của Cr(VI) để xác định dung lượng hấp phụ của vật liệu theo công thức (2.2) và biểu diễn ảnh hưởng của nồng độ tới khả năng hấp phụ Cr(VI) của 04 vật liệu lựa chọn.

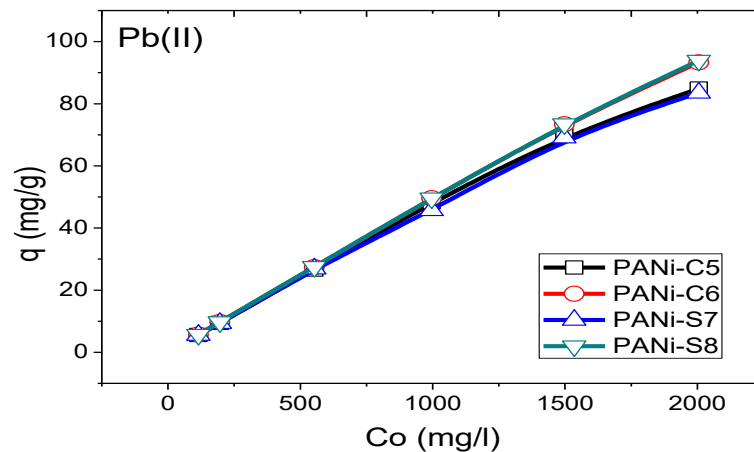


Hình 3.36. Ảnh hưởng của nồng độ ban đầu tới khả năng hấp phụ Cr(VI)

Dựa vào Hình 3.36 ta thấy rằng dung lượng hấp phụ của 04 mẫu vật liệu gốc PANi kết hợp với bã chè, bột cành lá cây sim lựa chọn nghiên cứu đều tăng khi nồng độ ban đầu của dung dịch Cr(VI) tăng lên. Đến khoảng nồng độ $C_0 = 2000 \text{ mg/l}$ thì dung lượng hấp phụ có xu thế ổn định và tăng chậm hơn.

b) Đối với ion kim loại Pb(II)

Thí nghiệm được tiến hành ở điều kiện nhiệt độ phòng $t=25^{\circ}\text{C}$, môi trường trung tính, thời gian là $t=240$ phút (4h). Để tiến hành thí nghiệm, sử dụng 2 gam vật liệu cần nghiên cứu và 100 ml dung dịch ion kim loại Pb(II) tại các nồng độ $C_0 \approx 100 \text{ mg/l} \div 2000 \text{ mg/l}$. Sau các khoảng thời gian như trên trích lấy 10 ml dịch lọc đem phân tích nồng độ còn lại của ion kim loại Pb(II) để xác định dung lượng hấp phụ của vật liệu theo công thức (2.2) và biểu diễn ảnh hưởng của nồng độ tới khả năng hấp phụ Cr(VI) của 04 vật liệu lựa chọn.



Hình 3.37. Ảnh hưởng của nồng độ ban đầu tới khả năng hấp phụ Pb(II)

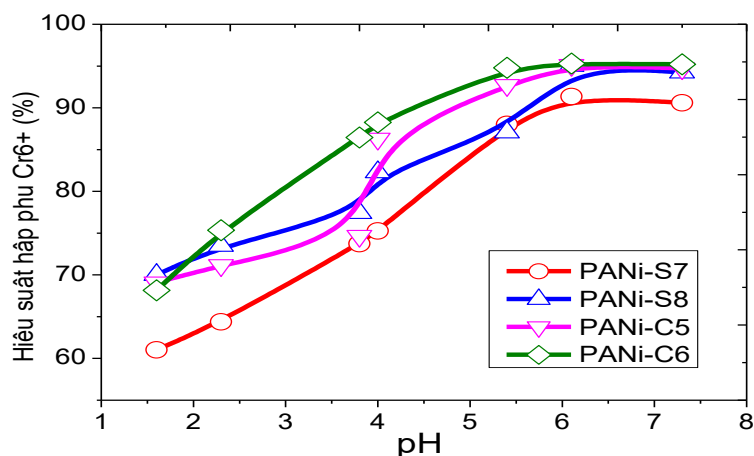
Tương tự như đối với trường hợp hấp phụ Cr(VI), dựa vào Hình 3.37 ta thấy dung lượng hấp phụ của 04 mẫu vật liệu gốc PANi kết hợp với bã chè, bột cành lá cây sim lựa chọn nghiên cứu đều tăng khi nồng độ ban đầu của dung dịch Pb(II) tăng lên. Đến khoảng nồng độ $C_0 = 2000$ mg/l thì dung lượng hấp phụ có xu thế ổn định và tăng chậm hơn.

3.3.2.2. Ảnh hưởng của môi trường pH

Vật liệu polyanilin, anilin là một bazơ hữu cơ với cặp điện tử tự do trên nguyên tử N, ở pH thấp tới mức môi trường axit cặp điện tử này bị bất hoạt bởi proton nên khả năng hấp phụ kim loại nặng thấp do kim loại nặng chủ yếu là kim loại chuyển tiếp với orbital d có khả năng nhận hoặc phối trí với cặp điện tử. ở pH cao, $pH > 7$ cặp điện tử tự do trên N được giải phóng và khả năng hấp phụ kim loại nặng cao hơn. Ngoài ra cặp điện tử trên N có thể tham gia phản ứng oxi hóa khử với Cr(VI) để chuyển về Cr(III) bớt tính độc.

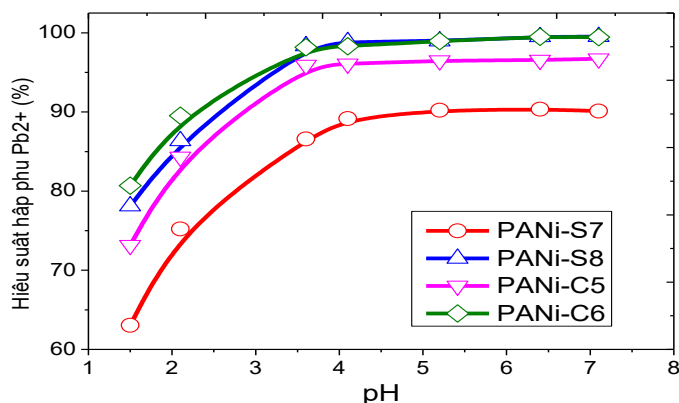
- Đối với Cr(VI): Thí nghiệm nghiên cứu đánh giá mô hình động học hấp phụ được thực hiện tại nồng độ ban đầu là $C_0 = 1073$ mg/l. Để tiến hành thí nghiệm, cân 2 gam vật liệu gốc PANi tổng hợp được và tiến hành hấp phụ với dung dịch chứa Cr(VI) có thể tích $V_0 = 100$ ml. Thí nghiệm được thực hiện ở điều kiện nhiệt độ phòng $t = 25^\circ\text{C}$, giá trị pH được điều chỉnh tăng dần từ 1,6 ÷

7,3. Sau khoảng thời gian thí nghiệm là $t=120$ phút tiến hành lọc lấy 10 ml mẫu dung dịch để phân tích nồng độ còn lại. Kết quả được biểu diễn theo Hình 3.38:



Hình 3.38. Ảnh hưởng của môi trường pH tới khả năng hấp phụ Cr(VI)

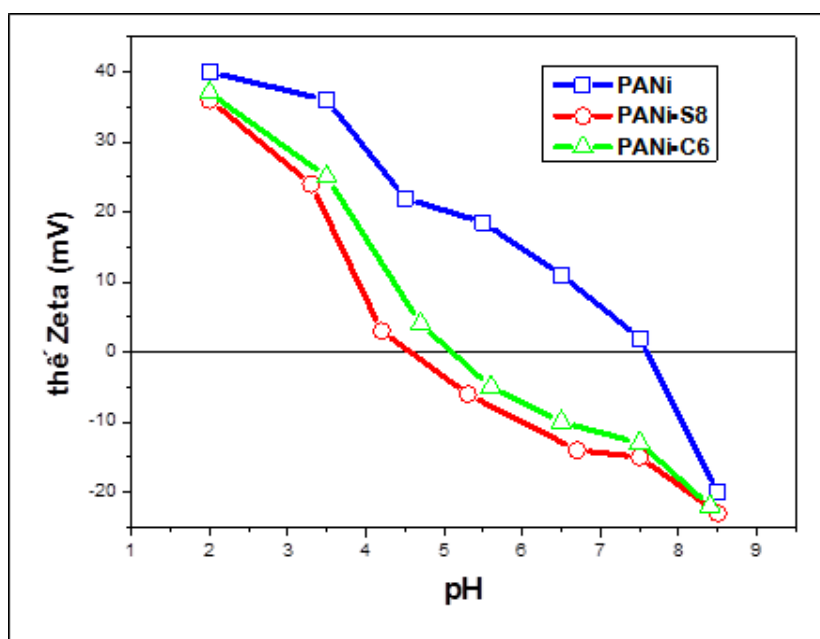
- Đối với ion kim loại Pb(II): Thí nghiệm nghiên cứu đánh giá mô hình động học hấp phụ được thực hiện tại nồng độ ban đầu là $C_0=998$ mg/l. Để tiến hành thí nghiệm, cân 2 gam vật liệu gốc PANi tổng hợp được và tiến hành hấp phụ với dung dịch chứa ion kim loại Pb(II) có thể tích $V_0 = 100$ ml. Thí nghiệm được thực hiện ở điều kiện nhiệt độ phòng $t=25^{\circ}\text{C}$, giá trị pH được điều chỉnh tăng dần từ 1,5 ÷ 7,1. Sau khoảng thời gian thí nghiệm là $t = 120$ phút tiến hành lọc lấy 10 ml mẫu dung dịch để phân tích nồng độ còn lại. Kết quả được biểu diễn theo Hình 3.39 dưới đây:



Hình 3.39. Ảnh hưởng của môi trường pH tới khả năng hấp phụ Pb(II)

Dựa trên đồ thị tại hình 3.38, có thể thấy rằng hiệu suất hấp phụ Cr(VI) tăng khi tăng pH. Hiệu suất hấp phụ đạt giá trị cao nhất ở khoảng pH = 5 ÷ 7,5, với nhiều vật liệu, hiệu suất hấp phụ Cr(VI) đạt trên 95%. Ở khoảng pH < 5 trong môi trường axit thì hiệu suất hấp phụ kém hơn, chỉ đạt từ 60-70% đối với các vật liệu hấp phụ sử dụng. Tương tự vậy, Hình 3.39 ta có thể thấy rằng tại dải pH = 4,5 ÷ 6,5 hiệu suất hấp phụ các Pb(II) đạt giá trị cao nhất, khi pH nằm tại dải pH < 4 môi trường axit mạnh thì hiệu suất hấp phụ kém hơn.

Theo như biện luận ở trên, cơ chế hấp phụ của các vật liệu gốc PANi kết hợp với chế phẩm bã chè, cây sim được cho là tương tác tĩnh điện nên để khảo sát và giải thích cho quá trình ảnh hưởng của pH tới khả năng hấp phụ của vật liệu các thí nghiệm xác định điểm đẳng điện của vật liệu hấp phụ bằng cách đo thế Zeta đã được tiến hành. Kết quả đo thế Zeta xác định điểm đẳng điện được thể hiện trên hình 3.40 dưới đây:



Hình 3.40. Đồ thị xác định điểm đẳng điện của vật liệu gốc PANI

Từ Hình 3.40 có thể thấy rằng điểm đẳng điện của hai mẫu vật liệu hấp phụ PANi-S8 và PANi-C6 dao động trong khoảng từ 4,6-5,1. Cụ thể điểm đẳng điện của vật liệu PANi-S8 là $pH_{pzc}=4,6$ và của vật liệu PANi-C6 là $pH_{pzc}=5,1$. Điều này cho thấy khi $pH < pH_{pzc}$ thì bề mặt hấp phụ điện tích dương, khi $pH >$

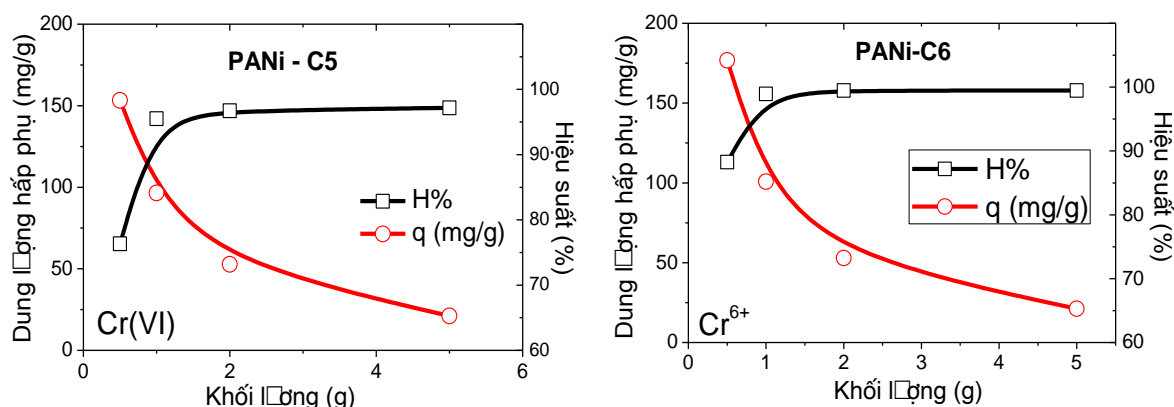
pH_{pzc} thì bề mặt hấp phụ sẽ tích điện tích âm. Điều này phù hợp với kết quả khảo sát ảnh hưởng của pH tới khả năng hấp phụ Pb(II), Cr(VI) của hai mẫu vật liệu. Khi $pH < 4,5$ vật liệu gốc PANi mang điện tích dương nên hiệu quả hấp phụ thấp và khi giá trị pH tăng lên bề mặt vật liệu tổng hợp PANI-S8, PANi-C6 bị tích điện âm dần dần, dẫn đến tăng hiệu quả hấp phụ.

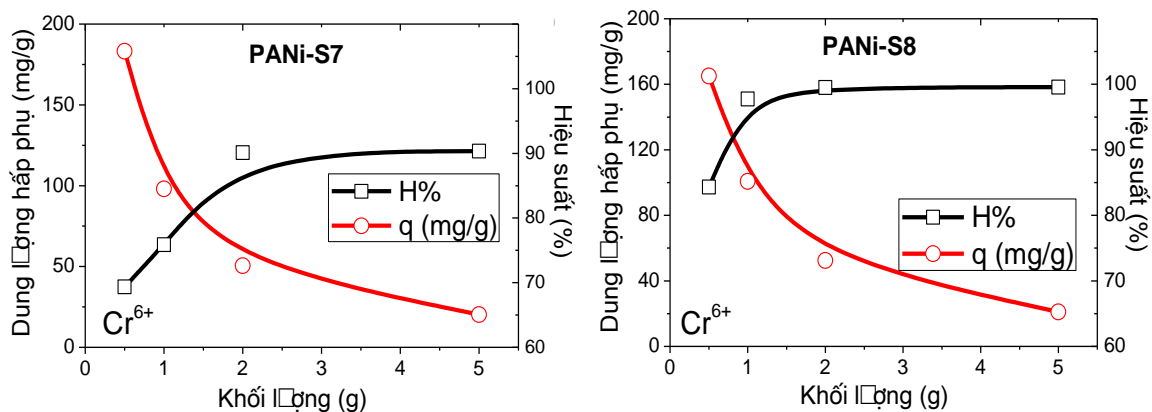
Vậy có thể kết luận môi trường pH thuận lợi nhất cho khả năng hấp phụ Cr(VI) và Pb(II) của 04 mẫu vật liệu gốc PANi kết hợp với chế phẩm thực vật bã chè mịn hoặc bột cành lá cây sim là môi trường trung tính và axit yếu với dải pH nằm trong khoảng từ 5,5÷7,5.

3.3.2.3. Ảnh hưởng của khối lượng vật liệu hấp phụ

a) Đối với Cr(VI)

Thí nghiệm nghiên cứu đánh giá mô hình động học hấp phụ được thực hiện tại nồng độ ban đầu là $C_0 = 1073 \text{ mg/l}$. Để tiến hành thí nghiệm, cân lần lượt 0,5 g; 1 g; 2 g; 5 g vật liệu gốc PANi tổng hợp được và tiến hành hấp phụ với dung dịch chứa Cr(VI) có thể tích $V_0 = 100 \text{ ml}$. Thí nghiệm được thực hiện ở điều kiện nhiệt độ phòng $t = 25^\circ\text{C}$, môi trường trung tính. Sau khoảng thời gian là $t = 120$ phút tiến hành lọc lấy 10 ml mẫu dung dịch để phân tích nồng độ còn lại. Kết quả được biểu diễn theo Hình 3.41 dưới đây:



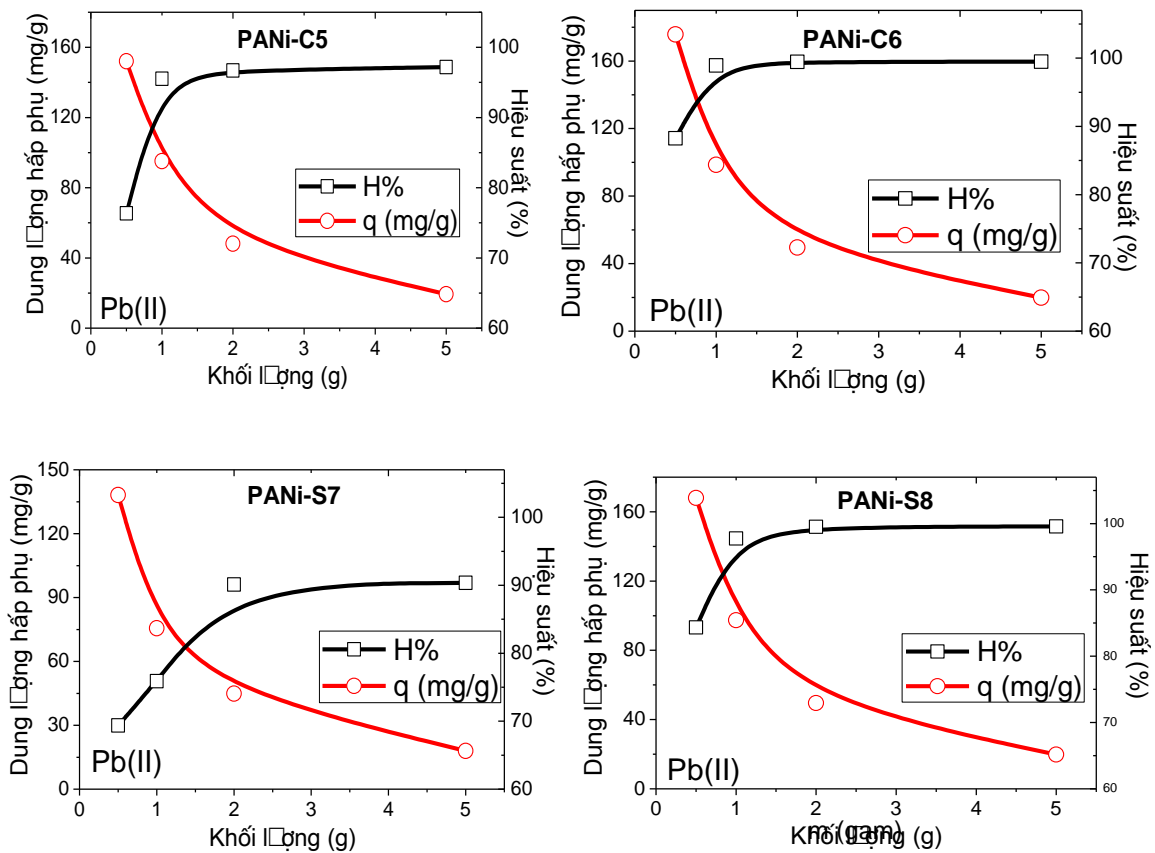


Hình 3.41. Ảnh hưởng của khối lượng vật liệu tới khả năng hấp phụ Cr(VI)

Hiệu suất hấp phụ Cr(VI) của 04 mẫu vật liệu gốc PANi tăng khi tăng khối lượng vật liệu hấp phụ từ 0,5 g ÷ 2 g. Khi tiếp tục tăng khối lượng vật liệu từ 2 g ÷ 5 g ta thấy hiệu suất hấp phụ không tăng lên nhiều, điều này cho thấy quá trình hấp phụ đã đạt đến trạng thái cân bằng và khi tiếp tục tăng khối lượng của vật liệu hấp phụ lên thì hiệu suất của quá trình hấp phụ sẽ không tăng lên nhiều. Cùng với quá trình tăng lên của hiệu suất hấp phụ, ta thấy dung lượng hấp phụ sẽ tỉ lệ nghịch với hiệu suất hấp phụ của các vật liệu gốc PANi kết hợp với chế phẩm thực vật bã chè hoặc bột cành lá cây sim. Từ hình vẽ 3.40 cho thấy khối lượng vật liệu vật dao động trong khoảng $m = 1 \div 2$ g là lựa chọn tối ưu để thực hiện quá trình hấp phụ Cr(VI) sử dụng các vật liệu PANi kết hợp chế phẩm tại điều kiện tương tự như điều kiện thí nghiệm.

b) Đối với ion kim loại Pb(II)

Thí nghiệm nghiên cứu đánh giá mô hình động học hấp phụ được thực hiện tại nồng độ ban đầu là $C_0=998$ mg/l. Để tiến hành thí nghiệm, cân lần lượt 0,5 g; 1 g; 2 g; 5 g vật liệu gốc PANi tổng hợp được và tiến hành hấp phụ với dung dịch chứa ion kim loại nặng Pb(II) có thể tích $V_0 = 100$ ml. Thí nghiệm được thực hiện ở điều kiện nhiệt độ phòng $t=25^{\circ}\text{C}$, môi trường trung tính. Sau khoảng thời gian là $t=120$ phút tiến hành lọc lấy 10ml mẫu dung dịch để phân tích nồng độ còn lại. Kết quả được biểu diễn theo Hình 3.42 dưới đây:



Hình 3.42. Ảnh hưởng của khối lượng vật liệu tới khả năng hấp phụ Pb(II)

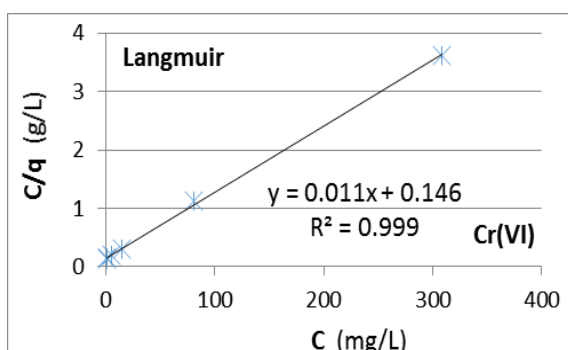
Tương tự như đối với Cr(VI), hiệu suất hấp phụ Pb(II) của 04 mẫu vật liệu gốc PANi tăng khi tăng khối lượng vật liệu hấp phụ từ 0,5 g ÷ 2 g. Khi tiếp tục tăng khối lượng vật liệu từ 2 g ÷ 5 g ta thấy hiệu suất hấp phụ không tăng lên nhiều, điều này cho thấy quá trình hấp phụ đã đạt đến trạng thái cân bằng và khi tiếp tục tăng khối lượng của vật liệu hấp phụ lên thì hiệu suất của quá trình hấp phụ sẽ không tăng lên nhiều. Cùng với quá trình tăng lên của hiệu suất hấp phụ, ta thấy dung lượng hấp phụ sẽ tỉ lệ nghịch với hiệu suất hấp phụ của các vật liệu gốc PANi kết hợp với chế phẩm thực vật bã chè hoặc bột cành lá cây sim. Tương tự như trên, từ hình vẽ 3.42 cho thấy khối lượng vật liệu vật dao động trong khoảng $m = 1 \div 2$ g là lựa chọn tối ưu để thực hiện quá trình hấp phụ Pb(II) sử dụng các vật liệu PANi kết hợp chế phẩm tại điều kiện tương tự như điều kiện thí nghiệm.

3.4. Nghiên cứu mô hình hấp phụ đẳng nhiệt của vật liệu lựa chọn

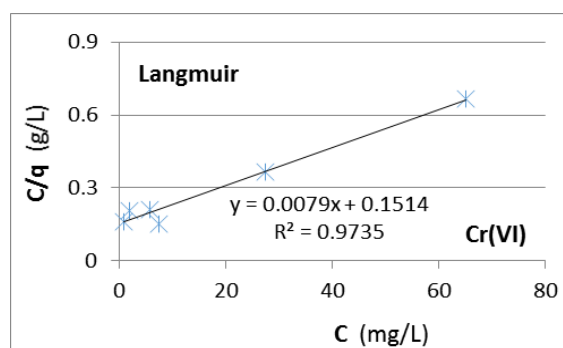
3.4.1. Mô hình đẳng nhiệt Langmuir

a) Đối với Cr(VI)

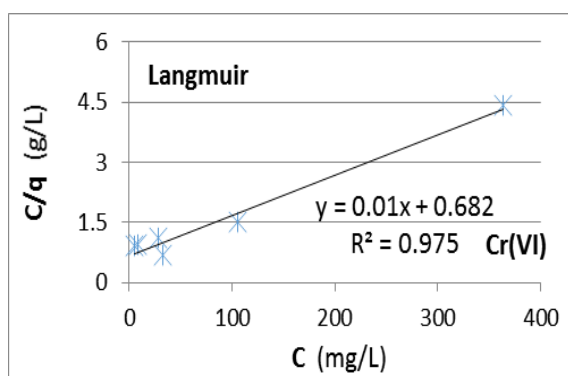
Thí nghiệm được tiến hành ở điều kiện nhiệt độ phòng $t=25^{\circ}\text{C}$, môi trường trung tính và mốc thời gian $t=240$ phút. Để tiến hành thí nghiệm, sử dụng 2 gam vật liệu cần nghiên cứu và 100 ml dung dịch Cr(VI) tại các nồng độ $C_0 \approx 100 \text{ mg/l} \div 2000 \text{ mg/l}$. Kết quả biểu diễn theo mô hình đẳng nhiệt Langmuir được thể hiện tại các bảng biểu và hình vẽ dưới đây:



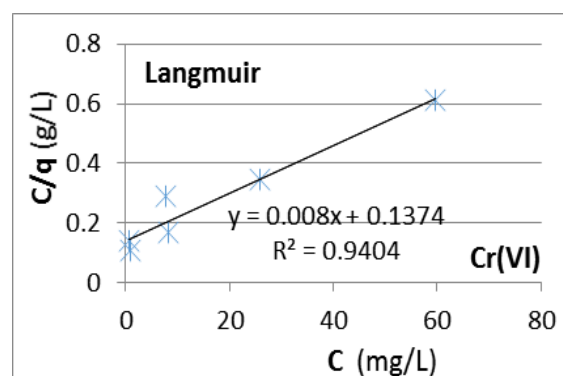
Hình 3. 43. Mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir của PANi-C5/Cr(VI)



Hình 3. 44. Mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir của PANi-C6/Cr(VI)



Hình 3. 45. Mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir của PANi-S7/Cr(VI)



Hình 3. 46. Mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir của PANi-S8/Cr(VI)

Trong các hình từ 3.43 ÷ 3.46 là đồ thị biểu diễn mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir của vật liệu hấp phụ đối với Cr(VI). Các thông số liên quan đến mô hình Langmuir được trình bày tại bảng 3.12.

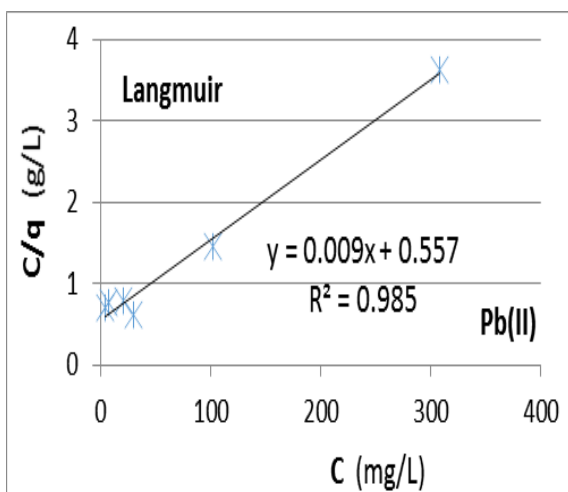
Bảng 3.12. Các giá trị thông số mô hình hấp phụ Langmuir đối với Cr(VI)

Vật liệu	Phương trình dạng tuyến tính	R ²	q _{max} (mg/g)	K _L (l/mg)	R _L
PANi-C5	$y = 0,011x + 0,146$	0,999	90,91	0,075	0,006 ÷ 0,1035
PANi-C6	$y = 0,0079x + 0,1514$	0,9735	126,58	0,052	0,0094 ÷ 0,1428
PANi-S7	$y = 0,01x + 0,682$	0,975	100,0	0,015	0,0322 ÷ 0,3728
PANi-S8	$y = 0,008x + 0,1374$	0,9404	125,0	0,058	0,0085 ÷ 0,1299

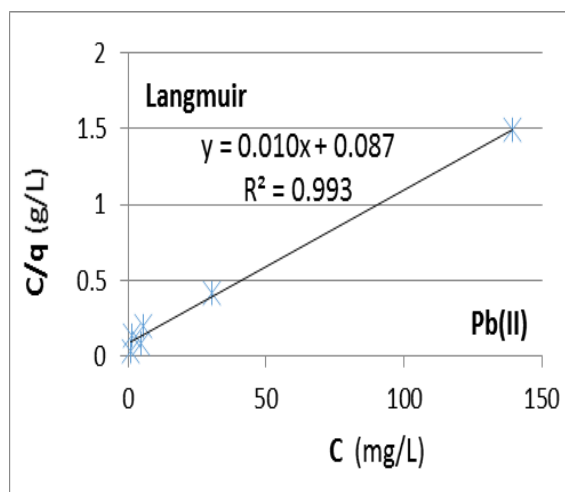
Dựa vào các giá trị thông số của mô hình đẳng nhiệt Langmuir tại bảng 3.11 ta thấy các phương trình dạng tuyến tính với hằng số xác định cao đạt từ 0,9404 ÷ 0,999, giá trị dung lượng hấp phụ cực đại $q_{max} = 90,91 \div 126,58$ mg/g, hằng số cân bằng Langmuir $K_L = 0,015 \div 0,075$ L/mg và các giá trị tham số cân bằng $R_L = 0,006 \div 0,3727$. Các giá trị này đều nằm trong khoảng thuận lợi và phù hợp cho mô hình đẳng nhiệt Langmuir $0 < R_L < 1$ [111].

b) Đối với ion kim loại Pb(II)

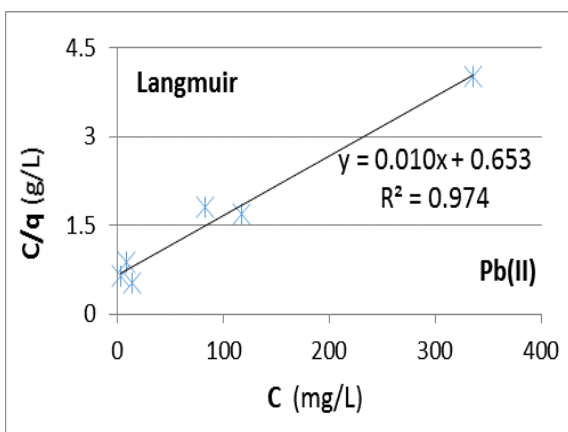
Thí nghiệm được tiến hành ở điều kiện nhiệt độ phòng $t=25^{\circ}\text{C}$, môi trường trung tính và mốc thời gian $t=240$ phút. Để tiến hành thí nghiệm, sử dụng 2 gam vật liệu cần nghiên cứu và 100 ml dung dịch ion kim loại Pb(II) tại các nồng độ $C_0 \approx 100$ mg/l ÷ 2000 mg/l. Sau các khoảng thời gian như trên trích lấy 10 ml dịch lọc đem phân tích nồng độ còn lại của ion kim loại Pb(II). Kết quả biểu diễn theo mô hình đẳng nhiệt Langmuir được thể hiện tại các bảng biểu và hình vẽ dưới đây:



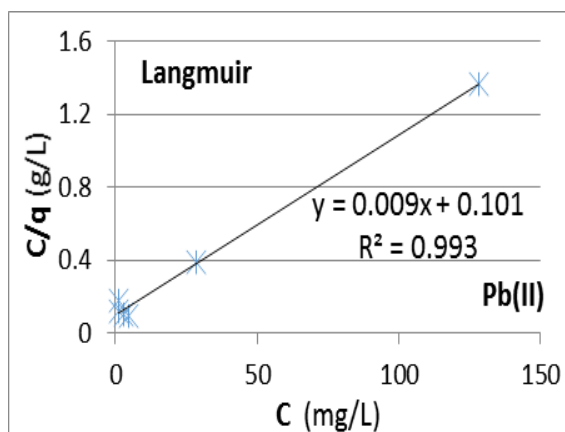
Hình 3. 47. Mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir của PANi-C5/Pb(II)



Hình 3. 48. Mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir của PANi-C6/Pb(II)



Hình 3.49. Mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir của PANi-S7/ Pb(II)



Hình 3. 50. Mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir của PANi-S8/ Pb(II)

Từ các hình 3.47÷ 3.50 thể hiện các đồ thị biểu diễn mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir của vật liệu hấp phụ đối với Pb(II). Các thông số liên quan tới mô hình được trình bày trong Bảng 3.13.

Bảng 3.13. Các giá trị thông số mô hình hấp phụ Langmuir đối với Pb(II)

Vật liệu	Phương trình dạng tuyến tính	R ²	q _{max} (mg/g)	K _L (L/mg)	R _L
PANi-C5	y = 0,009x + 0,557	0,985	111,11	0,016	0,0298÷0,349

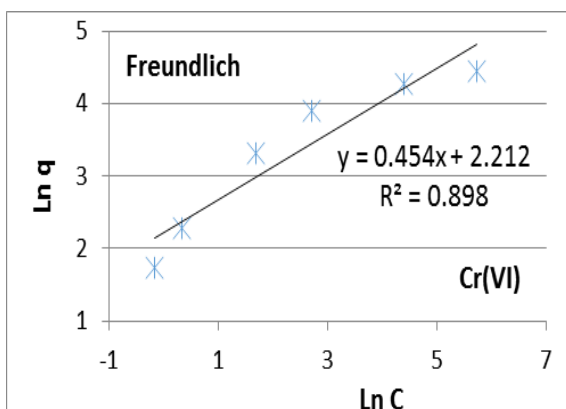
PANi-C6	$y = 0,010x + 0,087$	0,993	100,0	0,115	$0,0043 \div 0,0703$
PANi-S7	$y = 0,010x + 0,653$	0,974	100,0	0,015	$0,0314 \div 0,362$
PANi-S8	$y = 0,009x + 0,101$	0,993	111,11	0,089	$0,0055 \div 0,0889$

Tương tự như đối với Cr(VI), quá trình hấp phụ Pb(II) bằng 4 loại vật liệu gốc PANi kết hợp với chế phẩm bã chè mịn hoặc cành lá cây sim đã được hoạt hóa đều tuân theo mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir. Các phương trình dạng tuyến tính với hệ số xác định R^2 khá cao đạt từ $0,974 \div 0,993$. Từ các dữ liệu của phương trình tuyến tính, xác định được các giá trị thông số của mô hình đẳng nhiệt Langmuir như dung lượng hấp phụ cực đại $q_{\max} = 100,0 \div 111,11$ mg/g, hằng số cân bằng Langmuir $K_L = 0,016 \div 0,115$ L/mg, giá trị tham số cân bằng $R_L = 0,0043 \div 0,362$ đều nằm trong khoảng thuận lợi và phù hợp cho mô hình đẳng nhiệt Langmuir, $0 < R_L < 1$ [111].

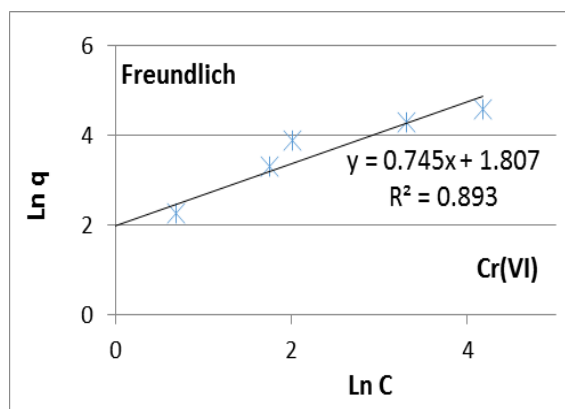
Điều này chứng tỏ quá trình hấp phụ Cr(VI) và Pb(II) của các vật liệu gốc PANi nghiên cứu ở đây phù hợp và tuân theo mô hình đẳng nhiệt Langmuir, các ion kim loại được hấp phụ bởi các tâm hoạt tính trên bề mặt của vật liệu kết hợp gốc PANi và quá trình này là hấp phụ đơn lớp.

3.4.2. Mô hình đẳng nhiệt Freundlich

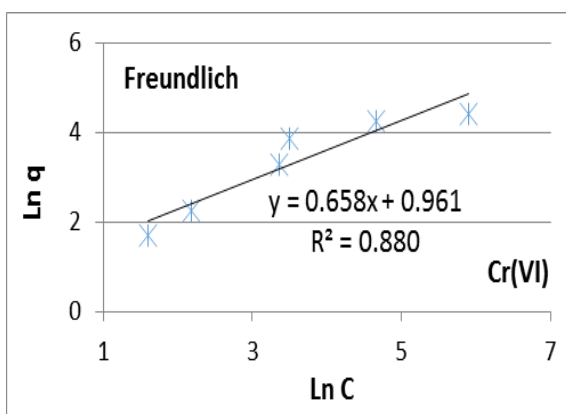
Tương tự như đối với mô hình đẳng nhiệt Langmuir, thí nghiệm được tiến hành ở điều kiện nhiệt độ phòng $t=25^{\circ}\text{C}$, môi trường trung tính tại khoảng thời gian $t=240$ phút. Để tiến hành thí nghiệm, sử dụng 2 gam vật liệu cần nghiên cứu và 100 ml dung dịch Cr(VI) hoặc Pb(II) tại các nồng độ $C_0 \approx 100$ mg/l \div 2000 mg/l. Sau các khoảng thời gian như trên trích lấy 10 ml dịch lọc đem phân tích nồng độ còn lại của các anion và ion kim loại. Kết quả biểu diễn theo mô hình đẳng nhiệt Freundlich được thể hiện tại các bảng biểu và hình vẽ dưới đây:



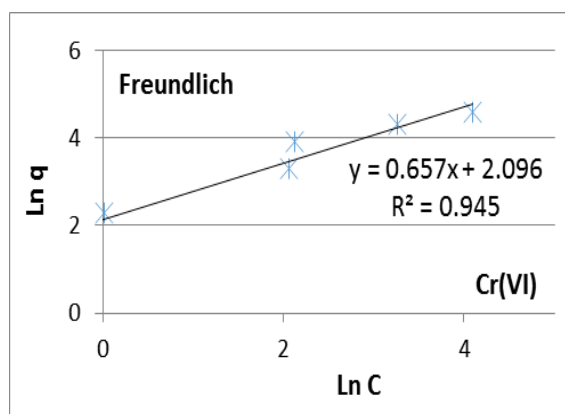
Hình 3. 51. Mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Freundlich của PANi-C5/Cr(VI)



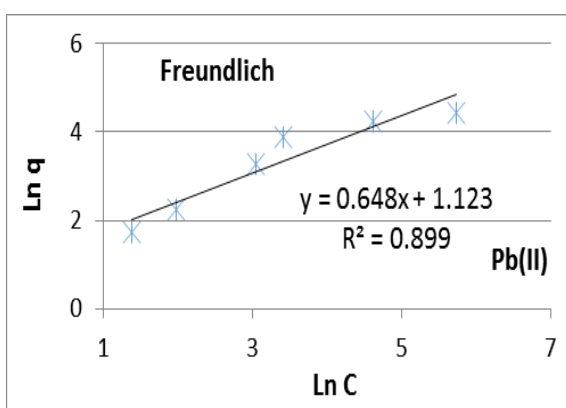
Hình 3. 52. Mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Freundlich của PANi-C6/Cr(VI)



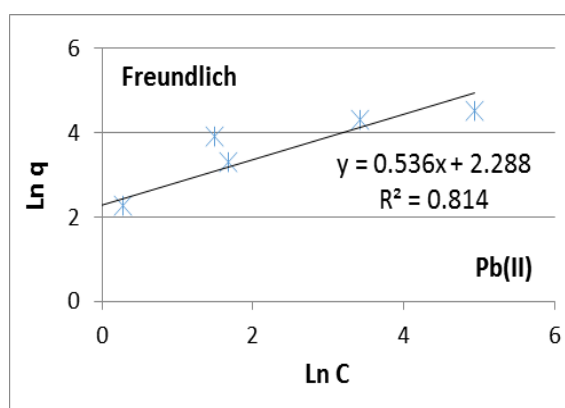
Hình 3.53. Mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Freundlich của PANi-S7/Cr(VI)



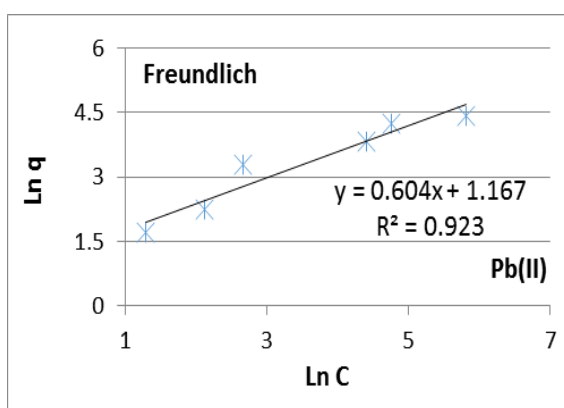
Hình 3.54. Mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Freundlich của PANi-S8/Cr(VI)



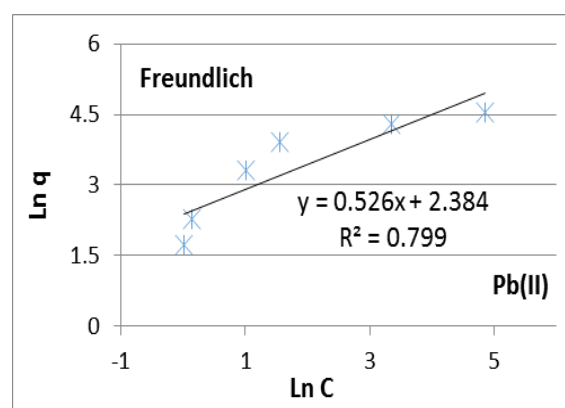
Hình 3. 55. Mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Freundlich của PANi-C5/Pb(II)



Hình 3.56. Mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Freundlich của PANi-C6/Pb(II)



Hình 3. 57. Mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Freundlich của PANi-S7/Pb(II)



Hình 3. 58. Mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Freundlich của PANi-S8/Pb(II)

Các Hình từ 3.51 ÷ hình 3.58 là các đồ thị biểu diễn mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Freundlich dưới dạng:

$$\ln q = \ln K_F + 1/n \cdot \ln C$$

Từ đó, xác định được các thông số liên quan đến mô hình đẳng nhiệt Freundlich và kết quả được thể hiện tại bảng 3.14 dưới đây.

Bảng 3.14. Các giá trị thông số mô hình hấp phụ Freundlich

Vật liệu	Phương trình dạng tuyến tính	R ²	n	K _F
Cr(VI)				
PANi-C5	y = 0,454x + 2,212	0,898	2,2026	9,1339
PANi-C6	y = 0,745x + 1,807	0,893	1,3422	6,0921
PANi-S7	y = 0,658x + 0,961	0,880	1,5197	2,6143
PANi-S8	y = 0,657x + 2,096	0,945	1,5221	8,1335
Pb(II)				
PANi-C5	y = 0,648x + 1,123	0,899	1,5432	3,0741
PANi-C6	y = 0,536x + 2,288	0,814	1,8657	9,8552
PANi-S7	y = 0,604x + 1,167	0,923	1,6556	3,2123
PANi-S8	y = 0,526x + 2,384	0,799	1,9011	10,8482

Từ các giá trị thông số thu được tại bảng 3.13 ta có thể kết luận rằng: mặc dù các giá trị các hệ số n nằm trong khoảng $1 < n < 10$ đây là khoảng thuận lợi cho mô hình đẳng nhiệt Freundlich [112, 113]. Nhưng do các hệ số xác định tuyến tính R^2 nằm trong khoảng từ $0,799 \leq R^2 \leq 0,945$ là không cao, hầu hết các giá trị $R^2 < 0,9$. Các thông số K_F đặc trưng cho khả năng hấp phụ của hệ lại có giá trị nhỏ $2,6143 \leq K_F \leq 10,8482$ (mg/g) nên quá trình hấp phụ Cr(VI) và Pb(II) của các vật liệu gốc PANi nghiên cứu ở đây không phù hợp với mô hình đẳng nhiệt Freundlich.

3.5. Nghiên cứu ứng dụng xử lý Pb(II), Cr(VI) trong nước thải

Qua các nghiên cứu chọn ra 02 vật liệu gốc PANi (PANi-C6, PANi-S8) để ứng dụng xử lý ô nhiễm Pb(II), Cr(VI) trong nước thải phát sinh từ các làng nghề làm ắc quy chì hoặc phân xưởng mạ. Các kết quả ở trên cho thấy, hiệu quả hấp phụ Cr(VI), Pb(II) của 02 mẫu vật liệu PANi-C6 và PANi-S8 gần như tương đương với PANi nhưng lượng PANi trong các mẫu vật liệu giảm một nửa. Do vậy, các chế phẩm thực vật là bã chè mịn và bột cành lá cây sim sau khi hoạt hóa H_3PO_4 này đóng vai trò là chất mang xanh đem lại những hiệu quả về kinh tế nhất định, khi thêm chế phẩm thực vật vào trong quá trình tổng hợp giúp giảm lượng hóa chất bằng cách thêm vào các nguyên liệu thô phổ biến, rẻ tiền như bã chè mịn, bột cành lá cây sim (các chế phẩm xanh tự nhiên có sẵn) thay cho một lượng PANi tương tự mà không làm ảnh hưởng nhiều đến dung lượng hấp phụ hay hiệu suất xử lý.

3.5.1. Nghiên cứu ứng dụng vật liệu gốc PANi lựa chọn xử lý nước thải

Công ty 19/5 thuộc Bộ Công an là đơn vị chuyên sản xuất sản xuất cành tùng, cúc áo, sao gắn quân hàm, đầu khóa dây lưng, số hiệu Công an nhân dân, hình tượng trưng, kỷ niệm chương, biển để bàn có công đoạn sử dụng H_2CrO_4 để làm bóng bề mặt và mạ Crom. Nước thải mạ của công ty phát sinh nhiều nhất vào khoảng $50m^3/ngày$.đêm từ hoạt động tráng rửa sản phẩm và hoạt động thay

dung dịch mạ (thùng chứa NaOH dung tích 200 lit thay 01 lần/ tháng, thùng chứa axit dung tích 100lít thay 01 lần/ tháng, thùng chứa axit Cromic dung tích 5 lit thay hàng ngày, thùng chứa dung dịch mạ đồng dung tích 160 lit thay 6 tháng/lần, thùng chứa dung dịch mạ Niken dung tích 900 lit thay 18 tháng/lần, thùng chứa dung dịch mạ Crom dung tích 100 lit thay 1 tháng/lần). Để nghiên cứu ứng dụng 02 vật liệu gốc PANi (PANi-C6, PANi-S8) xử lý ô nhiễm Cr(VI) trong nước thải mạ, chúng tôi đã tiến hành sử dụng các vật liệu được lựa chọn này hấp phụ Cr(VI) trong nước thải phát sinh từ phân xưởng mạ của Công ty trong phòng thí nghiệm. Thí nghiệm được tiến hành như sau:

- Đối với PANi-C6: Thí nghiệm được tiến hành ở điều kiện nhiệt độ phòng, môi trường được điều chỉnh từ môi trường axit về môi trường trung tính $pH \approx 7$. Các mẫu nước thải mạ của Công ty được lấy tại ngăn thứ nhất của bể lắng (NT1), nước thải lấy tại ngăn thứ 2 của bể lắng (NT2), nước thải lấy tại ngăn thứ 3 của bể lắng (NT3) theo đúng quy trình sau đó gửi phân tích bằng phương pháp AAS để xác định nồng độ Cr(VI) ban đầu trước khi tiến hành thí nghiệm nghiên cứu khả năng hấp phụ Cr(VI) của vật liệu PANi-C6. Để tiến hành thí nghiệm, sử dụng 100 gam vật liệu gốc PANi kết hợp chế phẩm bã chè mịn hoạt hóa trong dung dịch H_3PO_4 (PANi-C6) xử lý 5 lít nước thải mạ lấy tại các ngăn của bể chứa. Sau khoảng thời gian 240 phút lọc lấy 10 ml dịch lọc đem phân tích nồng độ còn lại của Cr(VI), xác định khả năng xử lý ô nhiễm của vật liệu lựa chọn.

- Đối với PANi-S8: Tương tự như với mẫu vật liệu PANi-C6 ở trên, thí nghiệm được tiến hành ở điều kiện nhiệt độ phòng, môi trường được điều chỉnh từ môi trường axit về môi trường trung tính $pH \approx 7$. Các mẫu nước thải mạ của Công ty được lấy tại các ngăn NT1, NT2, NT3 theo đúng quy trình sau đó gửi phân tích bằng phương pháp AAS để xác định nồng độ Cr(VI) ban đầu trước khi tiến hành thí nghiệm nghiên cứu khả năng hấp phụ Cr(VI) của vật liệu PANi-S8. Để tiến hành thí nghiệm, sử dụng 100 gam vật liệu gốc PANi kết hợp chế phẩm bột sim hoạt hóa trong dung dịch H_3PO_4 (PANi-S8) xử lý 5 lít nước thải mạ lấy tại. trước

khi tiến hành thí nghiệm nghiên cứu khả năng Sau khoảng thời gian 240 phút lọc lấy 10 ml dịch lọc đem phân tích nồng độ còn lại của Cr(VI), xác định khả năng xử lý ô nhiễm của vật liệu lựa chọn.

Kết quả nghiên cứu khả năng hấp phụ Cr(VI) được thể hiện tại bảng 3.15

Bảng 3.15. Kết quả phân tích nồng độ Cr(VI) trước và sau hấp phụ

STT	Tên chỉ tiêu	Đơn vị	NT1	NT2	NT3
1	pH	-	3,40	3,36	3,45
2	Cr(VI)	mg/l	81,8	78,5	73,2
3	Cr(VI)/PANi-C6	mg/l	2,35	2,29	2,28
4	Cr(VI)/PANi-S8	mg/l	4,68	4,55	4,55

Như vậy, nếu sử dụng hai loại vật liệu hấp phụ lựa chọn khả năng có thể xử lý ô nhiễm Cr(VI) của nước thải mạ phát sinh bởi Công ty 19/5 là rất cao. 100g vật liệu hấp phụ trong khoảng thời gian 02 giờ có thể xử lý 5l nước thải gần đạt ngưỡng giới hạn cho phép theo mức B của Quy chuẩn Việt Nam QCVN 40:2011/BTNMT - Quy chuẩn kỹ thuật quốc gia về nước thải công nghiệp. Đây là một tín hiệu rất khả quan do thực tế công ty vẫn đang xử lý nước thải có nồng độ Cr(VI) vượt ngưỡng cho phép bằng cách khử Cr(VI) về Cr(III) bằng FeSO₄, NaHSO₃, Na₂SO₃ tại môi trường axit mạnh pH=2-3 và qua một hệ thống lắng, lọc có kích thước tương đối lớn sử dụng kiềm NaOH, Ca(OH)₂ để kết tủa ion kim loại nặng Cr(III). Quá trình này rất mất thời gian, khó thực hiện, cần kiểm soát nghiêm ngặt các điều kiện phản ứng khi vận hành hệ thống xử lý, hệ thống công kênh cần diện tích đất để xây dựng hệ thống lớn, phát sinh lượng lớn bùn thải chứa ion kim loại cần xử lý và thu gom bằng cách ép bã, thuê đơn vị thu gom xử lý nên trong trường hợp nghiên cứu được phương án mới phần nào có thể giúp khắc phục được các nhược điểm nêu ra.

Bảng 3.16. Quy chuẩn kỹ thuật quốc gia về nước thải công nghiệp [114]

TT	Thông số	Đơn vị	Giá trị C	
			A	B
1	Asen	mg/l	0,05	0,1
2	Chì	mg/l	0,1	0,5
3	Crom (VI)	mg/l	0,05	0,1
5	Đồng	mg/l	2	2

3.5.2. Đề xuất giải pháp ứng dụng các vật liệu lựa chọn xử lý Cr(VI), Pb(II)

Trong khuôn khổ một luận án Tiến sĩ vẫn còn có những hạn chế nhất định để thực hiện đủ các điều kiện khảo sát nhằm tự tin khẳng định về tính ứng dụng thực tế của vật liệu lựa chọn. Do vậy chúng tôi chỉ xin được đề xuất một số giải pháp nghiên cứu ứng dụng chuyên sâu hơn nữa nhằm đánh giá một cách chắc chắn về tính khả thi và các điều kiện ứng dụng thực tế của vật liệu lựa chọn:

- Nghiên cứu khả năng hấp phụ động đối với Cr(VI), Pb(II) quy mô phòng thí nghiệm. Tính toán động học, khảo sát các điều kiện ảnh hưởng và đưa ra điều kiện hấp phụ tối ưu đối với PANi-C6, PANi-S8.

- Nghiên cứu khả năng hấp phụ Cr(VI), Pb(II) trong các mẫu nước thải thực tế. Tính toán động học, khảo sát các điều kiện ảnh hưởng và đưa ra điều kiện hấp phụ tối ưu đối với PANi-C6, PANi-S8.

- Nghiên cứu khả năng giải hấp phụ của vật liệu dựa vào môi trường pH do khả năng hấp phụ của PANi phụ thuộc nhiều vào pH của dung dịch, do vậy nếu thay đổi pH của dung dịch đến một giá trị nhất định sẽ thay đổi cấu trúc của PANi và có khả năng sẽ xảy ra quá trình giải hấp phụ. Nghiên cứu và thử nghiệm các phương án giải hấp phụ khác (nếu có). Từ các nghiên cứu đưa ra các phương án giải hấp phụ chúng ta có thể đưa ra được phương pháp hoàn nguyên vật liệu sau khi hấp phụ bão hòa để trả lại bề mặt hấp phụ cho vật liệu đồng thời thu riêng kim loại nặng. Đồng thời nghiên cứu khả năng xử lý vật liệu sau khi đã

bão hòa bề mặt để không bị ô nhiễm môi trường thứ cấp như phương pháp tách, loại rửa giải thu hồi kim loại, phương pháp đốt bằng lò đốt rác thải đối với bã vật liệu v.v...

- Nghiên cứu tính hấp phụ chọn lọc đối với Cr(VI) và Pb(II) trong hỗn hợp nhiều ion kim loại. Trong trường hợp tính hấp phụ chọn lọc được nhận biết có thể sử dụng vật liệu để thu hồi Cr(VI) hoặc Pb(II) trong nước thải mạ với ý nghĩa kinh tế khá lớn.

- Thiết kế mô hình thiết bị ở từng loại công suất khác nhau, tính toán các điều kiện kỹ thuật nhằm xử lý Cr(VI), Pb(II) trong môi trường nước thải bằng 02 loại vật liệu lựa chọn PANi-C6, PANi-S8. Đưa ra những căn cứ thiết kế kỹ thuật và ước tính giá thành của sản phẩm để triển khai dạng pilot, dạng công nghệ hợp khối ứng dụng xử lý nước thải bị ô nhiễm Cr(VI), Pb(II) tại các khu ô nhiễm Pb(II), các khu công nghiệp có nhiều phân xưởng mạ. Việc đưa ra triển khai dưới dạng pilot và công nghệ hợp khối có thể ứng dụng thực tế là hoàn toàn khả thi nếu được nghiên cứu chuyên sâu hơn nữa.

KẾT LUẬN

Qua quá trình thực hiện luận án, chúng tôi đã tiến hành nghiên cứu và thu được các kết quả như sau:

1. Đã thu thập, xử lý và ứng dụng trong nghiên cứu này các mẫu chế phẩm thực vật bã chè và cành lá cây sim. Riêng đối với cành lá cây sim sau khi thu hái mẫu, một phần được ngâm chiết bằng nước cất và cồn 96⁰C để thu được dịch chiết nước, dịch chiết cồn cành lá cây sim (S1, S2).

2. Đã chế tạo, biến tính các chế phẩm thực vật bã chè, cành lá cây sim bằng cách nghiền mịn và hoạt hóa với KOH, H₃PO₄. Sau khi biến tính, các chế phẩm thực vật này đã đạt dung lượng hấp phụ đối với As(V), Cr(VI), Cu(II), Pb(II) cao hơn đáng kể so với khi chưa biến tính. Kết quả này phù hợp với các giả thiết đề ra khi nghiên cứu đặc trưng cấu trúc bằng phương pháp phân tích hình thái bề mặt SEM và đánh giá diện tích bề mặt riêng BET.

3. Đã tổng hợp 14 vật liệu gốc PANi kết hợp chế phẩm thực vật bã chè, cành lá cây sim bao gồm: 6 mẫu vật liệu PANi-bã chè (PANi-C1÷PANi-C6), 8 mẫu vật liệu PANi-cành lá cây sim (PAN-S1÷PANi-S8). Phân tích đặc trưng cấu trúc của một số vật liệu được chọn bằng các phương pháp phổ IR, SEM, TEM, BET, từ đó kết luận chế phẩm thực vật có khả năng đã đóng vai trò là chất mang trong vật liệu kết hợp gốc PANi. Trong quá trình tổng hợp, polyme PANi sẽ phủ lên phía bên ngoài bề mặt bã chè, bã/bột cành lá cây sim, sản phẩm tạo thành có bề mặt khá đồng nhất, có dạng sợi, chứa các lỗ xốp đồng đều và chồng xếp lên nhau với kích thước khoảng 50 ÷ 200 nm. Kích thước lỗ mao quản của các vật liệu kết hợp dao động từ 27,68 ÷ 39,93 nm, thuộc nhóm vật liệu mao quản trung bình (mesopore).

4. Đã khảo sát, đánh giá khả năng hấp phụ của các chế phẩm thực vật (S3÷S8, C1÷C6) và 14 mẫu vật liệu gốc PANi kết hợp chế phẩm thực vật bã chè, cành lá cây sim đối với As(V), Cr(VI), Cu(II), Pb(II) theo thời gian. Dựa trên các

kết quả thu được, 04 mẫu vật liệu PANi-C5, PANi-C6, PANi-S7, PANi-S8 có khả năng hấp phụ cao nhất đối Cr(VI), Pb(II) được lựa chọn để nghiên cứu. Ảnh hưởng của một số yếu tố như nồng độ ban đầu, khối lượng vật liệu hấp phụ, môi trường pH đến hiệu suất hấp phụ của 04 mẫu vật liệu lựa chọn đã được khảo sát. Kết quả cho thấy hiệu suất hấp phụ của 04 mẫu vật liệu lựa chọn đối với Cr(VI), Pb(II) dao động từ 90÷99%. Để hấp phụ hiệu quả dung dịch Cr(VI), Pb(II) có nồng độ khoảng 1000mg/l thì lượng vật liệu sử dụng tối ưu cho 100ml nước ô nhiễm là khoảng $m = 1 \div 2$ g vật liệu, môi trường pH thuận lợi là môi trường trung tính và axit yếu $pH = 5,5 \div 7,5$.

5. Đã nghiên cứu mô hình hấp phụ đẳng nhiệt đối với Cr(VI), Pb(II) của 04 mẫu vật liệu lựa chọn. Kết quả cho thấy quá trình hấp phụ Cr(VI), Pb(II) của các vật liệu phù hợp với mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir hơn mô hình Freundlich. Có thể cho rằng, Cr(VI) và Pb(II) được hấp phụ bởi các tâm hoạt tính trên bề mặt của vật liệu kết hợp gốc PANi và quá trình này là hấp phụ đơn lớp.

6. Trên cơ sở các kết quả nghiên cứu, 02 mẫu vật liệu PANi-C6 PANi-S8 đã được sử dụng để tiến hành các thí nghiệm khảo sát một cách sơ bộ nhất về khả năng hấp phụ Cr(VI) trong nước thải mạ của Công ty 19/5. Kết quả thí nghiệm ban đầu cho thấy 02 mẫu vật liệu này cho kết quả khá khả quan và kết quả nghiên cứu của luận án chính là một tiền đề và định hướng tốt nhằm đưa ra các mô hình pilot hay công nghệ xử lý hoàn thiện hơn nữa để xử lý nước thải mạ ô nhiễm Cr(VI), Pb(II) bằng 02 mẫu vật liệu PANi-C6 PANi-S8 này.

DANH MỤC CÁC CÔNG TRÌNH KHOA HỌC ĐÃ CÔNG BỐ

1. **Tran Thi Ha**, Vo An Quan, Nguyen Quang Hop, Tran Minh Thuy, Nguyen Thi Ngoc, Le Xuan Que (2018). *Studying on the adsorption of chromium(VI) on polyaniline modified with activated tea residue*, Journal of Chemistry, Vol 56 (5), p. 559-563, DOI: 10.1002/vjch.201800047
2. **Tran Thi Ha**, Vo An Quan, Nguyen Quang Hop, Le Xuan Que (2017). *Studying of adsorption model of chromium (VI) on polyaniline modified with activated rose myrtle powder and tea residue*, *Proceedings The 6th Asian Symposium on Advanced Materials*, p.321-325.
3. **Trần Thị Hà**, Vũ Minh Tân, Đỗ Thị Việt Hương, Lê Xuân Quế (2017). *Nghiên cứu động học và cơ chế hấp thu Cr(VI) trong môi trường nước của vật liệu Polyanilin tổng hợp với dịch chiết nước và bã chiết sim*, Tạp chí Phân tích Hóa, Lý và Sinh học, T-22 (2), p.53-58.
4. **Trần Thị Hà**, Nguyễn Quang Hợp, Hoàng Văn Hoan, Lê Xuân Quế (2016). *Nghiên cứu tổng hợp vật liệu gốc polyanilin với dịch và bã chiết cây sim*, *Tạp chí Hóa học*, T. 54(6e1), p.99-103.
5. **Trần Thị Hà**, Nguyễn Quang Hợp, Hoàng Văn Hoan, Lê Xuân Quế (2016). *Đánh giá khả năng hấp thu Cu(II), Pb(II), Cr(VI) trong môi trường nước của vật liệu Polyanilin biến tính với dịch và bã chiết cây Sim*, Tạp chí Khoa học ĐHQGHN: Khoa học Tự nhiên và Công nghệ, Tập 32, Số 4, p.1-6.

NHỮNG ĐÓNG GÓP MỚI CỦA LUẬN ÁN

1. Nghiên cứu biến tính chế phẩm thực vật bã chè, cành lá cây sim bằng cách nghiền mịn và hoạt hóa trong dung dịch KOH, H₃PO₄. Kết quả cho thấy, các chế phẩm thực vật này cho dung lượng hấp phụ đối với Cr(VI) và Pb(II) cao hơn đáng kể so với chưa biến tính.

2. Đã tổng hợp 14 vật liệu gốc PANi kết hợp chế phẩm thực vật bã chè, cành lá cây sim bao gồm: 6 mẫu vật liệu PANi-bã chè (PANi-C1÷PANi-C6), 8 mẫu vật liệu PANi-cành lá cây sim (PAN-S1÷PANi-S8). Đã phân tích cấu trúc, tính chất của một số vật liệu lựa chọn bằng các phương pháp phổ IR, SEM, TEM, BET.

3. Đã tiến hành nghiên cứu, khảo sát và đánh giá khả năng hấp phụ của các vật liệu gốc PANi kết hợp chế phẩm thực vật bã chè, cành lá cây sim đối với As(V), Cr(VI), Cu(II), Pb(II) theo thời gian. Các mẫu vật liệu có dung lượng hấp phụ cao đối với Cr(VI) và Pb(II) ở điều kiện nhiệt độ phòng $t=25^{\circ}\text{C}$, môi trường trung tính gồm PANi-C5, PANi-C6, PANi-S7, PANi-S8.

4. Khảo sát ảnh hưởng của một số yếu tố như nồng độ ban đầu, khối lượng vật liệu hấp phụ, môi trường pH đến hiệu suất hấp phụ của 04 vật liệu lựa chọn đối với Cr(VI), Pb(II) đồng thời nghiên cứu mô hình hấp phụ đẳng nhiệt. Đưa ra kết luận quá trình hấp phụ phù hợp và tuân theo mô hình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir.

5. Lựa chọn, nghiên cứu và đưa ra giải pháp ứng dụng đối với 02 vật liệu gốc PANi kết hợp chế phẩm thực vật bã chè, cành lá cây sim (PANi-S8, PANi-C6) để xử lý Cr(VI), Pb(II).

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- 1 Đỗ Trà Hương, Đặng Văn Thành (2015), Hấp phụ Cr(VI) động trên cột trong môi trường nước bằng vật liệu hấp phụ bã chè biến tính KOH, *Tạp chí phân tích Hóa, Lý và Sinh học*, **20** (4), tr. 74 – 82.
- 2 Lê Minh Thu (2014), Nghiên cứu hấp phụ Cr(VI), Ni(II) bằng vật liệu bã chè mang oxit nano Fe₃O₄ và thăm dò xử lý môi trường, *Luận văn thạc sỹ Khoa học vật chất*, Đại học Thái Nguyên.
- 3 Mai Quang Khuê (2015), Nghiên cứu hấp phụ Cr(VI) của vật liệu chế tạo từ bã chè và ứng dụng xử lý nước thải mạ điện, *Luận văn Thạc sỹ Khoa học vật chất*, Đại học Thái Nguyên.
- 4 Djati Utomo H, Hunter KA (2006), Adsorption of divalent copper, zinc, cadmium and lead ions from aqueous solution by waste tea and coffee adsorbents, *Environ technol.*, **27**(1), pp.25-32.
- 5 N. Dizadji; N. Abootalebi Anaraki (2011), Adsorption of chromium and copper in aqueous solutions using tea residue, *Int. J. Environ. Sci. Tech*, **8**(3), pp. 631-638.
- 6 S. Çay, A. Uyanık, A. Öztaşık (2004), Single and binary component adsorption of copper(II) and cadmium(II) from aqueous solutions using tea-industry waste, *Separation and Purification Technology*, **38**, pp. 273-280.
- 7 Shengxin Yang, Yunhai Wu, Ayinigaer Aierken, Meili Zhang, Peng Fang, Yiang Fan, Zhu Ming (2016), Mono/competitive adsorption of Arsenic(III) and Nickel(II) using modified green tea waste, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, **60**, pp. 213-221.
- 8 Xiaoping Yang, Xiaoning Cui (2013), Adsorption characteristics of Pb (II) on alkali treated tea residue, *Water Resources and Industry*, **3**, pp. 1 – 10.
- 9 W.T.TAN (1985), Copper(II) Adsorption by waste tea leaves and coffee

powder, *Pertanika*, **8**(2), pp.223-230 .

- 10 Bùi Minh Quý (2015), Nghiên cứu tổng hợp composít PANi và các phụ phẩm nông nghiệp để xử lý các kim loại nặng Pb(II), Cr(VI) và Cd(II), *Luận án tiến sĩ Hóa học*, Viện Hóa Học.
- 11 Bùi Minh Quý, Vi Thị Thanh Thủy, Vũ Quang Tùng, Phan Thị Bình (2012), Tổng hợp và nghiên cứu tính chất composít PANi - mùn cưa, *Tạp chí Khoa học và công nghệ - ĐHTN*, **93**(5), tr. 11-15.
- 12 Bùi Minh Quý, Phan Thị Bình, Vũ Thị Thái Hà, Vũ Quang Tùng (2012), Tổng hợp và nghiên cứu khả năng hấp phụ Cr(VI) của composít PANi – vỏ lạc, *Tạp chí Hóa học*, **50**(3).
- 13 Dương Quang Huấn (2012), Nghiên cứu chế tạo polyanilin dẫn điện định hướng ứng dụng trong xử lý môi trường, *Luận án tiến sĩ Hóa học*, Viện Hóa học công nghiệp Việt Nam.
- 14 Phan Thị Bình, Nguyễn Thị Hà, Cao Thị Bình (2007), Tổng hợp và tính chất của vật liệu composít Polyanilin/vỏ đỗ ứng dụng hấp phụ ion Cu(II) trong nước, *Tuyển tập các công trình Hội nghị khoa học và công nghệ hoá học hữu cơ toàn quốc lần thứ tư - Hội Hoá học Việt Nam*, tr. 802-807.
- 15 Thi Binh Phan, Ngoc Que Do and Thi Thanh Thuy Mai (2010), The adsorption ability of Cr (VI) on sawdust - polyaniline nanocomposite, *Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol*, **1**(3), 06p.
- 16 Reza Ansari (2006), Application of polyaniline and its composites for adsorption/ recovery of chromium (VI) from aqueous solutions, *Acta Chim. Slov*, **53**, pp.88 - 94.
- 17 R. Ansari and F. Raofie (2006), Removal of Mercuric Ion from Aqueous Solutions Using Sawdust Coated by Polyaniline, *E-Journal of Chemistry*, **3**(10), pp.35-43.
- 18 R. Ansari and F. Raofie (2006), Removal of Lead Ion from Aqueous Solutions Using Sawdust Coated by Polyaniline, *E-Journal of Chemistry*,

- 3(10), pp.49-59.
- 19 Deli Liu, Dezhi Sun & Yangqing Li (2010), Removal of Cu(II) and Cd(II) From Aqueous Solutions by Polyaniline on Sawdust, *Separation Science and Technology*, 46:2, 321-329, DOI: 10.1080/01496395.2010.504201
 - 20 Mohsen Ghorbani, Mohammad Soleimani Lashkenari, Hossein Eisazadeh (2011), Application of polyaniline nanocomposite coated on rice husk ash for removal of Hg(II) from aqueous media, *Synthetic Metals*, 161, pp.1430 – 1433.
 - 21 Nguyễn Việt Bắc, Chu Chiển Hữu, Bùi Hồng Thòà, Phạm Minh Tuấn (2005), Polyanilin: Một số tính chất và ứng dụng, *Tạp chí khoa học và công nghệ*, 43, pp.240 – 243
 - 22 Faris Yilmaz (2007), Polyaniline: synthesis, characterisation, solution properties and composites, *Ph.D thesis*, Middle East technical University, Cyprus.
 - 23 J. Stejskal, R. G. Gilbert (2002), Polyaniline: Preparation of a conducting polymer, *Pure Appl. Chem.*, 74 (5), pp.857-867.
 - 24 Martti Kaempgen max-planck (2006), Transparent and flexible pH sensor, *Institute for solid state research*, stuttgart, germany group Siegmarr Roth.
 - 25 D.C. Trivedi (1997), Handbook of organic conductive molecules and Polymers, *H.S. Nalwa (Edi)*, 2, pp. 505-572.
 - 26 Kerileng M. Molapo, Peter M. Ndangili, Rachel F. Ajayi, Gcineka Mbambisa, Stephen M. Mailu, Njagi Njomo, Milua Masikini, Priscilla Baker and Emmanuel I. Iwuoha (2012), Electronics of Conjugated Polymers (I): Polyaniline, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 7, pp.11859 - 11875
 - 27 Gordon G. Wallace, Geoffrey M. Spinks, Leon A.P Kane-Maguire, Peter R (2003), Teasdale, Conductive electroactive polymers, Intelligent materials systems, *CRC press LLC*, USA.
 - 28 David Andrew Reece (2003), Development of conducting polymes for

separations, *PhD thesis*, Department of Chemistry, University of Wollongong.

- 29 D. D.Borole, U. R.Kapadi, P. P.Kumbhar , D. G.Hundiwale (2002), Influence of inorganic and organic supporting electrolytes on the electrochemical synthesis of polyaniline, poly (o-toluidine) and their copolymer thin films, *Materials Letters*, *56*, pp.685-691.
- 30 K.Gurunathan, A.Vadivel Murugan, R.Marimuthu, U.P.Mulik (1999), Electrochemically synthesized conducting polymeric materials for applications towards technology in electronics, optoelectronics and energy storage devices, *Materials Chemistry and Physics*, *61*, pp.173- 191.
- 31 Mao Chen-Liu, Ching-Liang Dai, Chih-Hua Chan, Chyan-Chyi Wu (2009), Manufacture of a polyaniline nanofiber ammonia sensor integrated with a readout circuit using the CMOS-MEMS technique, *Sensors*, *9*, pp.869-880.
- 32 Huling Tai, Yadong Jiang, Guangzhong Xie, Junsheng Yu (2010), Preparation, characterization and comparative NH₃- sensing characteristic studies of PANi/inorganic oxides nanocomposite thin films, *J. Mater. Sci. Technol.*, *26* (7), pp.605-613.
- 33 N.G. Deshpande, Y.G. Gudage, Ramphal Sharma, J.C. Vyas, J.B Kim, Y.P. Lee (2009), Studies on tin oxide – intercalated polyaniline nanocomposite for ammonia gas sensing applications, *Sensors and Actuators*, *B138*, pp.76-84.
- 34 Neetika Gupta, Shalini Sharma, Irfan Ahmad Mir, D Kumar (2006), Advances in sensors based on conducting polymers, *Journal of Scientific & Industrial Research*, *65*, pp.549-557.
- 35 Tom Lindfords, Ari Ivaska (2002), pH sensitivity of polyaniline and its substituted derivatives, *J. of Electroanalytical Chemistry*, *531*, pp.43-52.
- 36 A.T. Özyilmaz, M.Erbil, B.Yazici (2004), Investigation of corrosion behaviour of stainless steel coated with polyaniline via electrochemical

- impedance spectroscopy, *Progress in organic coatings*, 51, pp.47-54.
- 37 Ahmed A. Ahmed Al-Dulaimi, Shahrir Hashim and Mohammed Ilyas Khan (2011), Corrosion Protection of Carbon Steel Using Polyaniline Composite with Aluminium Oxide, *Pertanika J. Sci. & Technol.*, 19 (2), pp. 329 – 337.
- 38 A.H. El-Shazly, H.A. Al-Turaif (2012), Improving the corrosion resistance of buried steel by using polyaniline coating, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 7, pp.211 – 221
- 39 Victor Erokhin, Manoj Kumar Ram and Ozlem Yavuz (2008), The New Frontiers of Organic and Composite Nanotechnology, Chapter 9- Electromagnetic applications of conducting and nanocomposite materials, *Elsevier Linacre House, Jordan Hill, Oxford OX2 8DP, UK*.
- 40 B.G.Jucovic, T.Lj. Trisovic, J.S. Stevanovic, M.M. Grovdenovic, B.N. Grgur (2009), Citrated based zinc- polyaniline secondary cell: part I: Optimization of the citrate/ chloride electrolyte, *J. App. Electrochem.*, 39, pp.2521-2528.
- 41 Hassan Karami, Mir Fazlollah Mousavi, Mojtaba Shamsipur (2003), A new design for dry polyaniline rechargeable batteries, *Journal of Power Sources*, *Elsevier Linacre House, Jordan Hill, Oxford OX2 8DP*, 117 (1–2), pp.255–259.
- 42 Wang C., Mottaghitalab V., Too C. O., Spinks, G. Maxwell. And Wallace G. G. (2007), Polyaniline and polyaniline-carbon nanotube composite fibres as battery materials in ionic liquid electrolyte, *Journal of Power Sources*, 163 (2), pp.1105-1109.
- 43 Nguyễn Quang Hợp, Trần Thị Hà, Dương Quang Huân, Lê Xuân Qué (2016), Nghiên cứu tổng hợp vật liệu PANi/ mùn cưa hấp phụ DDT trong dịch chiết đất ô nhiễm, *Tạp chí Hóa học*, T. 54(6e1), Tr.221-225.
- 44 Reza Ansari & Amin Pornahad (2010), Removal of Ce(IV) Ions from Aqueous Solutions Using Sawdust Coated by Electroactive Polymers,

- Separation Science and Technology*, 45:16, pp.2376-2382.
- 45 Reza Katal & H. Pahlavanzadeh (2011), Zn(II) ion removal from aqueous solution by using a polyaniline composite, *Journal of Vinyl and Additive Technology*, 17 (2), pp.138-145.
 - 46 Mohammad Soleimani Lashkenari, Behzad Davodi, and Hossein Eisazadeh (2011), Removal of arsenic from aqueous solution using polyaniline/rice husk nanocomposite, *Korean J. Chem. Eng*, 28 (7), pp.1532-1538.
 - 47 Võ Hồng Thi, Hoàng Hưng, Lương Minh Khánh (2012), Nghiên cứu sử dụng hạt cây chùm ngây (*Moringa Oleifera*) để làm trong nước tại Việt Nam, *Tạp chí khoa học*, 6(75A), tr. 153 – 164.
 - 48 Lê Văn Trọng, Đỗ Thị Việt Hương, Phạm Thị Dinh, Phạm Văn Quang (2016), Nghiên cứu chế tạo vật liệu hấp phụ từ bột thân đay biến tính để loại bỏ kim loại nặng trong nước, *Tạp chí Khoa học ĐHQGHN: Khoa học Tự nhiên và Công nghệ*, 32 (4), tr. 291 – 298.
 - 49 Phạm Hoàng Giang, Đỗ Quang Huy (2016), Nghiên cứu xử lý kim loại nặng trong nước bằng phương pháp hấp phụ trên phụ phẩm nông nghiệp biến tính axit photphoric, *Tạp chí Khoa học ĐHQGHN: Các Khoa học Trái đất và Môi trường*, 32 (15), tr. 96 – 101.
 - 50 Lê Thanh Hưng, Phạm Thành Quân, Lê Minh Tâm, Nguyễn Xuân Thom (2018), nghiên cứu khả năng hấp phụ và trao đổi ion của xơ dừa và vỏ trấu biến tính, *Tạp chí phát triển khoa học và công nghệ*, 11 (08), tr. 5 – 12.
 - 51 Osvaldo Karnitz Jr, Leandro Vinicius Alves Gurgel (2007), Adsorption of heavy metal ion from aqueous single metal solution by chemically modified sugarcane bagasse”, *Bioresourse Technology*, 98, pp.1291 – 1297.
 - 52 Umesh K. Garg and Dhiraj Sud (2005), Optimization of process parameters for removal of Cr (VI) from aqueous solutions using modified sugarcane bagasse, *Electronic Journal of Environmental, Agricultural and Food Chemistry*, 4(6), pp.1150-1160.

- 53 S.Saiful azhar, A.Ghaniey Liew, D.Suhardy, K.Farizul Hafiz, M.D Irfan Hatim (2004), Dye removal from aqueous solution by using adsorption on treated sugarcane bagasse, *American Journal of applied sciences*, 2(11), pp.1499-1503, ISSN 1546-9239.
- 54 Yahua Chen, Zhenguo Shen, Xiangdong Li (2004), The use of vetiver grass (*Vetiveria zizanioides*) in the phytoremediation of soils contaminated with heavy metals, *Applied Geochemistry*, 19, pp. 1553 – 1565.
- 55 S. Alteno, M.C. Ncibi, E. Emmanue, S. Gaspard (2012), Textural characteristics, physiochemical properties and adsorption efficiencies of Caribbean alga *Turbinaria turbinata* and its derived carbonaceous materials for water treatment application, *Biochemical Engineering Journal*, 67, pp.35 – 44.
- 56 Angelica Marquetotti Salcedo Vieira & Marcelo F. Vieira & Gabriel F. Silva & Álvaro A. Araújo & Márcia R. Fagundes-Klen & Márcia T. Veit & Rosangela Bergamasco (2010), Use of *Moringa oleifera* Seed as a Natural Adsorbent for Wastewater Treatment, *Water Air Soil Pollut*, 206, pp. 273 – 281.
- 57 Harmse P.F.H. (2010), “Literature Review of Physical and Chemical Pretreatment Processes for Lignocellulosic Biomass”, *Energy research Centre of the Netherlands*, ECN-E--10-013.
- 58 Lee H. V., Hamid S. B. A., Zai S. K. (2014), “ Conversion of Lignocellulosic Biomass to Nanocellulose: Structure and Chemical Process”, *The Scientiic World Journal*, pp. 1-20.
- 59 Kalia S., Sabaa M.W. (2013), “Polysaccharide Based Graft Copolymes”, Verlag Berlin Heidelberg.
- 60 Chang Geun Yoo (2012), “Pretreatment and fractionation of lignocellulosic biomass for production of biofuel and value-added products”, Graduate

Thesis and Dissertations. Paper 12700.

- 61 Luiz Pereira Ramos (2003), “The chemistry involved in the steam treatment of lignocellulosic materials”, *Quim. Nova*, Vol.26, No.6, 863-871.
- 62 Pengju Lv, Yuezhen Bin, Yongqiang Li, Ru Chen, Xuan Wang, Baoyan Zhao (2009), “Studies on graft copolymerization of chitosan with Acrylonitrile by the redox system”, *Polyme*, 50, pp. 5675–5680.
- 63 P šić T., Gra carić A ., Soljačić I., Ribitsch V. (1999), “The effect of mercerisation on the electrokinetic potential of cotton”, *JSDC*, 115, pp. 121-124.
- 64 Rao Lei, Xu Jie, Xu Jun, Zhan Ruiyun (1994), “Structure and Properties of Polyvinyl Alcohol Amidoxime Chelate Fiber”, *Journal of Applied Polymer Science*, 53, pp. 325-329.
- 65 Román-Aguirre M., Márquez-Lucero A., Zaragoza-Contreras E.A. (2004), “Elucidating the graft copolymerization of methyl methacrylate onto woodfiber”, *Carbohydrate Polymes*, 55, pp. 201–210.
- 66 Sanna Hokkanen (2014), “Modified nano and microcellulose based adsorption materials in water treatment”, *Thesis of Doctor of Science, Lappeenranta University of Technology*.
- 67 Joana M. Dias, Maria C.M. Alvim-Ferraz, Manuel F. Almeida, José RiveraUtrilla, Manuel Sánchez-Polo (2007), “Waste materials for activated carbon preparation and its use in aqueous-phase treatment: A review”, *Journal of Environmental Management*, 85, pp. 833-846.
- 68 David William O’connell, Colin Birkinshaw, Thomas Francis O’Dwyer (2008); “Heavy metal adsorbents prepared from the modification of cellulose: A review”, *Bioresource Technology*, 99, pp. 6709–6724.
- 69 Mehmet Emin Argun, Şükrü Dursun (2006), “Removal of heavy metal ions

- using chemically modified adsorbents”, *J. Int. Environmental Application & Science*, Vol. 1(1-2), pp. 27-40.
- 70 Bhtattacharya A., isra B.N. (2004), “Grafting: a versatile means to modify polymers Techniques, factors and applications”, *Prog. Polym. Sci.*, 29, pp. 767–814.
- 71 Kamarul Izhan Bin Soh (2010), “Graft copolymerization of methyl methacrylate onto rice husk”, *Bachelor of Chemical Engineering thesis, Universiti Malaysia Pahang*.
- 72 Hoàng Thị Sản (2003), Phân loại thực vật học, *Nhà xuất bản giáo dục*.
- 73 Đỗ Tất Lợi (2006), Cây thuốc và vị thuốc Việt Nam, *Nhà xuất bản Khoa học kỹ thuật*.
- 74 KM.Dzemukaze (1987), Cây chè miền Bắc, *Nhà xuất bản Khoa học kỹ thuật*.
- 75 Mai Thanh Nga, Mai Tuyên, Lê Xuân Quế (2012), Nghiên cứu tương tác PANi/EGCG trong quá trình polyme hóa điện hóa, *Tạp chí hóa học*.
- 76 Đỗ Ngọc Quý (2003), Cây chè Việt Nam: sản xuất, chế biến và tiêu thụ, *Nhà xuất bản Nghệ An*.
- 77 Lục Văn Thụ (2012), Nghiên cứu hiệu ứng và cơ chế chống ăn mòn kim loại của một số chất chiết từ phụ phẩm cây chè, *Luận án Tiến sĩ*, Viện Hóa học công nghiệp Việt Nam.
- 78 K.K. Singh, K.K. Senapati, K.C. Sarma (2017), Synthesis of superparamagnetic Fe₃O₄ Nanoparticles coated with green tea polyphenols and their use for removal of dye pollutant from aqueous solution, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, doi:10.1016/j.jece.04.022.
- 79 Akbar Soliemanzadeh, Majid Fekri (2017), Synthesis of clay-supported nanoscale zero-valent iron using green tea extract for the removal of phosphorus from aqueous solutions, doi:10.1016/j.cjche.2016.12.006
- 80 A. Soliemanzadeh, M. Fekri (2016), The application of green tea extract to

- prepare bentonite-supported nanoscale zero-valent iron and its performance on removal of Cr(VI): Effect of relative parameters and soil experiments, *Microporous and Mesoporous Materials*, doi: 10.1016/j.micromeso.2016.09.050.
- 81 Xiulan Weng, Lanlan Huang, Zuliang Chen, Mallavarapu Megharaj, Ravendra Naidu (2013), Synthesis of iron-based nanoparticles by green tea extract and their degradation of malachite, *Industrial Crops and Products*, 51, pp. 342 – 347.
- 82 Đỗ Trà Hương, Dương Thị Tú Anh (2014), Chế tạo vật liệu hấp phụ oxit từ tính nano Fe₃O₄ phân tán trên bã chè, *Tạp chí phân tích Hóa, Lý và Sinh học*, 19 (3), tr. 79 – 85.
- 83 Đỗ Trà Hương, Trần Thúy Nga (2014), Nghiên cứu hấp phụ màu methylen xanh bằng vật liệu bã chè, *Tạp chí phân tích Hóa, Lý và Sinh học*, 19 (4), tr. 27 – 32.
- 84 Md. Tamez Uddin, Md. Akhtarul Islam, Shaheen Mahmud, Md. Rukanuzzaman (2009), Adsorptive removal of methylene blue by tea waste, *Journal of Hazardous Materials*, 164, pp. 53–60.
- 85 Hui-mei Cai Gui-jie Chen Chuan-yi Peng Zheng-zhu Zhang Yang-yang Dong Guang-zhi Shang Xiao-hui Zhu Hong-jian Gao Xiao-chun Wan (2014), Removal of fluoride from drinking water using tea waste loaded with Al/Fe oxides: a novel, safe and efficient biosorbent, *Applied Surface Science*, <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.11.164>.
- 86 H. Djati Utomo, K.A. Hunter (2005), Adsorption of Divalent Copper, Zinc, Cadmium and Lead Ions from Aqueous Solution by Waste Tea and Coffee Adsorbents, *Environmental Technology*, 27, pp. 25 – 32.
- 87 Salni D, Sargent MV, Skelton BW, Soediro I, Sutisna M, White AH, *et al* (2002). Rhodomyrtone an antibiotic from *Rhodomyrtus tomentosa*, *Aust J*

Chem, 55(3):229-32.

- 88 Hiranrat A, Chitbankluoi W, Mahabusarakam W, Limsuwan S, Voravuthikunchai S (2012), A new flavellagic acid derivative and phloroglucinol from *Rhodomyrtus tomentosa*. *Nat Prod Res*, 26(20):1904-9.
- 89 Fahmi R, Sargent M, Skelton B, White A (2004), 5-Hydroxy-3, 3', 4', 5', 7-pentamethoxyflavone (combretol). *Acta Crystallogr Sect E Struct Rep Online*, 60(1):86-8.
- 90 Hou A, Wu Y, Liu Y (1999), Flavone glycosides and an ellagitannin from downy rosemyrtle (*Rhodomyrtus tomentosa*), *Chin Tradit Herb Drugs*, 30:645-7.
- 91 Hui WH, Li MM, Luk K (1975), Triterpenoids and steroids from *Rhodomyrtus tomentosa*, *Phytochemistry*, 14(3):833-4.
- 92 Wai-Haan H, Man-Moon L (1976), Two new triterpenoids from *Rhodomyrtus tomentosa*, *Phytochemistry*, 15(11):1741-3.
- 93 Liu Y, Hou A, Ji C, Wu Y (1997), Isolation and structure of hydrolysable tannins from *Rhodomyrtus tomentosa*, *Natl Prod Res Dev*, 10(1):14-9.
- 94 Cui C, Zhang S, You L, Ren J, Luo W, Chen W, *et al* (2013), Antioxidant capacity of anthocyanins from *Rhodomyrtus tomentosa* (Ait.) and identification of the major anthocyanins. *Food Chem*, 39(1-4):1-8.
- 95 Tung NH, Ding Y, Choi EM, Van Kiem P, Van Minh C, Kim YH (2009), New anthracene glycosides from *Rhodomyrtus tomentosa* stimulate osteoblastic differentiation of MC3T3-E1 cells. *Arch Pharm Res*, 32(4):515-20.
- 96 Hiranrat A, Mahabusarakam W (2008), New acylphloroglucinols from the leaves of *Rhodomyrtus tomentosa*, *Tetrahedron*, 64(49):11193-7.
- 97 Wai-HannHui and Man MoonLi (1975), Triterpenoidss and steroids from *Rhodomyrtus tomentosa*, *Phytochemistry*, v. 14, pp. 833 – 834.

- 98 Wai-HannHui and Man MoonLi (1976), Two new triterpenoidss and steroids from *Rhodomyrtus tomentosa*, *Phytochemistry*, v. 15, pp.1741 – 1743.
- 99 Phan Minh Giang, Trần Thị Hà, Nguyễn Thị Hồng Anh, Phan Tổng Sơn (2007), Nghiên cứu Hóa thực vật cây sim (*Rhodomyrtus tomentosa* Ait. Hassk, Myrtaceae), *Hội nghị khoa học và công nghệ Hóa học Hữu cơ toàn quốc lần thứ tư*, tr. 340 – 345.
- 100 Đỗ Thị Thêu (2016), Nghiên cứu quá trình hấp phụ kim loại nặng của polyanilin biến tính với dịch chiết cây sim, *Luận án thạc sỹ*, Trường Đại học công nghiệp Hà Nội
- 101 Đỗ Tiến Anh (2016), Kim loại nặng và biện pháp xử lý, *Luận án thạc sỹ*, Trường Đại học công nghiệp Hà Nội
- 102 Lê Văn Vũ (2004), Giáo trình cấu trúc và phân tích cấu trúc vật liệu, *Trường đại học KHTN, Đại học Quốc gia Hà Nội*.
- 103 Nguyễn Kim Giao (2004), Hiện vi điện tử truyền qua, *NXB Đại học Quốc gia Hà Nội*.
- 104 Lê Văn Cát (2002), Hấp phụ và trao đổi ion trong kỹ thuật xử lý nước thải, *NXB Thống kê, Hà Nội*.
- 105 Vũ Ngọc Ban (2007), Giáo trình thực tập Hóa lý, *NXB Đại học Quốc gia, Hà Nội*.
- 106 Miroslava Trchová and Jaroslav Stejskal (2011), Polyaniline: The infrared spectroscopy of conducting polymer nanotubes (IUPAC Technical Report), *Pure Appl. Chem.*, Vol. 83, No. 10, pp. 1803–1817.
- 107 B. Stuart (2004), Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications, *John Wiley & Sons, Ltd*, ISBNs: 0-470-85427-8 (HB); 0-470-85428-6 (PB).
- 108 Thi Tot Pham, Thi Thanh Thuy Mai, Minh Quy Bui, Thi Xuan Mai, Hai Yen Tran, Thi Binh Phan (2014), Nanostructured polyaniline rice husk composite as adsorption materials synthesized by different methods,

Nanoscience and Nanotechnology, 015010 (5pp).

- 109 T Celal Durana, Duygu Ozdesa, Ali Gundogdub, Mustafa Imamoglu, Hasan Basri Senturk (2011), Tea - industry waste activated carbon, as a novel adsorbent for separation, preconcentration and speciation of chromium, *Analytica Chimica Acta*, 688, pp 75-83.
- 110 Xiaoping Yang, Xiaoning Cui, (2011), Adsorption characteristics of Pb(II) on alkali treated tea residue, *Water Resources and Industry*, 3, pp.1-10.
- 111 Y.S. Ho, C.C. Wang (2004), Pseudo-isotherms for the sorption of cadmium ion onto tree fern, *Process Biochemistry*, 39, pp.759-763.
- 112 Y.S. Ho, G. McKay (1998), "A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents", *Process Saf. Environ. Protect.* 76B, 332-340.
- 113 Y.S. Ho, G. McKay (1998), "Sorption of dye from aqueous solution by peat", *Chem. Eng. J.* 70, 115-124.
- 114 QCVN 40:2011/BTNMT - Quy chuẩn kỹ thuật quốc gia về nước thải công nghiệp