

GIỚI THIỆU LUẬN ÁN

1. Tính cấp thiết của luận án

Ô nhiễm môi trường đang là vấn đề thời sự được cả thế giới quan tâm và lo ngại. Với tình hình phát triển nhanh và mạnh như vũ bão hiện nay ở tất cả các lĩnh vực của đời sống, con người ngày càng có nhiều chất thải nguy hại được đưa vào môi trường tự nhiên. Trong đó, có nhiều chất ô nhiễm gây ung thư, gây tác hại nghiêm trọng đến môi trường và sức khỏe con người như các nguyên tố kim loại sắt, chì, thủy ngân, đồng, các hợp chất hữu cơ của phenol và các dẫn xuất clor của benzen. Đặc biệt điển hình là các hợp chất hữu cơ khó phân hủy (POP), trong đó có các hóa chất bảo vệ thực vật (BVTV) còn tồn lưu trong môi trường không khí, nước, khu đất tại các kho thuốc trừ sâu đã để lâu ngày không sử dụng. Hiện nay, mặc dù các phương pháp công cụ hiện đại đã và đang phát triển, song việc xử lý và loại bỏ trực tiếp các chất độc trong các khu đất ô nhiễm còn rất khó khăn. Việc xử lý các hợp chất này, từ khâu thu gom đến khâu phân hủy triệt để không còn chất gây ô nhiễm thứ cấp, còn gặp nhiều trở ngại và thách thức trong việc xử lý các khu đất bị ô nhiễm hóa chất BVTV còn tồn lưu lâu ngày. Hơn nữa, kinh phí để thực hiện còn khá cao so với nền kinh tế đang phát triển của Việt Nam. Vì vậy, việc xử lý đất nông nghiệp bị ô nhiễm các hóa chất BVTV, đặc biệt là DDT, DDD, DDE hiện nay bằng phương pháp dễ áp dụng, chi phí thấp và phù hợp với điều kiện của Việt Nam hiện nay là rất cần thiết.

Vật liệu gốc polyanilin (PANi) là một trong số vật liệu được các nhà khoa học nghiên cứu từ lâu, nó có giá trị cao do việc chế tạo khá dễ dàng, ổn định, bền với môi trường, độ dẫn điện cao, dễ dàng được xử lý pha tạp, biến tính và khử pha tạp nhằm nâng cao, bổ sung những đặc tính cần thiết, theo định hướng ứng dụng của vật liệu. Đặc biệt, PANi đã được sử dụng hấp phụ có hiệu quả một số chất ô nhiễm hữu cơ, kim loại nặng như Pb, Fe, Cr,... Đây chính là ưu điểm nổi bật của PANi, với đặc điểm có thể pha tạp, biến tính, qua đó làm tăng khả năng hấp phụ các chất ô nhiễm môi trường, nhất là các chất hữu cơ độc hại gây ô nhiễm môi trường, như dẫn xuất clorphenol, thuốc bảo vệ thực vật dạng cơ clor điển hình là diclor diphenyl tricloethan (DDT), diclor diphenyl dicloethan (DDD), diclor diphenyl dicloethylen (DDE),...

Hiện nay, các vật liệu là phế thải của nông nghiệp như xơ dừa và mùn cưa, đây là nguồn vật liệu tái tạo phong phú, giá thành rẻ, dễ kiếm ở Việt Nam và chúng đều có khả năng hấp phụ loại bỏ các kim loại nặng và một số các hợp chất hữu cơ khác gây ô nhiễm môi trường.

Từ các nghiên cứu về khả năng hấp phụ ứng dụng để xử lý ô nhiễm môi trường đã được nghiên cứu của vật liệu gốc PANi, mùn cưa và xơ dừa, cho thấy việc tổng hợp vật liệu gốc PANi trên các chất mang là mùn cưa và xơ

dừa để ứng dụng hấp phụ xử lý các hợp chất DDT, DDD, DDE là một hướng mới hiện nay và có thể áp dụng được ở Việt Nam. Vì vậy, nghiên cứu sinh đã lựa chọn đề tài luận án có nội dung là: “*Nghiên cứu tổng hợp vật liệu trên cơ sở gốc polyanilin định hướng ứng dụng hấp phụ DDT chiết tách từ đất ô nhiễm*”.

2. Mục tiêu nghiên cứu

Tách các hợp chất DDT, DDD và DDE từ đất nông nghiệp bị ô nhiễm.

Tổng hợp và khảo sát các đặc tính của vật liệu polyme dẫn điện gốc PANi trên các chất mang là mùn cưa và xơ dừa bằng phương pháp trùng hợp hóa học.

Khảo sát khả năng hấp phụ hợp chất DDT, DDD, DDE trong dịch chiết tách từ đất bị ô nhiễm bằng các vật liệu gốc PANi/ mùn cưa và PANi/ xơ dừa trong các điều kiện khác nhau. Từ đó, đưa ra được mô hình hấp phụ đẳng nhiệt của quá trình hấp phụ DDT bằng vật liệu polyme dẫn điện gốc PANi trên các chất mang mùn cưa và xơ dừa.

3. Nội dung nghiên cứu

Nghiên cứu tách các hợp chất DDT từ đất bị ô nhiễm bằng cách chiết rửa với các hệ dung môi hữu cơ gồm các ancol mạch thẳng để thu được dung dịch có chứa DDT.

Nghiên cứu tổng hợp các vật liệu gốc PANi trên các chất mang mùn cưa và xơ dừa ở các tỉ lệ khối lượng của anilin và mùn cưa, xơ dừa khác nhau.

Phân tích các đặc trưng cơ bản về cấu trúc của các vật liệu PANi thông qua các phương pháp phổ hồng ngoại (IR) và phương pháp kính hiển vi điện tử quét trường phát xạ (FE-SEM).

Nghiên cứu khả năng hấp phụ các hợp chất DDT (bao gồm DDT, DDE, DDD) trong dung dịch chiết rửa từ đất ô nhiễm với các điều kiện khác nhau như bản chất của vật liệu hấp phụ, thời gian hấp phụ khối lượng vật liệu hấp phụ và nồng độ ban đầu của chất bị hấp phụ.

Nghiên cứu khảo sát quá trình cân bằng hấp phụ cho các hợp chất DDT, DDD, DDE bằng vật liệu dẫn điện gốc PANi/ xơ dừa theo các mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir và Freundlich.

4. Ý nghĩa khoa học và thực tiễn

Ý nghĩa khoa học

Kết quả nghiên cứu của luận án góp phần nghiên cứu có thể sử dụng các dung môi hữu cơ để tách chiết (chiết rửa) các hợp chất DDT ra khỏi đất bị ô nhiễm bằng các hệ dung môi chứa các gốc ancol, là cơ sở khoa học cho việc triển khai áp dụng vào thực tế xử lý đất bị ô nhiễm hóa chất BVTV.

Đặc biệt, luận án cũng góp phần làm rõ quá trình hấp phụ các hợp chất DDT, DDD, DDE của các vật liệu gốc polyanilin được tổng hợp trên các chất

mang mùn cưa và xơ dừa. Từ kết quả thực nghiệm hấp phụ xác định được khả năng hấp phụ DDT bằng vật liệu gốc PANi theo các mô hình đẳng nhiệt Langmuir và Freundlich.

Ý nghĩa thực tiễn

Kết quả nghiên cứu của luận án là cơ sở khoa học để ứng dụng các dung môi hữu cơ gốc ancol xử lý loại bỏ các hợp chất DDT, DDD, DDE, đây là hóa chất BVTV phổ biến và tồn dư điển hình nhất trong đất ô nhiễm hóa chất BVTV ở Việt Nam hiện nay.

Kết quả của luận án còn là cơ sở để có thể sử dụng các vật liệu gốc PANi biến tính lai ghép với các vật liệu chất mang là mùn cưa và xơ dừa vào việc xử lý môi trường trong nước chứa các hợp chất hữu cơ khó phân hủy như hóa chất BVTV, thuốc nhuộm hữu cơ, các kim loại nặng gây ô nhiễm môi trường,...

5. Đối tượng và phạm vi nghiên cứu

Đối tượng nghiên cứu

Đất ô nhiễm DDT được lấy tại Hòn Trơ - Nghệ An.

Vật liệu gốc polyanilini, mùn cưa và xơ dừa.

Phạm vi nghiên cứu

Chiết rửa sạch mẫu đất ô nhiễm DDT thu tại Hòn Trơ - Nghệ An.

Chế tạo các vật liệu gốc PANi/ mùn cưa và PANi/ xơ dừa có khả năng hấp phụ hóa chất bảo vệ thực vật hữu cơ khó phân hủy (gồm DDT, DDD, DDE) từ dịch chiết đất ô nhiễm.

Hấp phụ các hợp chất DDT trong dung dịch chiết rửa đất, làm sạch dung dịch chiết để tái sử dụng và là tiền đề cho việc xử lý triệt để DDT sau khi thu gom được.

6. Tài liệu sử dụng

Trong luận án có sử dụng các tài liệu bao gồm tài liệu tiếng Việt, tiếng Anh và internet. Các tài liệu được thu thập và chọn lọc có tính hệ thống, phù hợp với nội dung nghiên cứu của luận án, có được các thông tin cập nhật mới nhất.

7. Bố cục của luận án

Nội dung chính của luận án gồm 143 trang được chia thành các phần: Mở đầu: 4 trang; Chương 1. Tổng quan: 35 trang; Chương 2. Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu: 20 trang; Chương 3. Kết quả và thảo luận: 67 trang; Kết luận: 2 trang; Những điểm mới của luận án: 1 trang; Các công trình đã công bố liên quan đến luận án: 2 trang; Tài liệu tham khảo: 12 trang; Luận án bao gồm có 24 bảng, 91 hình ảnh và 119 tài liệu tham khảo.

NỘI DUNG CỦA LUẬN ÁN

CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN

Phần tổng quan được nghiên cứu trong 116 tài liệu tham khảo gồm các mục.

- 1.1. Hiện trạng ô nhiễm hóa chất BVTV hữu cơ khó phân hủy
- 1.2. Polyme dẫn điện polyanilin và ứng dụng
- 1.3. Tổng quan về xơ dừa và mùn cưa
- 1.4. Phương pháp hấp phụ
- 1.5. Định hướng nghiên cứu chính của luận án.

CHƯƠNG 2. THỰC NGHIỆM VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Thiết bị và hóa chất

Các hóa chất, dụng cụ và thiết bị được sử dụng trong toàn bộ luận án là các nguồn có xuất xứ từ Đức, Nhật, Anh, Trung Quốc, Ý, Ba Lan và ở Việt Nam.

2.2. Thực nghiệm

2.2.1. Nguyên tắc lấy mẫu đất ô nhiễm

- Chọn mẫu đất Hòn Trơ (Diễn Yên, Diễn Châu, Nghệ An), vì đây là một trong những khu vực bị ô nhiễm hóa chất BVTV đặc biệt nghiêm trọng theo Quyết định số 1946/QĐ-TTg ngày 21/10/2010 của Thủ tướng Chính phủ cần được xử lý.

- Việc lấy mẫu đất nghiên cứu, bảo quản và an toàn vận chuyển mẫu theo các quy định về phương pháp lấy mẫu đất nghiên cứu để xác định dư lượng hóa chất bảo vệ thực vật được lấy ở các tầng đất mặt theo các tiêu chuẩn Việt Nam là TCVN 5297:1995 - Chất lượng đất - Lấy mẫu - Yêu cầu chung; TCVN 7538-2:2005 - Chất lượng đất - Lấy mẫu - Phần 2: Hướng dẫn kỹ thuật lấy mẫu và theo Thông tư số 33/2011/TT-BTNMT của Bộ Tài nguyên và Môi trường ngày 15/09/2011.

2.2.2. Tách chiết thuốc BVTV ra khỏi đất ô nhiễm

2.2.2.1. Pha hệ dung môi tách chiết

Mục đích: Để đạt được mục tiêu của luận án là đánh giá khả năng xử lý các hợp chất DDT các vật liệu polyme gốc PANi, vấn đề đặt ra là cần có các dung dịch chứa các hợp chất hữu cơ khó phân hủy là hóa chất BVTV bao gồm các hợp chất DDT, DDD, DDE. Để đảm bảo tính khoa học và điều kiện thực tế, việc nghiên cứu tách chiết hóa chất BVTV (DDT, DDD, DDE) từ đất ô nhiễm bằng các hệ dung môi hữu cơ khác nhau được tiến hành để đảm bảo tiến độ của luận án. Các hệ dung môi tách chiết được NCS cùng nhóm nghiên cứu do Viện Khoa học Năng lượng và Viện Kỹ thuật Nhiệt đới - Viện Hàn lâm Khoa học & Công nghệ Việt Nam kết hợp với cán bộ khoa Hoá học - Trường Đại

học Sư phạm Hà Nội 2 cùng nghiên cứu và tính toán để pha chế các hệ dung môi QH để tách chiết.

Các hệ dung môi tách chiết có thành phần chính là dung môi ancol mạch thẳng như ethanol (C_2H_5OH), butanol (C_4H_9OH), butan-1,3-diol ($HO-C_4H_8-OH$),... được pha chế với nước cất theo các tỉ lệ thành phần khác nhau, tạo thành 3 hệ dung môi kí hiệu lần lượt là QH1, QH2 và QH3. Khi tiến hành tách các hợp chất DDT ra khỏi đất, các hệ dung môi này được pha loãng với nước cất, như giới thiệu trong bảng 2.1. Ngoài ra, các hệ dung môi còn được bổ sung một lượng nhỏ các chất phụ gia thân thiện và không gây ô nhiễm môi trường, mục đích để chống đóng cặn, bám bẩn do trong đất có các hạt sét và phụ trợ cho các dung môi là chất phụ gia để tạo hệ nhũ tương làm cho các hợp chất DDT có thể dễ tan hơn và phân tán tốt trong các hệ dung môi được sử dụng. Vì thế, các hệ dung môi QH này có khả năng hòa tan các hợp chất DDT với các mức độ khác nhau nên có thể tách chúng ra khỏi đất bị ô nhiễm ở các mức độ tách chiết khác nhau.

Các hệ dung môi QH1, QH2, QH3 sau khi được nghiên cứu trong quy mô phòng thí nghiệm đạt được các kết quả cao trong việc tách chiết DDT từ đất ô nhiễm (kết quả được trình bày trong các bài báo công bố trên Tạp chí Hóa học) và đã được Ban quản lý dự án “*Xây dựng năng lực nhằm loại bỏ hoá chất bảo vệ thực vật POP tồn lưu tại Việt Nam*” thuộc Bộ tài nguyên và Môi trường đồng ý sử dụng để thử nghiệm xử lý đất bị ô nhiễm tại khu vực Hòn Trơ - Nghệ An, dưới sự giám sát chặt chẽ của các chuyên gia thuộc Bộ Tài nguyên và Môi trường cùng các chuyên gia nước ngoài.

Các hệ dung môi tách chiết này được pha chế theo các tỉ lệ thành phần khác nhau theo tỉ lệ % về thể tích của các dung môi QH1, QH2, QH3 và nước, được thể hiện trong bảng 2.1.

Bảng 2.1. Pha loãng các hệ dung môi QH với nước tạo dung môi chiết

%V-QH1	Kí hiệu	%V-QH2	Kí hiệu	%V-QH3	Kí hiệu
0,0	QH1-0	0,0	QH2-0	0,0	QH3-0
5,0	QH1-5	5,0	QH2-5	2,5	QH3-2.5
10,0	QH1-10	10,0	QH2-10	5,0	QH3-5
15,0	QH1-15	15,0	QH2-15	7,5	QH3-7.5
20,0	QH1-20	20,0	QH2-20	10,0	QH3-10
25,0	QH1-25	25,0	QH2-25	15,0	QH3-15
30,0	QH1-30	30,0	QH2-30		
35,0	QH1-35	40,0	QH2-40		

Các hệ dung môi sau khi pha chế được khuấy đều và để lưu tối thiểu khoảng 30 phút để các chất được phân tán đều trong nước ở trạng thái cân bằng.

Mỗi hệ dung môi QH1, QH2, QH3 được pha với thể tích $V = 300$ ml và sau đó chia làm 3 phần bằng nhau để tiến hành với 3 lần tách chiết liên tiếp nhau trong mỗi một mẫu đất có khối lượng 100 gam.

2.2.2.2. Chuẩn bị mẫu đất và hệ chiết

Các mẫu đất được phân tích hàm lượng độ ẩm trước khi nghiên cứu, giá trị trung bình trong khoảng $14 \div 16\%$.

Mẫu đất được trộn đều sau đó nghiền cơ học, hạt đất trung bình là $1 \div 3$ mm. Nếu hạt quá nhỏ sẽ làm giảm tốc độ chảy và nếu quá to sẽ làm giảm tốc độ chiết rửa. Khi nhồi đất vào cột chỉ cần để dàn đều tự nhiên, không nén.

Lắp thẳng đứng cột chiết đã được rửa sạch bằng nước cất lên giá sắt. Sau đó đưa vào cột chiết với thứ tự các vật liệu như sau:

*Lớp lót mịn 1 (bông) → Lớp lót xốp (đá) → Lớp lót mịn 2 (bông) →
→ Mẫu đất xử lý → Lớp phủ mịn (bông) → Lớp phủ định vị (đá)*

2.3.3. Tổng hợp vật liệu gốc PANi, PANi/ xơ dừa và PANi/ mùn cưa

Vật liệu PANi, PANi/ mùn cưa và PANi/ xơ dừa với các tỉ lệ về khối lượng ban đầu của ANi và xơ dừa hoặc mùn cưa = 1/0; 2/1; 1/1; 1/2 được tổng hợp bằng phương pháp hóa học trong môi trường axit H_2SO_4 và sử dụng tác nhân oxi hóa amoni persulfat, phản ứng được tiến hành trong 15 giờ, ở nhiệt độ từ $0 \div 5$ °C trên máy khuấy từ. Sau khi kết thúc thí nghiệm, PANi được rửa nhiều lần bằng nước cất đến pH trung tính và tiếp tục rửa bằng dung dịch axeton để loại bỏ hết ANi dư. Cuối cùng, sấy khô PANi ở nhiệt độ 70 °C trong tủ sấy. Cân khối lượng PANi, tính hiệu suất tổng hợp, được bảo quản PANi trong lọ nhựa kín và bình hút ẩm. Sau khi tổng hợp xong ta thu được các vật liệu sau PANi, PA/XD21, PA/XD11, PA/XD12, PA/MC21, PA/MC11, PA/MC12.

Ngoài các vật liệu đã tổng hợp được ở trên, trong quá trình nghiên cứu khả năng hấp phụ đối với các hoá chất thuốc BVTV hữu cơ khó phân hủy còn sử dụng thêm một số các vật liệu bằng cách phối trộn cơ học của vật liệu gốc PANi với mùn cưa (MC), xơ dừa (XD) và than hoạt tính (THT) sau khi đã tổng hợp được PANi, được kí hiệu là PANi+MC, PANi+XD và PANi+THT (PA+MC, PA+XD, PA+THT).

2.3.4. Nghiên cứu khả năng hấp phụ của các vật liệu gốc PANi

Sử dụng các vật liệu đã tổng hợp được để nghiên cứu quá trình hấp phụ các hóa chất BVTV hữu cơ khó phân hủy dạng cơ clor bằng các vật liệu polyme dẫn điện gốc PANi đã tổng hợp được ở các điều kiện khác nhau như ảnh hưởng đặc tính thành phần của các vật liệu hấp phụ gốc PANi với xơ dừa, mùn cưa; ảnh hưởng của các tỉ lệ khác nhau về khối lượng monome ANi với xơ dừa và mùn cưa; ảnh hưởng của thời gian hấp phụ; ảnh hưởng của khối lượng vật liệu hấp phụ gốc PANi; ảnh hưởng của nồng độ chất bị hấp phụ chứa hóa chất thuốc BVTV hữu cơ khó phân hủy.

2.3. Phương pháp nghiên cứu

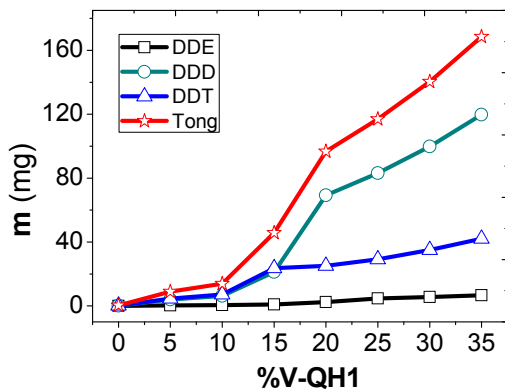
Các phương pháp nghiên cứu cấu trúc và hình thái của vật liệu polyme dẫn điện gốc PANi đã tổng hợp được (phương pháp phổ hồng ngoại, ảnh hiển vi điện tử quét).

Phương pháp chiết rửa để tách hóa chất BVTV ra khỏi đất ô nhiễm và sắc ký khí ghép khối phổ - GCMS để phân tích xác định hàm lượng của hóa chất BVTV trong đất ô nhiễm, dung dịch chiết rửa, dung dịch hấp phụ.

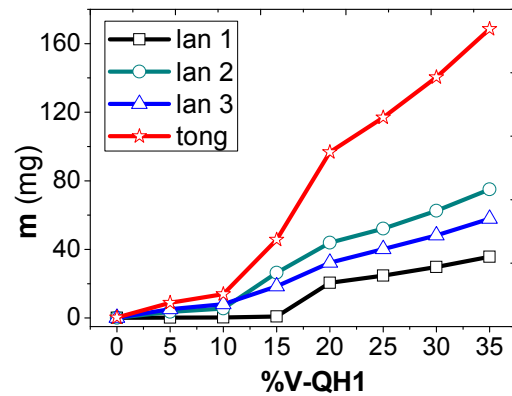
CHƯƠNG 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Tách chiết thuốc BVTV ra khỏi đất ô nhiễm

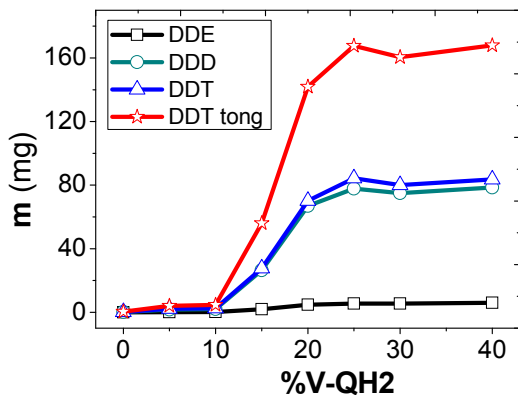
3.1.1. Hàm lượng các hóa chất thuốc BVTV tách chiết được từ đất



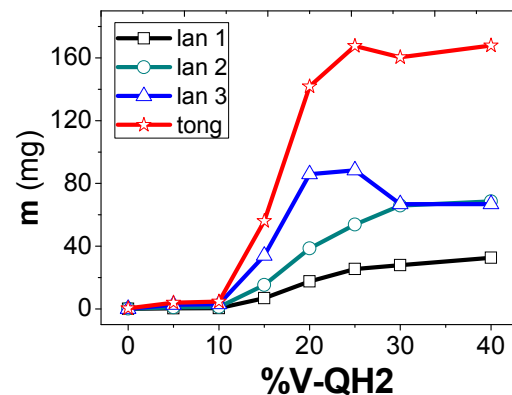
Hình 3.1. Các chất tách chiết bằng hệ dung môi QH1



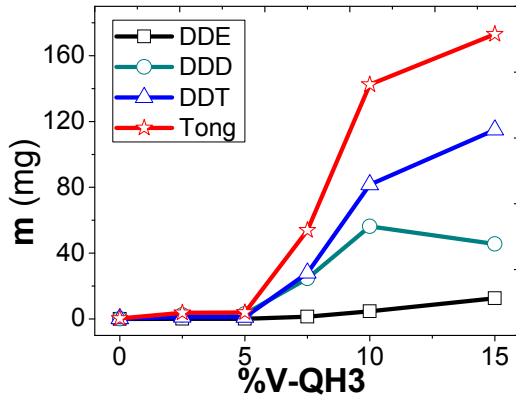
Hình 3.2. Lượng tổng DDT trong các lần chiết bằng hệ dung môi QH1



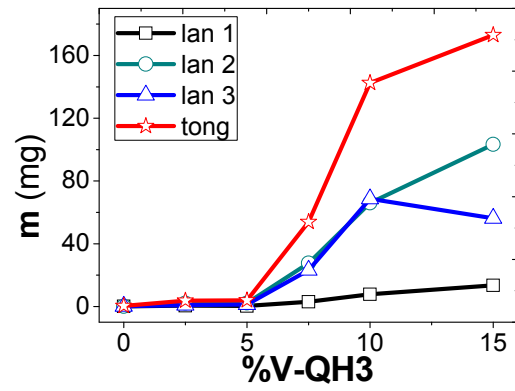
Hình 3.4. Các chất tách chiết được bằng hệ dung môi QH2



Hình 3.5. Lượng DDT trong các lần chiết bằng hệ dung môi QH2

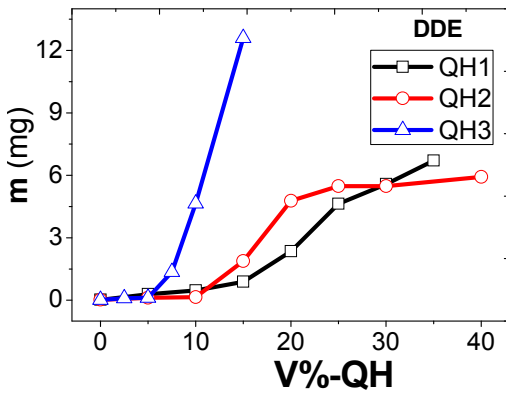


Hình 3.7. Các chất tách chiết được bằng hệ dung môi QH3

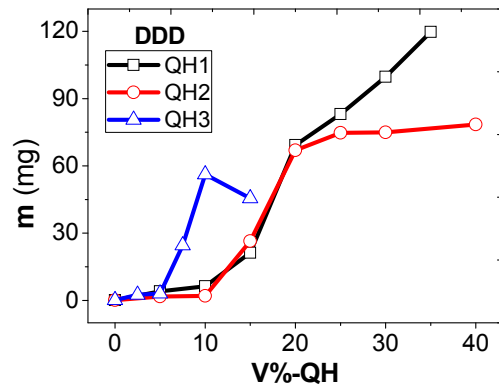


Hình 3.8. Lượng DDT trong các lần chiết bằng hệ dung môi QH3

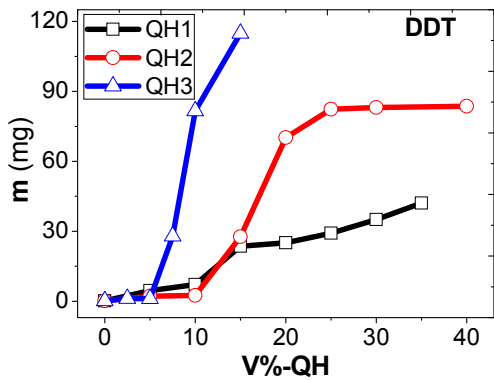
3.1.2. So sánh khả năng tách chiết của các dung môi



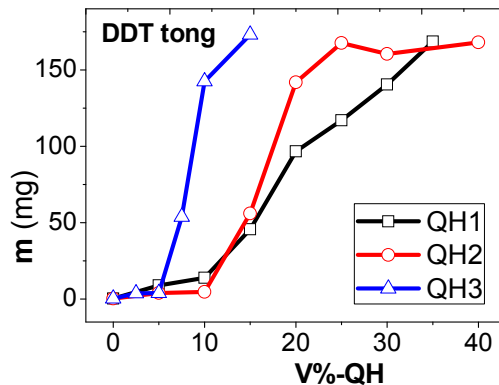
Hình 3.10. Tổng lượng chất DDE tách chiết của các hệ dung môi



Hình 3.11. Tổng lượng chất DDD tách chiết của các hệ dung môi

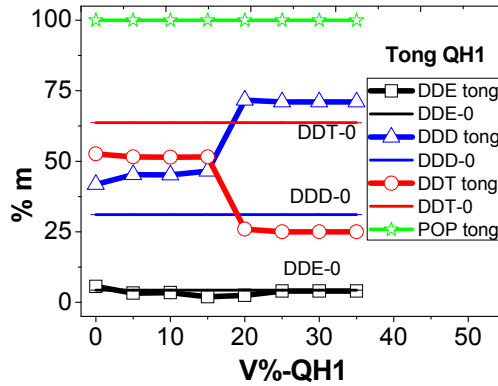


Hình 3.12. Tổng lượng chất DDT tách chiết của các hệ dung môi

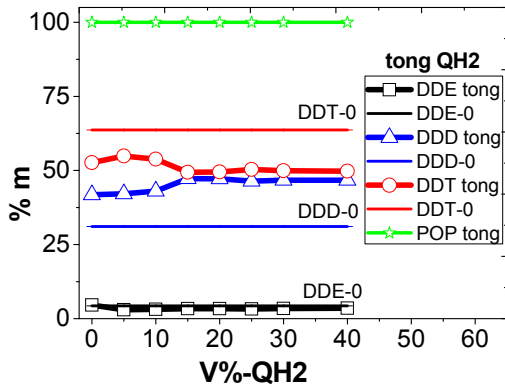


Hình 3.13. Lượng chất DDT tổng tách chiết bằng các hệ dung môi

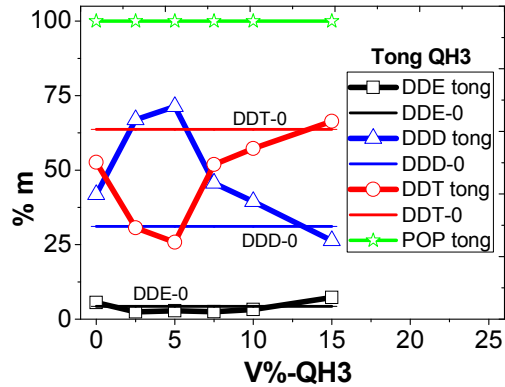
3.1.3. So sánh tỉ lệ khối lượng các chất POP tách chiết được



Hình 3.17. Tỉ lệ tổng các chất DDT chiết được bằng QH1



Hình 3.21. Tỉ lệ tổng các chất DDT chiết được bằng QH2



Hình 3.25. Tỉ lệ tổng các chất DDT chiết được bằng QH3

Từ tất cả các phân tích, đánh giá trong mục 3.1 ta có một số các kết luận:

- Khả năng tách chiết của các hệ dung môi đối với từng chất: Hệ dung môi QH1 có khả năng tách chiết $DDD > DDT > DDE$, với QH2 khả năng tách chiết $DDT \approx DDD > DDE$ và QH3 tách chiết $DDT > DDD > DDE$.
- Khả năng bị tách chiết của các hợp chất DDE tách chiết trong $QH3 > QH1 > QH2$, với hợp chất DDD hệ dung môi $QH1 > QH2 > QH3$ và đối với hợp chất DDT $QH3 > QH2 > QH1$. Cuối cùng khả năng tách chiết của hệ dung môi $QH3 > QH2 > QH1$.
- Các hệ dung môi QH1, QH2, QH3 đều có khả năng tách chiết các hợp chất DDT với hiệu suất cao. Trong đó, hợp chất DDD có khả năng bị tách chiết với hàm lượng lớn nhất.
- Tỉ lệ khối lượng của các chất thành phần sau khi tách chiết bị thay đổi so với tỉ lệ khối lượng của chúng ban đầu trong đất. Điều này cho thấy các dung môi QH đã làm biến đổi tỉ lệ của chúng từ hợp chất DDT thành hợp chất DDD làm tăng tỉ lệ khối lượng của DDD và giảm tỉ lệ khối lượng của DDT. Từ các số liệu tách chiết các hợp chất DDT, DDD, DDE, ta có thể tính được mức độ chuyển hóa hợp chất DDT thành hợp chất DDD bằng các hệ dung môi QH đạt từ 2% đến 58,89%.

- Từ các kết quả ở trên, hệ dung môi được chọn để tiến hành các thí nghiệm tiếp theo là hệ dung môi QH3 nồng độ 15% để tách DDT ra khỏi đất ô nhiễm. Vì hai lý do sau: **Một là**, hệ dung môi QH1, QH2 phải sử dụng ở nồng độ cao từ 35% (với QH1) và từ 25-40% (với QH2) có hiệu suất tách đạt trên 90%, nên sẽ tốn dung môi và kinh phí cho việc xử lý. **Hai là**, ở nồng độ nhỏ 15% QH3 hiệu suất tách chiết đã đạt hơn 95%, do vậy sẽ giảm dung môi phải sử dụng và giảm kinh phí xử lý.

3.2. Tổng hợp vật liệu gốc polyanilin (PANi)

3.2.1. Hiệu suất tổng hợp các vật liệu gốc polyanilin

Hiệu suất tổng hợp các vật liệu gốc PANi, PANi/ mùn cưa và PANi/ xơ dừa được tính theo công thức:
$$\% H = \frac{m_1 - m_2}{m_3} 100\%$$

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

m_2 là khối lượng của chất mang (xơ dừa hoặc mùn cưa) (gam).

m_3 là khối lượng của monome ANi (gam).

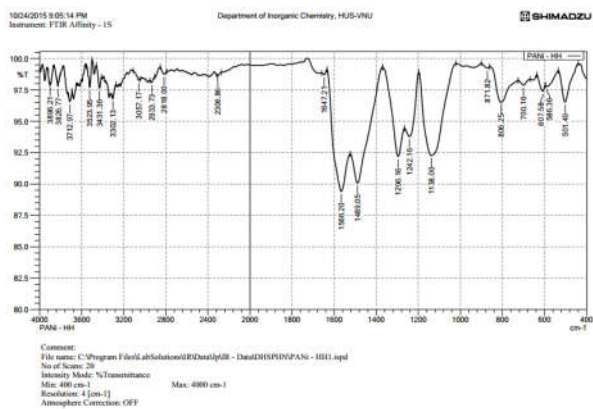
Từ các dữ kiện của quá trình tổng hợp các vật liệu gốc PANi được xử lý biến tính lai ghép với xơ dừa và mùn cưa ta thu được hiệu suất tổng hợp các vật liệu trong bảng 3.1.

Kết quả của hiệu suất tổng hợp các vật liệu hấp phụ gốc PANi/ xơ dừa, PANi/ mùn cưa đạt khá cao, quy luật hiệu suất tổng hợp tăng dần khi tăng tỉ lệ khối lượng của monome ANi so với khối lượng của xơ dừa hoặc mùn cưa.

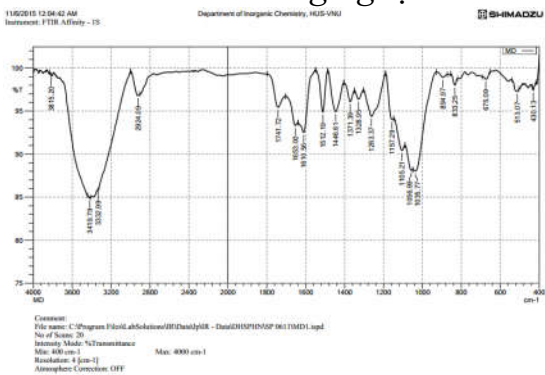
Bảng 3.1. Hiệu suất chuyển hóa anilin thành các vật liệu hấp phụ gốc PANi

Vật liệu	ANi:mùn cưa ANi:xơ dừa	m_1 (gam)	m_2 (gam)	m_3 (gam)	Hiệu suất (%)
PANi	1:0	5,00	0	4,60	92,00
PANi/ xơ dừa	2:1	13,99	5,00	10,00	89,90
	1:1	9,30	5,00	5,00	86,00
	1:2	14,16	10,00	5,00	83,20
PANi/ mùn cưa	2:1	27,85	10,00	20,00	89,25
	1:1	9,32	5,00	5,00	86,40
	1:2	28,55	20,00	10,00	85,50

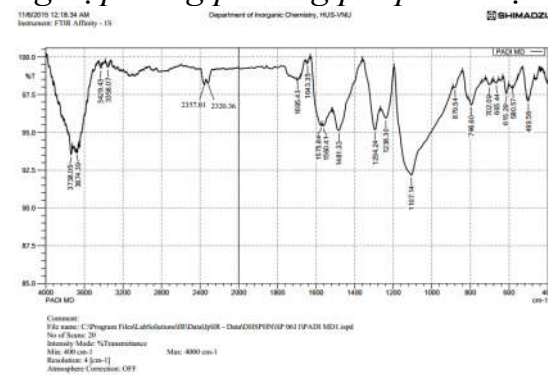
3.2.2. Kết quả phân tích vật liệu bằng phổ hồng ngoại (IR)



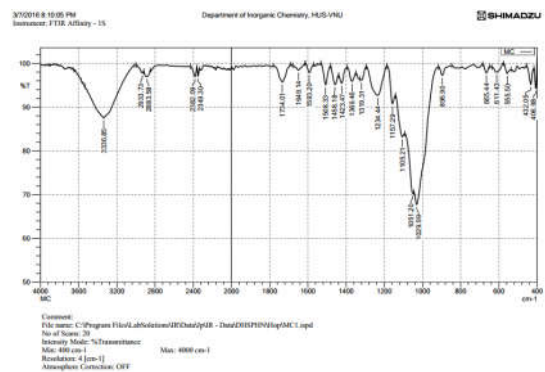
Hình 3.26. Phổ hồng ngoại của PANi tổng hợp bằng phương pháp hóa học



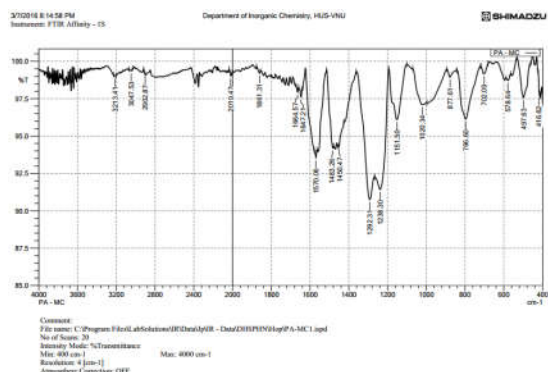
Hình 3.28. Phổ hồng ngoại của xơ dừa



Hình 3.29. Phổ hồng ngoại của vật liệu hấp phụ gốc PANi/ xơ dừa



Hình 3.31. Phổ hồng ngoại của mùn cưa



Hình 3.32. Phổ hồng ngoại của vật liệu hấp phụ gốc PANi/ mùn cưa

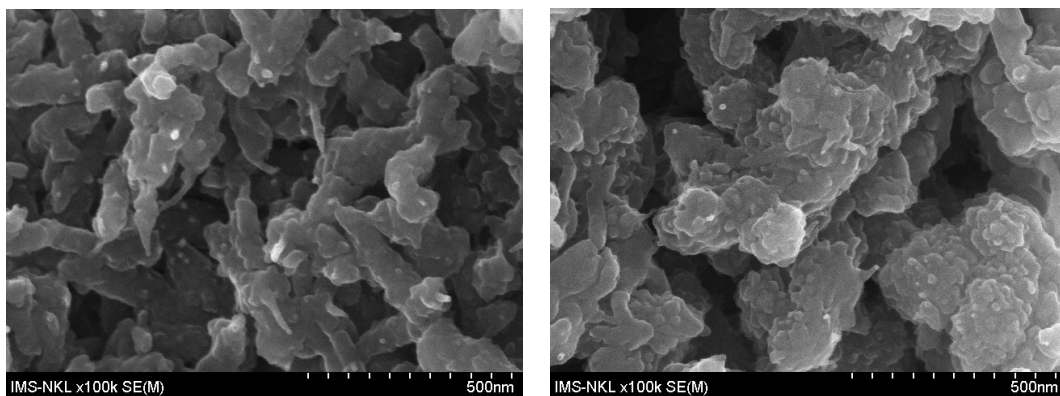
Bảng 3.2. Quy kết các vân đặc trưng cho phổ hồng ngoại các vật liệu

Tần số ν (cm ⁻¹)					Quy kết nhóm chức
PANi	Xơ dừa	PANi/xơ dừa	Mùn cưa	PANi/mùn cưa	
--	3419	3429	3336	3213	OH
--	2924; 1057	2953	2933	2902	C-OH

--	1653	1643	1649	1647	C=C
--	1105	1107	1051; 1029	1020	O-CH ₃
3431; 3302	--	3358	--	3213	N-H amin bậc 2
3057; 2933	--	3078	--	3047	C-H vòng benzen
1566	--	1560	--	1570	vòng benzoit
1489	--	1481	--	1483	quinoit dạng điamin
1296	--	1294	--	1292	-N=quinoit=N-
1242	--	1238	--	1238	C-N benzen của điamin
1138	--	1107	--	1151	C-N ⁺

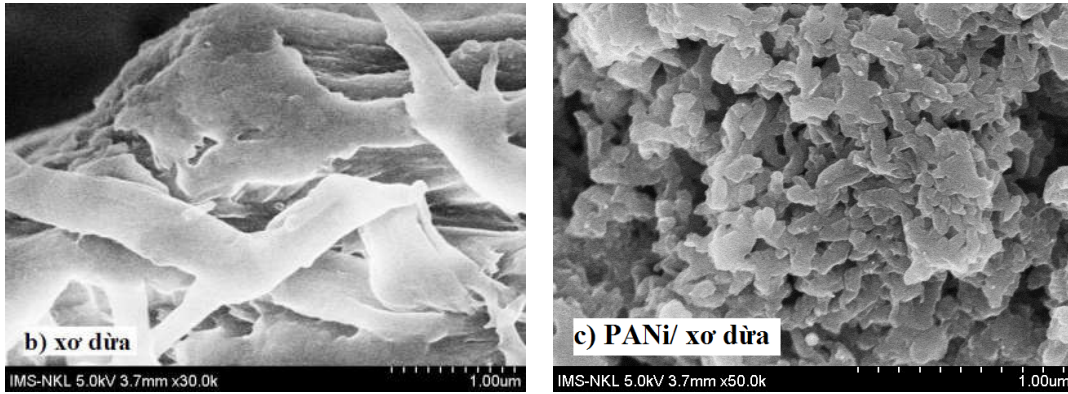
Phân tích phổ hồng ngoại của các vật liệu thu được cho thấy các đặc trưng của vật liệu, cụ thể: Đối với các vật liệu mùn cưa và xơ dừa xuất hiện các tín hiệu đặc trưng cho các hợp chất xenlulozơ, lignin. Còn trong phổ của vật liệu gốc PANi, PANi/ xơ dừa, PANi/ mùn cưa cũng xuất hiện các tín hiệu đặc trưng của PANi và các hợp chất có trong xơ dừa và mùn cưa, điều này chứng tỏ PANi đã được tổng hợp và phủ trên các vật liệu xơ dừa và mùn cưa. Tất cả các số liệu về phổ hồng ngoại của vật liệu PANi, được thể hiện trong bảng 3.2 ở trên.

3.2.3. Kết quả phân tích vật liệu bằng ảnh hiển vi điện tử quét (SEM)



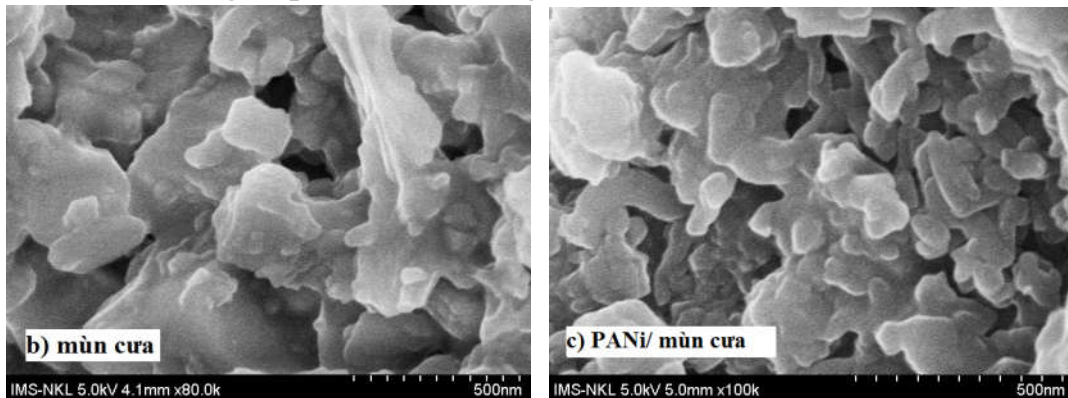
Hình 3.27. Ảnh SEM của vật liệu hấp phụ gốc PANi

Ảnh chụp bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM) trong hình 3.27 cho thấy, vật liệu hấp phụ gốc PANi tổng hợp được ở dạng sợi, xếp chồng lên nhau và xấp có đường kính sợi kích thước nanomet khoảng 35 ÷ 50 nm, phù hợp và tương đồng với các kết quả đã nghiên cứu.



Hình 3.30. Ảnh SEM của xơ dừa (b) và PANi/ xơ dừa (c)

Ảnh chụp bằng kính hiển vi điện tử quét - SEM (hình 3.30) của các vật liệu hấp phụ gốc PANi/ xơ dừa cho thấy, vật liệu hấp phụ gốc PANi tổng hợp riêng rẽ được ở dạng sợi, chồng xếp lên nhau và xếp có đường kính sợi kích thước nanomet khoảng $35 \div 50$ nm. Đối với xơ dừa sau khi được nghiền nhỏ có dạng thớ dài, xếp và kích thước vật liệu nằm trong khoảng $100 \div 500$ nm. Vì thế, ta thấy vật liệu hấp phụ gốc PANi được tổng hợp trên xơ dừa (PANi/ xơ dừa) cũng có dạng sợi, chồng xếp lên nhau và xếp với đường kính sợi kích thước nanomet trong khoảng $500 \div 600$ nm. Điều này chứng tỏ vật liệu gốc PANi đã được tổng hợp trên chất mang là xơ dừa.



Hình 3.33. Ảnh SEM của mùn cưa (b) và PANi/ mùn cưa (c)

Ảnh chụp bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM) (hình 3.33) của các vật liệu hấp phụ gốc PANi/ mùn cưa cho thấy, vật liệu hấp phụ gốc PANi tổng hợp riêng rẽ được ở dạng sợi, xếp và xếp chồng lên nhau có đường kính khoảng $35 \div 50$ nm. Đối với mùn cưa sau khi được nghiền nhỏ có dạng sợi, xếp và có kích thước nanomet nằm trong khoảng $100 \div 300$ nm. Vì thế, ta thấy vật liệu gốc PANi được tổng hợp trên mùn cưa (PANi/ mùn cưa) cũng có dạng có dạng sợi, xếp và chồng xếp lên nhau với đường kính nanomet trong khoảng $150 \div 300$ nm. Chứng tỏ, vật liệu gốc PANi đã được tổng hợp trên chất mang là mùn cưa.

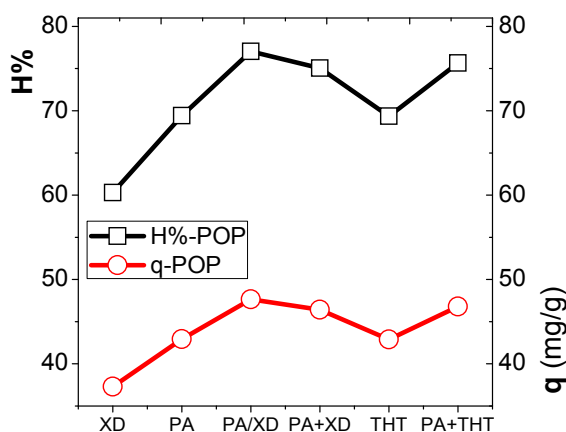
3.3. Khảo sát khả năng hấp phụ DDT của các vật liệu gốc PANi

Để đánh giá khả năng hấp phụ của các vật liệu đã tổng hợp được có nguồn gốc từ PANi trên các chất mang là xơ dừa và mùn cưa. Trong phạm vi của luận án, một số hoá chất BVTV là những hợp chất hữu cơ khó phân hủy gây ô nhiễm môi trường hiện nay (các hợp chất DDT, DDD, DDE) đã được lựa chọn để tiến hành các thí nghiệm nghiên cứu khả năng hấp phụ bằng các vật liệu gốc PANi ở các điều kiện khác nhau như: thay đổi bản chất vật liệu hấp phụ gốc PANi khác nhau, các vật liệu có tỉ lệ của monome ANi với chất mang (xơ dừa, mùn cưa) thay đổi trong quá trình tổng hợp PANi, thay đổi thời gian hấp phụ, thay đổi khối lượng của vật liệu hấp phụ, thay đổi nồng độ của chất bị hấp phụ (hóa chất BVTV).

3.3.1. Ảnh hưởng của bản chất vật liệu gốc PANi

3.3.1.2. Khả năng hấp phụ vật liệu gốc PANi/ xơ dừa

Dung lượng và hiệu suất hấp phụ hóa chất BVTV là các hợp chất hữu cơ khó phân hủy bằng các vật liệu gốc PANi và xơ dừa được thể hiện trong hình 3.37 cho thấy, khả năng hấp phụ các hợp chất DDT tổng của các vật liệu đạt dung lượng hấp phụ cao. Trong đó, các vật liệu hấp phụ đơn thuần không phối trộn lai ghép (xơ dừa, PANi, than hoạt tính) có khả năng hấp phụ kém hơn các vật liệu hấp phụ gốc PANi được phối trộn (PANi/ xơ dừa, PANi + xơ dừa, PANi + than hoạt tính). Cụ thể, xơ dừa có khả năng hấp phụ thấp nhất với dung lượng 37,29 mg/g đạt hiệu suất $H\% = 60,29\%$ và vật liệu gốc PANi/ xơ dừa và PANi + xơ dừa có khả năng hấp phụ tốt nhất, trong đó vật liệu gốc PANi/ xơ dừa có dung lượng hấp phụ $q = 47,65$ mg/g đạt hiệu suất khá cao $\%H = 77\%$.



Hình 3.37. Khả năng hấp phụ chất DDT tổng của vật liệu PANi và xơ dừa

Từ các kết quả phân tích ở trên ta có thể đưa ra kết luận sau:

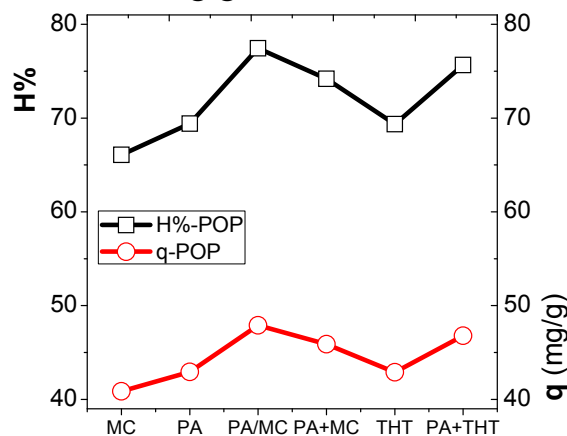
- Các vật liệu hấp phụ gốc PANi và xơ dừa đều có khả năng hấp phụ các hợp chất DDE, DDD và DDT. Trong đó, các vật liệu hấp phụ gốc PANi có sự phối trộn với xơ dừa như PANi/ xơ dừa (PA/XD), PANi + xơ dừa (PA+XD) có khả năng hấp phụ các hợp chất DDT tốt hơn các vật liệu riêng lẻ

đơn thuần như xơ dừa, PANi và than hoạt tính. Từ đó, có thể sử dụng các mẫu vật liệu hấp phụ gốc PANi lai ghép biến tính với xơ dừa để làm vật liệu hấp phụ các hợp chất DDT, DDD, DDE và các hợp chất hữu cơ khó phân hủy khác trong việc xử lý môi trường.

- Trong ba hợp chất hữu cơ khó phân hủy được hấp phụ bằng các vật liệu gốc PANi và xơ dừa đã tổng hợp được thì khả năng hấp phụ hợp chất DDE bằng các vật liệu là kém nhất và tốt nhất là hợp chất DDT đạt %H \approx 80% trong cùng một điều kiện.

3.3.1.2. Khả năng hấp phụ vật liệu gốc PANi/ mùn cưa

Hình 3.41 cho biết hiệu suất và dung lượng hấp phụ tổng các hợp chất DDE, DDD, DDT khá cao và chúng có quy luật giống như với các vật liệu hấp phụ gốc PANi/ xơ dừa đã nghiên cứu ở trên. Trong đó, các vật liệu hấp phụ như mùn cưa, than hoạt tính, PANi đều có khả năng hấp phụ kém hơn so với các vật liệu gốc PANi được phối trộn, biến tính với mùn cưa như PANi/ mùn cưa, PANi + mùn cưa. Cụ thể, mùn cưa có khả năng hấp phụ các hợp chất hữu cơ khó phân hủy kém nhất với dung lượng $q = 40,8$ mg/g đạt hiệu suất $H\% = 66\%$, vật liệu gốc PANi và mùn cưa có khả năng hấp phụ tốt nhất với dung lượng từ $45,8 \div 47,9$ mg/g và hiệu suất đạt tới 77,5%.



Hình 3.41. Khả năng hấp phụ DDT tổng của vật liệu PANi và mùn cưa
Từ các kết quả phân tích ở trên ta có thể đưa ra kết luận sau:

- Các vật liệu hấp phụ gốc PANi và mùn cưa đều có khả năng hấp phụ các hợp chất hữu cơ khó phân hủy như DDE, DDD và DDT. Trong đó, các vật liệu hấp phụ gốc PANi có sự phối trộn với mùn cưa như PANi/ mùn cưa, PANi + mùn cưa có khả năng hấp phụ tốt hơn các vật liệu riêng lẻ đơn thuần như mùn cưa, PANi và than hoạt tính. Từ đó, cũng có thể sử dụng các mẫu vật liệu hấp phụ gốc PANi được tổng hợp trên chất mang mùn cưa để làm vật liệu hấp phụ các hợp chất hữu cơ khó phân hủy khác trong việc xử lý môi trường giống như xơ dừa ở trên.

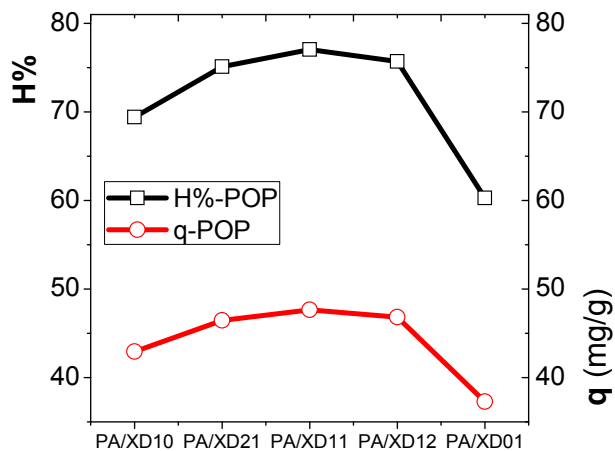
- Trong các hợp chất hữu cơ khó phân hủy được hấp phụ bằng các vật liệu gốc PANi và mùn cưa đã tổng hợp được thì khả năng hấp phụ hợp chất DDE

bằng các vật liệu là kém nhất và tốt nhất là hợp chất DDT đạt hiệu suất H% = 79,5% của vật liệu PANi/ mùn cưa.

3.3.2. Ảnh hưởng của tỉ lệ monome ANi và xơ dừa, mùn cưa ban đầu

3.3.2.1. Ảnh hưởng tỉ lệ ban đầu của monome anilin và xơ dừa

Hiệu suất và dung lượng hấp phụ hóa chất BVTV hữu cơ khó phân hủy bằng các vật liệu gốc PANi và xơ dừa với các tỉ lệ ban đầu monome anilin và xơ dừa khác nhau được thể hiện trong hình 3.45. Ta thấy, các vật liệu đã tổng hợp được đều có khả năng hấp phụ tốt các hóa chất BVTV hữu cơ khó phân hủy là DDD, DDE và DDT. Đối với vật liệu tỉ lệ ANi/ xơ dừa = 0/1 (PA/XD01), tức là không có mặt PANi trong vật liệu thì vật liệu này có khả năng hấp phụ kém nhất với dung lượng $q = 37,3$ mg/g đạt hiệu suất hấp phụ 60,28%. Tiếp theo với vật liệu tỉ lệ ANi/ xơ dừa = 1/0 (PA/XD10), tức là chỉ có mặt gốc PANi trong vật liệu hấp phụ thì khả năng hấp phụ các hợp chất POP có tăng lên so với PA/XD01, với dung lượng $q = 42,93$ mg/g đạt hiệu suất 69,4%. Khi thay đổi tỉ lệ của ANi ban đầu so với xơ dừa, nghĩa là vật liệu gốc PANi được tổng hợp trên chất mang xơ dừa (các vật liệu PA/XD12, PA/XD11 và PA/XD21) thì khả năng hấp phụ các hợp chất hữu cơ tăng lên hơn so với khi không biến tính PANi và xơ dừa, cụ thể dung lượng hấp phụ trong khoảng $q = 46,4 \div 47,65$ mg/g đạt hiệu suất tới 77%.



Hình 3.45. Khả năng hấp phụ chất DDT tổng của các vật liệu gốc PANi/ xơ dừa với các tỉ lệ ban đầu monome ANi và xơ dừa

Từ các phân tích đánh giá ở trên ta có thể đưa ra kết luận như sau:

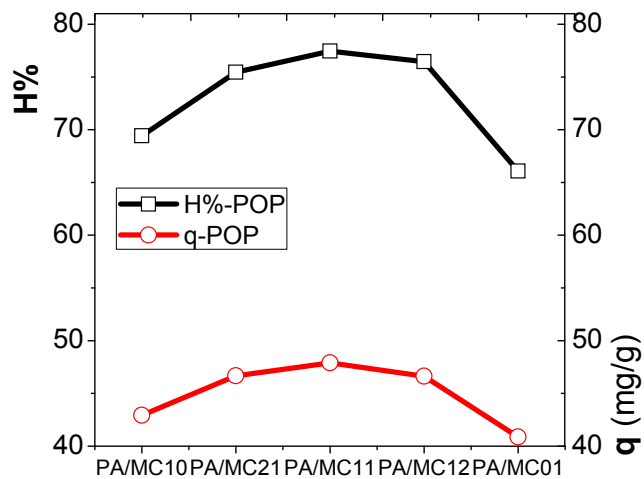
- Các vật liệu hấp phụ gốc PANi và xơ dừa với các tỉ lệ của monome anilin với xơ dừa ban đầu khác nhau đều có khả năng hấp phụ các hóa chất BVTV hữu cơ khó phân hủy gây ô nhiễm môi trường là DDT, DDD, DDE. Từ đó, có thể sử dụng các vật liệu hấp phụ gốc PANi/ xơ dừa để xử lý ô nhiễm môi trường các hóa chất BVTV hữu cơ khó phân hủy bằng việc tận dụng các phế thải của nông nghiệp rẻ tiền, dễ kiếm là xơ dừa kết hợp với polyme dẫn gốc PANi.

Trong ba hợp chất hữu cơ đã nghiên cứu xử lý là DDE, DDD và DDT ta thấy, khả năng hấp phụ hợp chất DDE là kém nhất ($q = 10,21 \div 14,15$ mg/g và H%

= 53,6 ÷ 72,2%), trong khi đó hợp chất DDD có dung lượng hấp phụ nhỏ hơn nhưng hiệu suất hấp phụ lại lớn hơn ($q = 7,73 \div 9,58$ mg/g và $H\% = 61,4 \div 76\%$), còn đối với hợp chất DDT thì có dung lượng hấp phụ lớn nhất $q = 23,9$ mg/g và đạt hiệu suất $H\% = 79\%$.

3.3.2.2. Ảnh hưởng tỉ lệ ban đầu của monome anilin và mùn cưa

Hiệu suất và dung lượng hấp phụ tổng các hợp chất hữu cơ khó phân hủy DDE, DDD, DDT bằng các vật liệu gốc PANi/ mùn cưa với các tỉ lệ ban đầu khác nhau của monome anilin và mùn cưa trong hình 3.49, ta thấy các vật liệu tổng hợp được từ anilin và mùn cưa đều có khả năng hấp phụ tốt các hóa chất BVTV hữu cơ khó phân hủy từ dịch chiết ban đầu.



Hình 3.49. Khả năng hấp phụ các chất DDT tổng của các vật liệu gốc PANi/ mùn cưa với các tỉ lệ ban đầu monome ANi và mùn cưa

Cũng tương tự như khả năng hấp phụ của riêng rẽ của từng hợp chất DDD, DDE và DDT, tổng các hợp chất POP cũng có quy luật hấp phụ giống như vậy. Cụ thể, chia thành 2 nhóm, nhóm các vật liệu PA/MC10 và PA/MC01 có khả năng hấp phụ các hợp chất POP kém và vật liệu có mặt gốc PANi (PA/MC10 có $q = 43$ mg/g đạt hiệu suất 69,4%) có dung lượng hấp phụ cao hơn vật liệu không có mặt gốc PANi (PA/MC01 có $q = 40,9$ mg/g đạt hiệu suất 66%). Tiếp theo, là nhóm các vật liệu có khả năng hấp phụ các hợp chất DDT tốt hơn (PA/MC21, PA/MC11 và PA/MC12) có dung lượng hấp phụ trong khoảng $q = 45,9 \div 46,7$ mg/g đạt hiệu suất $H\% = 75,4 \div 77,5\%$.

Từ những phân tích đánh giá ở trên ta có thể đưa ra kết luận sau:

- Các vật liệu hấp phụ gốc PANi và mùn cưa với các tỉ lệ ban đầu của monome ANi/ mùn cưa khác nhau cũng đều có khả năng hấp phụ các hóa chất BVTV hữu cơ khó phân hủy gây ô nhiễm môi trường (DDE, DDD, DDT) với kết quả tốt từ dịch chiết. Từ đó, có thể nghiên cứu sử dụng các vật liệu hấp phụ gốc PANi/ mùn cưa để hấp phụ các hóa chất BVTV hữu cơ khó phân hủy gây ô nhiễm môi trường DDT, DDD, DDE bằng việc tận dụng các phế thải dễ kiếm và rẻ tiền của các cơ sở sản xuất đồ gỗ là mùn cưa kết hợp với gốc PANi.

- Trong các hợp chất hữu cơ khó phân hủy gây ô nhiễm môi trường đã nghiên cứu hấp phụ là DDE, DDD và DDT. Ta thấy, khả năng xử lý hợp chất DDE là kém nhất đạt hiệu suất trong khoảng $H\% = 54,9 \div 72,5\%$ với dung lượng hấp phụ đạt $q = 10,46 \div 13,8$ mg/g. Tiếp theo, hợp chất DDD có hiệu suất xử lý đạt $H\% = 70,5 \div 75,53\%$ với dung lượng hấp phụ nhỏ hơn trong khoảng $q = 8,7 \div 9,51$ mg/g. Hợp chất có hiệu suất xử lý cao nhất là DDT có dung lượng hấp phụ lớn nhất với $q = 23,7$ mg/g và đạt hiệu suất $H\% = 77,53 \%$.

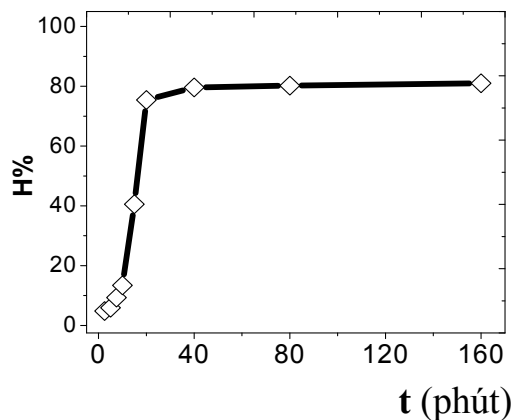
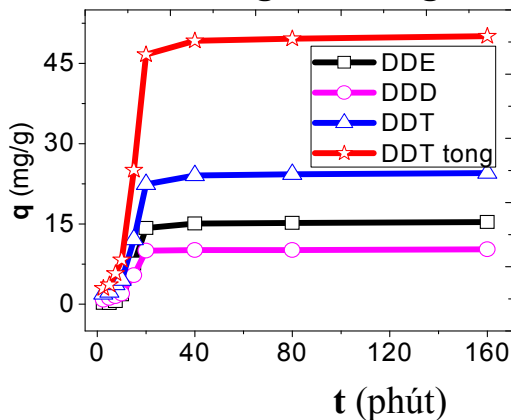
✓ **Kết luận về khả năng hấp phụ của vật liệu gốc PANi**

Từ các phân tích, đánh giá khả năng xử lý hấp phụ các hợp chất DDT, DDD, DDE bằng các vật liệu hấp phụ gốc PANi, xơ dừa và mùn cưa đã tổng hợp được trong **mục 3.3.1** và **mục 3.3.2**, ta có thể kết luận chung như sau:

- Trong các mẫu vật liệu polyme dẫn điện gốc PANi/ xơ dừa và PANi/ mùn cưa, đều có khả năng hấp phụ xử lý các hợp chất DDT, DDD, DDE từ dung dịch tách chiết đất ô nhiễm hóa chất BVTV với hiệu suất cao từ $60,3 \div 77,53\%$ với dung lượng hấp phụ DDT tổng đạt từ $37,3 \div 47,9$ mg/g.
- Các vật liệu hấp phụ gốc PANi biến tính với xơ dừa và mùn cưa có thể được nghiên cứu để đưa vào ứng dụng xử lý dung dịch nước chứa các hợp chất hữu cơ gây ô nhiễm môi trường như hóa chất BVTV, nước thải từ các nhà máy dệt nhuộm, làng nghề,....

Sau khi đã tiến hành làm các thí nghiệm nghiên cứu sự ảnh hưởng của khả năng hấp phụ hóa chất BVTV hữu cơ khó phân hủy bằng các loại vật liệu hấp phụ gốc PANi/ xơ dừa và PANi/ mùn cưa và trong khuôn khổ của luận án tôi đã chọn vật liệu hấp phụ gốc PANi/ xơ dừa với tỉ lệ ban đầu của monome anilin/ xơ dừa = 1/1 (có $q = 47,65$ mg/g và $H\% = 77 \%$) để tiến hành các nghiên cứu tiếp theo với các điều kiện như thời gian hấp phụ, khối lượng của vật liệu hấp phụ, nồng độ ban đầu của chất bị hấp phụ (DDT, DDD, DDE) và nghiên cứu các mô hình đẳng nhiệt hấp phụ đối với vật liệu này.

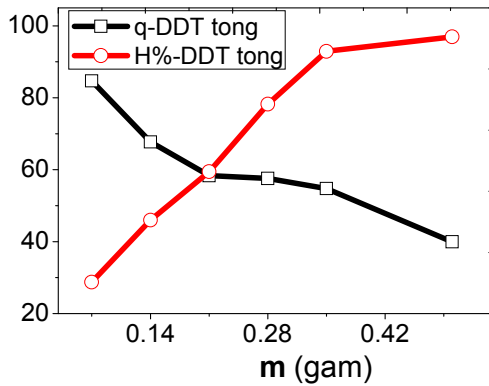
3.3.3. Ảnh hưởng của thời gian



Hình 3.50. Ảnh hưởng của thời gian đến dung lượng hấp phụ và hiệu suất hấp phụ các hợp chất DDT bằng vật liệu gốc PANi/ xơ dừa

Khả năng hấp phụ các hợp chất DDT tăng lên trong khoảng thời gian ban đầu từ 0 ÷ 40 phút và trong khoảng thời gian từ 40 ÷ 160 phút thì dung lượng hấp phụ và hiệu suất hấp phụ có tăng nhưng thay đổi không đáng kể ($q = 49,2 \div 50,1$ và $H\% = 79,6 \div 81\%$), chứng tỏ quá trình hấp phụ các hợp chất hữu cơ khó phân hủy bằng vật liệu gốc PANi/ xơ dừa đã đạt tới trạng thái cân bằng. Vì vậy, thời gian có thể đạt cân bằng hấp phụ của các hợp chất DDT bằng vật liệu PANi/ xơ dừa là 60 phút.

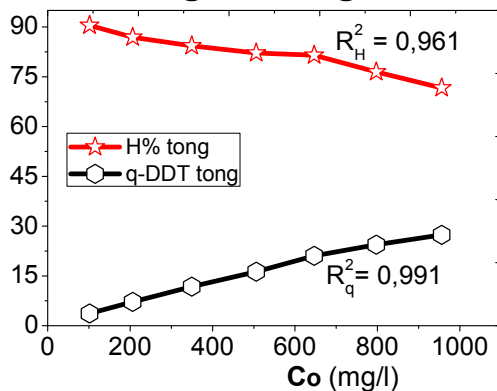
3.3.4. Ảnh hưởng của khối lượng vật liệu hấp phụ



Hình 3.54. Khả năng hấp phụ các chất hợp DDT tổng khi thay đổi khối lượng của vật liệu hấp phụ

Hiệu suất hấp phụ của các hợp chất DDE, DDD, DDT riêng rẽ và tổng các hợp chất POP đều tăng lên rất mạnh khi tăng khối lượng của vật liệu hấp phụ từ 0,07 gam đến 0,35 gam, khi tiếp tục tăng khối lượng vật liệu từ 0,35 gam đến 0,5 gam ta thấy hiệu suất hấp phụ không tăng lên nhiều chỉ từ **93 ÷ 97%**, 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 vật liệu gốc PANi/ xơ dừa đã sử dụng.

3.3.5. Ảnh hưởng của nồng độ chất bị hấp phụ ban đầu



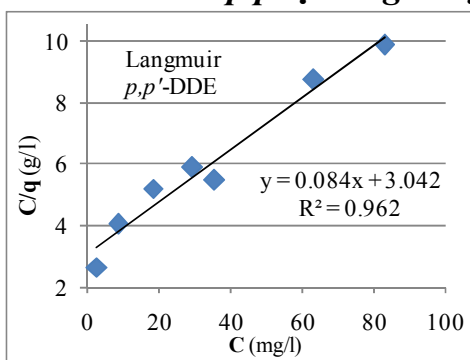
Hình 3.60. Ảnh hưởng của nồng độ chất bị hấp phụ ban đầu đến hiệu suất và dung lượng hấp phụ của các hợp chất DDT

Sự ảnh hưởng của nồng độ chất bị hấp phụ ban đầu đến dung lượng hấp phụ các hợp chất DDT bằng vật liệu hấp phụ gốc PANi/ xơ dừa được thể hiện trong các hình từ 3.55 đến hình 3.60. Ta thấy, trong khoảng nồng độ được nghiên cứu khảo sát thay đổi đều có chung quy luật là khi tăng nồng độ chất bị hấp phụ ban đầu thì dung lượng hấp phụ đều tăng lên theo dạng tuyến tính (hay dung lượng hấp phụ tỉ lệ thuận với nồng độ chất bị hấp phụ), nhưng hiệu suất hấp phụ của quá trình lại giảm xuống theo tuyến tính (hay hiệu suất hấp phụ tỉ lệ nghịch với nồng độ chất bị hấp phụ).

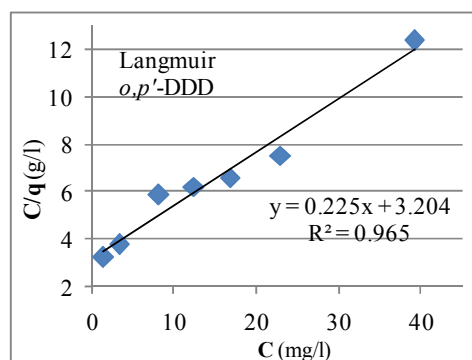
Các hợp chất p,p' -DDE, o,p' -DDT và p,p' -DDT (hình 3.55, 3.58 và 3.59) có dung lượng hấp phụ tăng lên đồng đều trong các khoảng tăng nồng độ chất bị hấp phụ. Đối với các hợp chất o,p' -DDD và p,p' -DDD (hình 3.56 và 3.57), khi nồng độ chất bị hấp phụ tăng lên, dung lượng hấp phụ có xu hướng tăng chậm dần ở trong khoảng tăng nồng độ cuối cùng, nhưng điều đó không làm thay đổi mối quan hệ giữa nồng độ chất bị hấp phụ với hiệu suất và dung lượng hấp phụ POP tổng là theo tuyến tính với hệ số xác định $R^2_H = 0,961$ và $R^2_q = 0,991$; (hình 3.60) từ khoảng nồng độ ban đầu $C_{01} = 101,4$ mg/L (có $q = 3,7$ mg/g và $H\% = 90,5\%$) đến nồng độ $C_{07} = 955,86$ mg/L (với $q = 27,4$ mg/g và $H\% = 71,7\%$).

3.4. Mô hình hấp phụ (hấp phụ) đẳng nhiệt

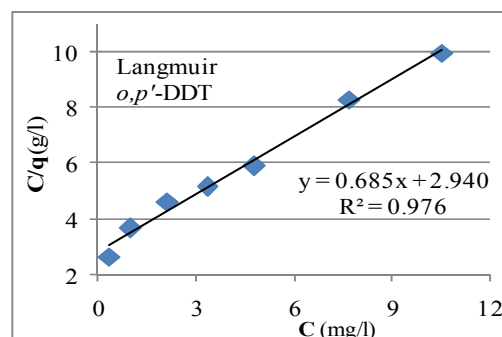
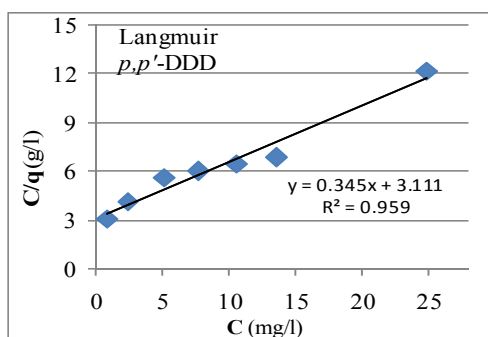
3.4.1. Mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir



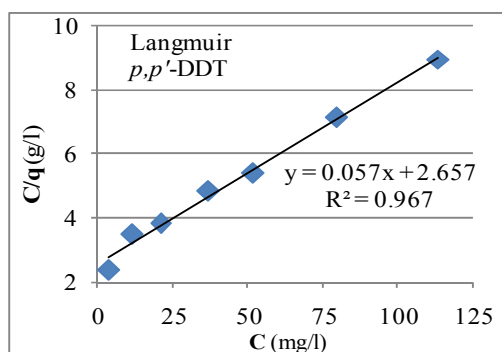
Hình 3.61. Phương trình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir của vật liệu PANi/ xơ dừa đối với hợp chất p,p' -DDE



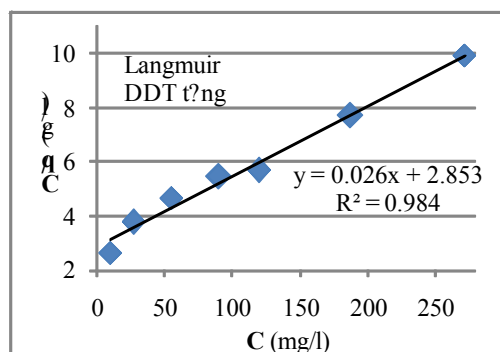
Hình 3.63. Phương trình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir của vật liệu hấp phụ gốc PANi/ xơ dừa đối với o,p' -DDD



Hình 3.65. Phương trình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir của vật liệu hấp phụ gốc PANi/ xơ dừa đối với p,p'-DDD



Hình 3.67. Phương trình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir của vật liệu hấp phụ gốc PANi/ xơ dừa đối với o,p'-DDT



Hình 3.69. Phương trình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir của vật liệu hấp phụ gốc PANi/ xơ dừa đối với p,p'-DDT

Hình 3.71. Phương trình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir của vật liệu gốc PANi/ xơ dừa đối với các chất DDT tổng

Bảng 3.15. Các giá trị thông số cho mô hình đẳng nhiệt Langmuir

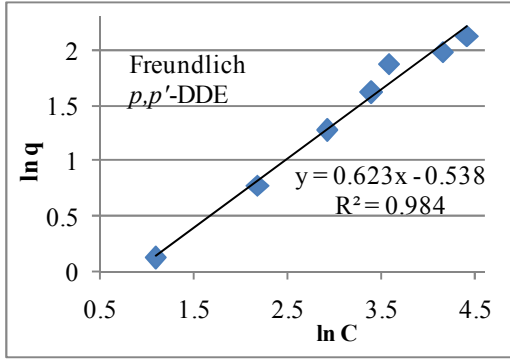
Chất	Phương trình dạng tuyến tính	R ²	q _{max} (mg/g)	K _L (l/mg)
p,p'-DDE	y = 0,084x + 3,042	0,962	11,9	0,0276
o,p'-DDD	y = 0,225x + 3,204	0,965	4,45	0,07
p,p'-DDD	y = 0,345x + 3,111	0,959	2,9	0,110
o,p'-DDT	y = 0,685x + 2,940	0,976	1,46	0,233
p,p'-DDT	y = 0,057x + 2,657	0,967	17,54	0,0214
POP tổng	y = 0,026x + 2,853	0,984	38,46	0,009

Từ tất cả các kết quả phân tích đánh giá về mô hình đẳng nhiệt Langmuir của các hợp chất DDT ở trên, có thể đưa ra kết luận sau:

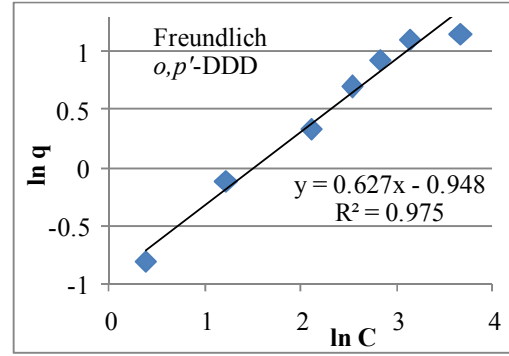
- Các hóa chất BVTV - DDT đều có khả năng bị hấp phụ tuân theo mô hình đẳng nhiệt Langmuir bằng vật liệu hấp phụ gốc PANi/ xơ dừa, quá trình hấp phụ có sự phù hợp giữa lý thuyết và thực nghiệm đối với mô hình đẳng nhiệt Langmuir.
- Hệ số xác định R² của mô hình đối với từng hợp chất riêng rẽ và DDT tổng đều khá cao, thuộc trong khoảng từ 0,959 ÷ 0,984. Trong đó, mô hình của POP tổng là sự phù hợp lớn nhất (R² = 0,984).
- Tham số cân bằng Langmuir R_L nằm trong khoảng 0 < R_L < 1 là giá trị thuận lợi và phù hợp cho mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir.

Giá trị dung lượng hấp phụ cực đại q_{max} DDT tổng = 38,46 mg/g phù hợp với từng hợp chất khi nghiên cứu riêng rẽ và kết quả nghiên cứu hấp phụ 4,4'-DDT khi sử dụng vật liệu khác.

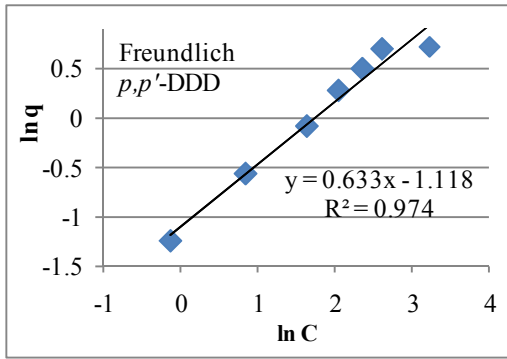
3.4.2. Mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Freundlich



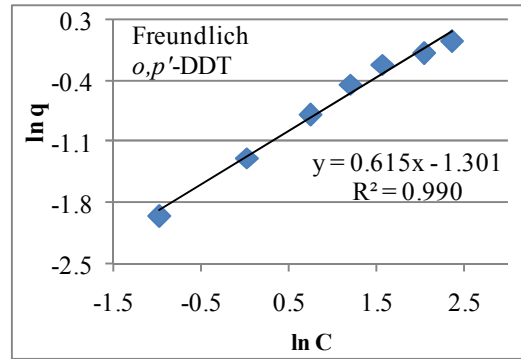
Hình 3.73. Phương trình đẳng nhiệt Freundlich của vật liệu hấp phụ gốc PANI/ xơ dừa đối với chất p,p' -DDE



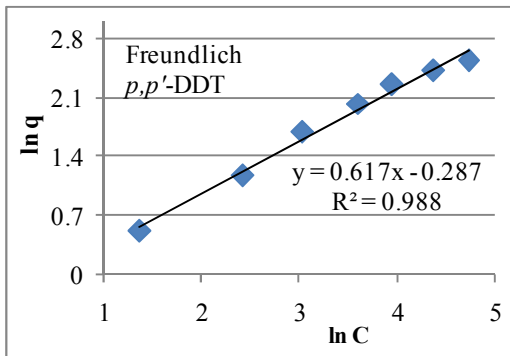
Hình 3.74. Phương trình đẳng nhiệt Freundlich của vật liệu hấp phụ gốc PANI/ xơ dừa đối với chất o,p' -DDD



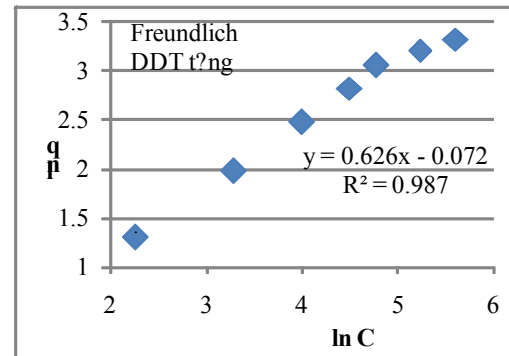
Hình 3.75. Phương trình đẳng nhiệt Freundlich của vật liệu hấp phụ gốc PANI/ xơ dừa đối với chất p,p' -DDD



Hình 3.76. Phương trình đẳng nhiệt Freundlich của vật liệu hấp phụ gốc PANI/ xơ dừa đối với chất o,p' -DDT



Hình 3.77. Phương trình đẳng nhiệt Freundlich của vật liệu hấp phụ gốc PANI/ xơ dừa đối với chất p,p' -DDT



Hình 3.78. Phương trình đẳng nhiệt Freundlich của vật liệu gốc PANI/ xơ dừa đối với DDT tổng

Các hình từ 3.73 đến hình 3.78 là các đồ thị biểu diễn phương trình 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 trình bày trong bảng 3.16.

Bảng 3.16. Các giá trị thông số cho mô hình đẳng nhiệt Freundlich

Chất	Phương trình dạng tuyến tính	R ²	n	K _F
<i>p,p'</i> -DDE	$y = 0,623x - 0,538$	0,984	1,605	1,71
<i>o,p'</i> -DDD	$y = 0,627x - 0,948$	0,975	1,595	2,58
<i>p,p'</i> -DDD	$y = 0,633x - 1,118$	0,974	1,580	3,06
<i>o,p'</i> -DDT	$y = 0,615x - 1,301$	0,990	1,626	3,67
<i>p,p'</i> -DDT	$y = 0,617x - 0,287$	0,988	1,621	1,33
DDT tổng	$y = 0,626x - 0,072$	0,987	1,598	1,08

Từ bảng 3.16 có đưa ra các nhận xét sau:

- Giá trị hệ số n trong mô hình đẳng nhiệt Freundlich: $1 < n < 10$ đều nằm trong khoảng thuận lợi cho mô hình đẳng nhiệt Freundlich [105, 106].
- Các hệ số tương quan hồi quy tuyến tính R^2 đạt các giá trị khá cao trong khoảng $0,974 \leq R^2 \leq 0,990$, giá trị này cũng khẳng định rằng quá trình hấp phụ tuân theo mô hình đẳng nhiệt Freundlich. Trong đó, hợp chất *o,p'*-DDT tuân theo mô hình Freundlich phù hợp nhất ($R^2 = 0,990$) và hợp chất *p,p'*-DDE tuân theo mô hình với mức độ phù hợp là nhỏ nhất ($R^2 = 0,974$). Tuy nhiên, các thông số K_F đặc trưng cho khả năng hấp phụ của hệ lại có giá trị nhỏ $1,08 \leq K_F \leq 3,67$ (mg/g), điều này đồng nghĩa với việc hệ có khả năng hấp phụ kém nên không phù hợp khi sử dụng mô hình đẳng nhiệt Freundlich để đánh giá quá trình hấp phụ này.

Từ tất cả các phân tích về mô hình đẳng nhiệt Langmuir và Freundlich, đánh giá quá trình hấp phụ của vật liệu hấp phụ gốc PANi/ xơ dừa bằng hai mô hình đẳng nhiệt trên có thể đưa ra các nhận xét sau:

- Hợp chất *p,p'*-DDE: Quá trình hấp phụ *p,p'*-DDE bằng vật liệu hấp phụ gốc PANi/ xơ dừa đều phù hợp với cả hai mô hình đẳng nhiệt Langmuir và Freundlich, trong đó mô hình đẳng nhiệt Langmuir phù hợp và thuận lợi hơn mô hình Freundlich do có hệ số Freundlich K_F nhỏ. Từ đó, xác định được dung lượng hấp phụ cực đại của *p,p'*-DDE bằng vật liệu PANi/ xơ dừa $q_{max} = 11,9$ mg/g và giá trị $K_L = 0,0276$ l/mg nằm trong khoảng thuận lợi cho quá trình hấp phụ [101, 106, 107].
- Hợp chất *o,p'*-DDD: Quá trình hấp phụ *o,p'*-DDD bằng vật liệu gốc PANi/ xơ dừa đều có hệ số xác định cao $R^2 = 0,965$ đối với mô hình đẳng nhiệt Langmuir và $R^2 = 0,975$ đối với mô hình đẳng nhiệt Freundlich, chứng tỏ đều phù hợp với cả hai mô hình đó nhưng sau khi phân tích các thông số động học thấy mô hình Langmuir phù hợp hơn mô hình Freundlich với dung lượng hấp phụ $q_{max} = 4,45$ mg/g và hằng số $K_L = 0,07$ l/mg.

- Hợp chất *p,p'*-DDD: Cũng tương tự như *o,p'*-DDD thì hợp chất *p,p'*-DDD có hệ số tương quan cao $R^2 = 0,959$ đối với mô hình đẳng nhiệt Langmuir và $R^2 = 0,974$ đối với mô hình đẳng nhiệt Freundlich. Mô hình Langmuir phù hợp hơn mô hình Freundlich với dung lượng hấp phụ $q_{max} = 2,9$ mg/g và hằng số $K_L = 0,110$ l/mg.
- Hợp chất *o,p'*-DDT: Quá trình hấp phụ *o,p'*-DDT bằng vật liệu gốc PANi/ xơ dừa tuân theo mô hình đẳng nhiệt Langmuir với $R^2 = 0,976$ và mô hình đẳng nhiệt Freundlich với $R^2 = 0,990$. Trong đó, mô hình Langmuir phù hợp hơn mô hình Freundlich và đã xác định được dung lượng hấp phụ cực đại cho hợp chất *o,p'*-DDT là $q_{max} = 1,46$ mg/g và hằng số $K_L = 0,233$ l/mg.
- Hợp chất *p,p'*-DDT: Quá trình hấp phụ *o,p'*-DDT bằng vật liệu gốc PANi/ xơ dừa tuân theo mô hình đẳng nhiệt Langmuir với $R^2 = 0,967$ và mô hình đẳng nhiệt Freundlich với $R^2 = 0,988$. Trong đó, mô hình Langmuir phù hợp hơn mô hình Freundlich với các thông số hợp lý hơn và xác định được dung lượng hấp phụ cho hợp chất *o,p'*-DDT là $q_{max} = 17,54$ mg/g và hằng số $K_L = 0,0214$ l/mg.
- Các hợp chất DDT tổng: Là sự tổng hợp của các hợp chất riêng rẽ ở trên nên xét chung cho cả quá trình hấp phụ các hợp chất hữu cơ khó phân hủy POP bằng vật liệu gốc PANi/ xơ dừa đều tuân theo hai mô hình đẳng nhiệt Langmuir (có $R^2 = 0,984$) và Freundlich (có $R^2 = 0,987$), xét cho cả quá trình giữa lý thuyết và thực nghiệm thấy mô hình Langmuir là phù hợp hơn với dung lượng hấp phụ cực đại $q_{max} = 38,46$ mg/g và hằng số $K_L = 0,009$ l/mg.

Kết luận chung: Quá trình cân bằng hấp phụ các hợp chất DDT, DDD, DDE bằng vật liệu gốc PANi/ xơ dừa phù hợp hơn với mô hình đẳng nhiệt Langmuir, do vậy có thể kết luận rằng các hợp chất này được hấp phụ đơn lớp trên bề mặt của vật liệu hấp phụ có cấu trúc đồng nhất, tức các cấu tử của hợp chất DDT, DDD, DDE đã được hấp phụ bởi các tâm hoạt tính đồng nhất trên bề mặt của PANi/ xơ dừa và quá trình này là hấp phụ đơn lớp.

3.5. Định hướng tiếp theo xử lý phân hủy các hợp chất DDT

Sau khi đã hấp phụ và thu được các hợp chất DDT, DDD, DDE tách chiết được từ đất bằng các vật liệu gốc PANi, có 2 hướng để nghiên cứu xử lý triệt để các chất DDT:

1. Vật liệu PANi đã chứa các hợp chất của DDT sẽ được mang đi phân hủy bằng phương pháp đốt, phương pháp này sẽ chỉ tốn rất ít kinh phí vì khối lượng xử lý là rất nhỏ so với việc phải vận chuyển hàng tấn đất ô nhiễm đến các nhà máy xi măng để đốt như hiện nay đang làm.

2. Các hợp chất của DDT sẽ được giải hấp bằng các dung môi thích hợp sau đó được xử lý phân hủy bằng các phương pháp hóa học và điện hóa trong hệ điện ly ($C_2H_5OH + CaCl_2$) thành các hợp chất không độc hại, không gây ô nhiễm môi trường. (công trình số 5 và số 7 trong *Danh mục công trình khoa học đã công bố, trang 126*).

KẾT LUẬN

Đề tài luận án đã nghiên cứu quá trình tách chiết (chiết rửa) đất bị ô nhiễm DDT bằng các dung môi hữu cơ QH1, QH2, QH3 chứa các gốc ancol mạch thẳng và đã nghiên cứu sự ảnh hưởng của các yếu tố như số lần tách chiết, dung môi tách chiết, khối lượng và tỉ lệ khối lượng các DDT thành phần (DDT, DDE và DDD) tách chiết được.

Đặc biệt đã tổng hợp được các vật liệu polyme dẫn điện trên cơ sở gốc polyanilin được xử lý biến tính lai ghép với các vật liệu chất mang là xơ dừa, mùn cưa ở các điều kiện khác nhau về tỉ lệ khối lượng ban đầu của monome anilin với xơ dừa hoặc mùn cưa. Sử dụng các vật liệu gốc PANi/ xơ dừa và PANi/ mùn cưa đã tổng hợp được để nghiên cứu xử lý các hợp chất DDT, DDD, DDE tách chiết được từ đất ô nhiễm ở các điều kiện khác nhau như bản chất vật liệu về tỉ lệ ban đầu của monome anilin và xơ dừa hoặc mùn cưa, thời gian hấp phụ, khối lượng vật liệu hấp phụ và nồng độ chất hấp phụ của DDT, DDD, DDE.

Từ các nghiên cứu các nội dung của luận án ở trên, có thể đưa ra một số kết luận sau:

1. Các hệ dung môi QH1, QH2, QH3 có khả năng chiết tách (chiết rửa) và làm sạch các hóa chất BVTV, gồm ba chất thành phần là DDT 63,68%, DDD 31,11%, DDE 4,31% từ đất bị ô nhiễm với hiệu suất của tổng ba lần chiết rửa liên tiếp nhau của các dung môi đều rất cao; cụ thể, hệ dung môi QH1 đạt đến 96,20%, hệ dung môi QH2 đạt đến 96,364% và riêng hệ dung môi QH3 đạt đến 96,884% ngay ở nồng độ thấp 15%. Điều đó cho thấy việc chiết rửa đất ô nhiễm DDT bằng 3 hệ dung môi trên có thể ứng dụng để xử lý làm sạch môi trường đất bị ô nhiễm.
2. Đã tổng hợp được 07 vật liệu polyme dẫn điện gốc PANi, trong đó có 06 vật liệu được xử lý biến tính lai ghép với các chất mang là xơ dừa và mùn cưa bằng phương pháp trùng hợp hóa học với các tỉ lệ khối lượng ban đầu của monome anilin và xơ dừa hoặc mùn cưa với các tỉ lệ khác nhau là 1/2; 1/1; 2/1. Hiệu suất tổng hợp các loại vật liệu trên khá cao từ 83,20 ÷ 92,00%. Các vật liệu tổng hợp được đã được phân tích đặc tính của chúng các phương pháp bằng phổ hồng ngoại (IR) và ảnh hiển vi điện tử quét

(SEM), từ kết quả đó khẳng định rằng PANi được hình thành trên chất mang là xơ dừa và mùn cưa có dạng xốp với kích thước nanomet.

3. Kết quả nghiên cứu quá trình hấp phụ các hợp chất DDT, DDD, DDE trong dịch chiết bằng các vật liệu đã tổng hợp được trên cho thấy, mặc dù được tổng hợp trong điều kiện khác về thành phần tỉ lệ khối lượng ban đầu của monome anilin với xơ dừa hoặc mùn cưa (các tỉ lệ 1/2; 1/1; 2/1) nhưng đều có khả năng hấp phụ các hợp chất DDT, DDD, DDE với hiệu suất cao từ 60,3 ÷ 77,53%.
4. Xác định được dung lượng hấp phụ của vật liệu, trong đó dung lượng hấp phụ DDT tổng tương ứng với các vật liệu là PANi có $q = 42,93$ mg/g, vật liệu PANi/ mùn cưa với tỉ lệ ANi/ mùn cưa là 2/1, 1/1, 1/2 có dung lượng hấp phụ tương ứng là 46,66; 47,89; 46,63 mg/g và vật liệu PANi/ xơ dừa với tỉ lệ ANi/ xơ dừa là 2/1, 1/1, 1/2 có dung lượng hấp phụ tương ứng là 46,45; 47,64; 46,82 mg/g. Trong đó, các vật liệu gốc PANi được tổng hợp trên chất mang mùn cưa và xơ dừa có khả năng hấp phụ DDT tốt hơn so với các vật liệu đơn thuần riêng lẻ hoặc phối trộn theo kiểu cơ học với nhau.
5. Đã xác định được thời gian đạt cân bằng hấp phụ các hóa chất BVTV bằng vật liệu polyme dẫn điện gốc PANi/ xơ dừa là thời gian từ 30 ÷ 40 phút.
6. Sự hấp phụ DDT từ dịch chiết tuân theo mô hình đẳng nhiệt Langmuir với tham số cân bằng Langmuir $0 < R_L < 1$, Đối với mô hình Freundlich, K_F đặc trưng cho khả năng hấp phụ của hệ lại có giá trị nhỏ $1,08 \leq K_F \leq 3,67$ (mg/g), qua đó cho thấy mô hình đẳng nhiệt Langmuir phù hợp hơn so với mô hình đẳng nhiệt Freundlich.

Kiến nghị: Cần có thêm các nghiên cứu sâu hơn của quá trình tách chiết DDT từ đất và quá trình hấp phụ của DDT bằng các vật liệu gốc PANi về cơ chế, nhiệt động học,... để làm rõ khả năng hấp phụ của vật liệu gốc PANi đối với DDT.

NHỮNG ĐIỂM MỚI CỦA LUẬN ÁN

1. Nghiên cứu xử lý tách chiết các hợp chất DDT, DDD, DDE từ đất bị ô nhiễm bằng các hệ dung môi hữu cơ QH1, QH2, QH3 với hiệu suất cao, từ đó mở ra một hướng đi mới trong việc xử lý những địa điểm nóng về ô nhiễm các hóa chất BVTV bằng phương pháp chiết rửa với các hệ dung môi gốc ancol mạch thẳng thân thiện môi trường, thay thế cho công nghệ đốt không chắc chắn và tốn kém như hiện nay.

2. Tổng hợp được các vật liệu trên cơ sở PANi được xử lý tổng hợp trên chất mang là các vật liệu phế thải như xơ dừa, mùn cưa ở các điều kiện khác nhau có kích thước cỡ nanomet và các vật liệu này được sử dụng để hấp phụ các chất hữu cơ gây ô nhiễm là hóa chất BVTV gồm DDT, DDD, DDE chiết tách đất ô nhiễm, đạt dung lượng hấp phụ đến trên 45 mg/g.
3. Kết quả phân tích cho thấy, có sự chuyển hóa từ DDT thành DDD trong quá trình chiết tách với các hệ dung môi QH đạt từ $2,00 \div 58,89\%$. Điểm mới là đã xác định có sự chuyển hóa trong quá trình chiết rửa hóa chất BVTV và định lượng được mức độ chuyển hóa.
4. Từ kết quả nghiên cứu áp dụng các mô hình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir và Freundlich cho các vật liệu PANi/ xơ dừa và PANi/ mùn cưa đối với các hợp chất DDT, DDD, DDE cho thấy mô hình đẳng nhiệt Langmuir phù hợp với thực nghiệm hơn so với mô hình đẳng nhiệt Freundlich.

CÁC CÔNG TRÌNH KHOA HỌC ĐÃ CÔNG BỐ

1. **Nguyễn Quang Hợp**, Lê Thị Thùy Dương, Phan Thị Ngát, Dương Quang Huân, Nguyễn Văn Bằng, Lê Xuân Quế (2013), *Nghiên cứu tách thuốc bảo vệ thực vật khó phân hủy (POP) tồn dư trong đất bằng phương pháp chiết nước với phụ gia QH1*, Tạp chí Hóa học, T. 51 (6ABC), 445-448.
2. **Nguyễn Quang Hợp**, Phạm Thị Lâm, Dương Quang Huân, Nguyễn Văn Bằng, Trần Quang Thiện, Lê Xuân Quế. *Nghiên cứu tách thuốc bảo vệ thực vật khó phân hủy (POP) tồn dư trong đất bằng phương pháp chiết nước với phụ gia QH3*. Kỷ yếu HNKH Cán bộ trẻ các trường ĐHSPT toàn quốc lần thứ IV, Hải Phòng, 2014, 475-481.
3. **Nguyễn Quang Hợp**, Trần Quang Thiện, Dương Quang Huân, Nguyễn Văn Bằng, Lê Xuân Quế (2015), *Nghiên cứu tách thuốc bảo vệ thực vật khó phân hủy (POP) tồn dư trong đất bằng phương pháp chiết nước với phụ gia QH2*, Tạp chí Hóa học, T. 53 (4E1), 1-4.
4. **Nguyễn Quang Hợp**, Trần Quang Thiện, Dương Quang Huân, Nguyễn Văn Bằng, Lê Xuân Quế (2015), *Nghiên cứu sự ảnh hưởng của các chất phụ gia đến hiệu quả chiết rửa đất ô nhiễm thuốc bảo vệ thực vật khó phân hủy*, Tạp chí Hóa học, T. 53 (5E3), 103-106.
5. Trần Quang Thiện, **Nguyễn Quang Hợp**, Dương Quang Huân, Nguyễn Văn Bằng, Lê Xuân Quế (2015). *Phân hủy thuốc bảo vệ thực vật tách chiết từ đất ô nhiễm*, Tạp chí Hóa học, T. 53 (5E3), 99-102.
6. **Nguyễn Quang Hợp**, Trần Thị Hà, Dương Quang Huân, Lê Xuân Quế (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), 221-225.

7. Trần Quang Thiện, **Nguyễn Quang Hợp**, Lê Xuân Quế (2016). *Xác định thế và dòng động học của phản ứng khử DDT trên đường phân cực CV*, Tạp chí phân tích Lý, Hóa và Sinh học, Tập 21, số 3, 85-92.
8. **Nguyen Quang Hop**, Le Xuan Que (2017), *Study synthesis of PANi/ coir material for adsorption of DDT in contaminated soil extraction*, Vietnam Journal of Chemistry. (Đã nhận đăng vào số 5, tập 55, năm 2017).

*** Ngoài ra các kết quả nghiên cứu của luận án còn được giới thiệu tại các Hội thảo Khoa học chuyên ngành:**

1. Hội nghị Hóa học Toàn quốc lần thứ 6, Hà Nội, 2013.
2. Hội thảo Khoa học Cán bộ trẻ các trường Đại học Sư phạm Toàn quốc lần thứ IV, Hải Phòng, 2014.
3. Hội thảo quốc tế Việt - Pháp lần thứ 4, “*Hóa học và vật liệu tiên tiến vì môi trường - CMAE 2015*” tại khoa Hóa học - Đại học Khoa học Tự nhiên - Đại học Quốc gia Hà Nội.
4. Hội nghị Khoa học trẻ của trường Đại học Sư phạm Hà Nội 2 trong các năm 2014 và năm 2016.
5. Hội nghị Khoa học chuyên ngành polyme năm 2016 - Phân hội Hóa học Polyme, tại Viện Kỹ thuật Nhiệt đới - Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.