

LỜI CAM ĐOAN

Tôi xin cam đoan đây là công trình nghiên cứu của tôi dưới sự hướng dẫn của PGS. TS. Lê Xuân Quế. Tất cả các xuất bản được công bố chung với cán bộ hướng dẫn khoa học và nhóm nghiên cứu, đã có được sự đồng ý của các đồng tác giả trước khi đưa vào luận án. Các số liệu, kết quả trong luận án là trung thực, chưa từng được công bố và sử dụng để bảo vệ trong bất cứ một luận án nào khác.

Hà Nội, ngày ... tháng ... năm 2017

Tác giả luận án

Nguyễn Quang Hợp

LỜI CẢM ƠN

Đầu tiên tôi xin được bày tỏ lòng biết ơn sâu sắc tới thầy giáo PGS. TS. Lê Xuân Quế, người thầy đã truyền thụ cho tôi nguồn tri thức cũng như lòng say mê nghiên cứu khoa học, thầy cũng đã tận tình hướng dẫn, giúp đỡ và tạo điều kiện tốt nhất để tôi hoàn thành đề tài luận án này.

Tôi xin trân trọng cảm ơn Lãnh đạo Viện Hóa học Công nghiệp Việt Nam, các cán bộ phòng Tổ chức Nhân sự - Đào tạo của Viện Hóa học Công nghiệp Việt Nam đã ủng hộ, giúp đỡ và tạo mọi điều kiện thuận lợi cho tôi trong toàn bộ quá trình thực hiện luận án.

Tôi xin chân thành cảm ơn Ban Giám hiệu trường Đại học Sư phạm Hà Nội 2, Ban Chủ nhiệm khoa Hóa học và các đồng nghiệp trong khoa Hóa học đã động viên, chia sẻ những khó khăn, tạo điều kiện về thời gian, công việc và cơ sở vật chất phòng thí nghiệm cho tôi hoàn thành bản luận án này.

Cuối cùng tôi xin cảm ơn toàn thể người thân trong đại gia đình và bạn bè đã luôn quan tâm, giúp đỡ, động viên và khích lệ tôi trong suốt quá trình học tập và nghiên cứu.

Tác giả luận án

Nguyễn Quang Hợp

MỤC LỤC

MỞ ĐẦU	1
CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN	5
1.1. Hiện trạng ô nhiễm hóa chất BVTV hữu cơ khó phân hủy	5
1.1.1. Khái niệm tổng quan về chất hữu cơ khó phân hủy	5
1.1.2. Hóa chất BVTV hữu cơ khó phân hủy DDT	6
1.1.3. Hiện trạng ô nhiễm một số hóa chất BVTV	8
1.1.4. Một số phương pháp xử lý các hợp chất hữu cơ khó phân hủy	10
1.1.4.1. Các phương pháp cơ, hóa lý.....	10
1.1.4.2. Phương pháp chôn lấp, cô lập	11
1.1.4.3. Phương pháp đốt có xúc tác	11
1.1.4.4. Phương pháp phân hủy bằng kiềm nóng	12
1.1.4.5. Phân hủy bằng tia cực tím hoặc bằng ánh sáng mặt trời	12
1.1.4.6. Phá hủy bằng plasma	12
1.1.4.7. Phân hủy sinh học.....	13
1.1.4.8. Công nghệ Daramend®	14
1.1.4.9. Công nghệ rửa đất ô nhiễm (soil washing)	15
1.2. Polyme dẫn điện polyanilin và ứng dụng	16
1.2.1. Polyme dẫn điện	16
1.2.1.1. Lịch sử phát triển của polyme dẫn điện.....	16
1.2.1.2. Phân loại polyme dẫn điện.....	17
1.2.1.3. Đặc điểm dẫn điện của polyme dẫn.....	19
1.2.1.4. Ứng dụng của polyme dẫn điện.....	20
1.2.2. Tổng hợp và tính chất polyme dẫn điện polyanilin.....	21
1.2.2.1. Cấu trúc và màu sắc của polyanilin.....	21
1.2.2.2. Tính chất dẫn điện của polyanilin	22
1.2.2.3. Phương pháp tổng hợp polyanilin	23
1.2.2.4. Quá trình pha tạp (doping) polyanilin	25

1.2.2.5. Một số vật liệu polyme dẫn điện gốc PANi pha tạp.....	26
1.3. Tổng quan về xơ dừa và mùn cưa	28
1.3.1. Xơ dừa và các ứng dụng trong xử lý môi trường.....	28
1.3.2. Mùn cưa và các ứng dụng trong xử lý môi trường	28
1.4. Phương pháp hấp phụ	29
1.4.1. Các khái niệm cơ bản	29
1.4.2. Phương trình hấp phụ đẳng nhiệt.....	30
1.4.2.1. Khái niệm	30
1.4.2.2. Phương trình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir	32
1.4.2.3. Phương trình hấp phụ đẳng nhiệt Freundlich.....	35
1.5. Định hướng nghiên cứu chính của luận án	36
1.5.1. Định hướng biện pháp xử lý đất ô nhiễm hóa chất BVTV	36
1.5.2. Vật liệu và phương pháp xử lý hấp phụ DDT	37
1.5.3. Kết luận chung.....	38
CHƯƠNG 2. THỰC NGHIỆM VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU	40
2.1. Thiết bị và hóa chất	40
2.1.1. Thiết bị nghiên cứu	40
2.1.2. Hóa chất, dụng cụ và vật liệu	40
2.1.2.1. Hóa chất	40
2.1.2.2. Đối tượng nghiên cứu	41
2.1.2.3. Dụng cụ thí nghiệm	41
2.2. Thực nghiệm.....	41
2.2.1. Lấy mẫu đất nghiên cứu.....	41
2.2.1.1. Nguyên tắc lấy mẫu đất ô nhiễm.....	41
2.2.1.2. Tiến hành lấy mẫu đất nghiên cứu	42
2.2.2. Tách chiết hóa chất BVTV từ đất ô nhiễm	43
2.2.2.1. Pha hệ dung môi tách chiết	43
2.2.2.2. Chuẩn bị mẫu đất và hệ chiết	45
2.2.2.3. Tách chiết với dung môi QH1	46
2.2.2.4. Tách chiết với dung môi QH2.....	47

2.2.2.5. Tách chiết với dung môi QH3	47
2.2.3. Tổng hợp vật liệu gốc PANi trên chất mang xơ dừa và mùn cưa.....	48
2.2.3.1. Tổng hợp vật liệu gốc PANi bằng phương pháp hóa học	48
2.2.3.2. Tổng hợp vật liệu gốc PANi/ xơ dừa bằng phương pháp hóa học.....	48
2.2.3.3. Tổng hợp vật liệu gốc PANi/ mùn cưa bằng phương pháp hóa học	49
2.2.4. Nghiên cứu khả năng hấp phụ DDT của các vật liệu gốc PANi.....	50
2.2.4.1. Khả năng hấp phụ của các vật liệu gốc PANi.....	51
2.2.4.2. Ảnh hưởng các tỉ lệ về khối lượng của ANi với xơ dừa và mùn cưa	52
2.2.4.3. Ảnh hưởng của thời gian hấp phụ	53
2.2.4.4. Ảnh hưởng của khối lượng vật liệu hấp phụ gốc PANi	54
2.2.4.5. Ảnh hưởng của nồng độ chất bị hấp phụ ban đầu.....	54
2.3. Phương pháp nghiên cứu	54
2.3.1. Phương pháp chiết rửa đất	54
2.3.2. Phương pháp nghiên cứu vật liệu gốc PANi.....	55
2.3.2.1. Hiệu suất tổng hợp các vật liệu gốc PANi.....	55
2.3.2.2. Phổ hồng ngoại (IR).....	55
2.3.3.3. Ảnh hiển vi điện tử quét (SEM)	56
2.3.4. Phương pháp sắc ký khí khối phổ (GCMS).....	57
CHƯƠNG 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN.....	59
3.1. Tách chiết hóa chất BVTV từ đất ô nhiễm	59
3.1.1. Hàm lượng các hóa chất BVTV tách chiết được từ đất.....	59
3.1.1.1. Tách chiết với hệ dung môi QH1	59
3.1.1.2. Tách chiết với hệ dung môi QH2	62
3.1.1.3. Tách chiết với hệ dung môi QH3	66
3.1.2. So sánh khả năng tách chiết của các dung môi	68
3.1.2.1. Hợp chất DDE	68
3.1.2.2. Hợp chất DDD.....	69
3.1.2.3. Hợp chất DDT	70
3.1.2.4. Tổng khối lượng của các hợp chất DDT	70
3.1.3. So sánh tỉ lệ khối lượng các hợp chất DDT tách chiết được	71

3.1.3.1. Hệ dung môi QH1.....	72
3.1.3.2. Hệ dung môi QH2.....	74
3.1.3.3. Hệ dung môi QH3.....	75
3.2. Tổng hợp vật liệu gốc polyanilin (PANi)	78
3.2.1. Tổng hợp vật liệu hấp phụ gốc polyanilin	78
3.2.1.1. Hiệu suất tổng hợp vật liệu gốc PANi.....	78
3.2.1.2. Kết quả phân tích vật liệu bằng phổ hồng ngoại.....	78
3.2.1.3. Kết quả phân tích vật liệu bằng ảnh hiển vi điện tử quét	80
3.2.2. Tổng hợp vật liệu gốc PANi/ xơ dừa.....	81
3.2.2.1. Hiệu suất tổng hợp vật liệu gốc PANi/ xơ dừa	81
3.2.2.2. Kết quả phân tích vật liệu bằng phổ hồng ngoại.....	81
3.2.2.3. Kết quả phân tích vật liệu bằng ảnh hiển vi điện tử quét	84
3.2.3. Tổng hợp vật liệu gốc PANi/ mùn cưa.....	85
3.2.3.1. Hiệu suất tổng hợp vật liệu gốc PANi/ mùn cưa.....	85
3.2.3.2. Kết quả phân tích vật liệu bằng phổ hồng ngoại.....	86
3.2.3.3. Kết quả phân tích vật liệu bằng ảnh hiển vi điện tử quét	88
3.3. Khảo sát khả năng hấp phụ DDT của các vật liệu gốc PANi.....	89
3.3.1. Ảnh hưởng của bản chất vật liệu gốc PANi.....	90
3.3.1.1. Khả năng hấp phụ vật liệu gốc PANi/ xơ dừa	90
3.3.1.2. Khả năng hấp phụ vật liệu gốc PANi/ mùn cưa.....	93
3.3.2. Ảnh hưởng của tỉ lệ monome ANi với xơ dừa và mùn cưa ban đầu.....	96
3.3.2.1. Ảnh hưởng tỉ lệ ban đầu của monome anilin với xơ dừa	96
3.3.2.2. Ảnh hưởng của tỉ lệ monome anilin với mùn cưa.....	100
3.3.3. Ảnh hưởng của thời gian.....	105
3.3.4. Ảnh hưởng của khối lượng vật liệu hấp phụ.....	106
3.3.5. Ảnh hưởng của nồng độ chất bị hấp phụ ban đầu	107
3.4. Mô hình hấp phụ đẳng nhiệt	110
3.4.1. Mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir	110
3.4.1.1. Đối với hợp chất p,p'-DDE.....	110
3.4.1.2. Đối với hợp chất o,p'-DDD	112

3.4.1.3. Đối với hợp chất p,p'-DDD	113
3.4.1.4. Đối với hợp chất o,p'-DDT.....	115
3.4.1.5. Đối với hợp chất p,p'-DDT.....	117
3.4.1.6. Đối với các hợp chất DDT tổng	118
3.4.2. Mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Freundlich.....	121
3.5. Định hướng tiếp theo xử lý phân hủy các hợp chất DDT.....	125
KẾT LUẬN.....	126
NHỮNG ĐIỂM MỚI CỦA LUẬN ÁN	128
CÁC CÔNG TRÌNH KHOA HỌC ĐÃ CÔNG BỐ	129
TÀI LIỆU THAM KHẢO	131
PHỤ LỤC.....	144

BẢNG GIẢI THÍCH CÁC KÍ HIỆU VÀ CHỮ VIẾT TẮT

Viết tắt	Tiếng Anh	Tiếng Việt
BVTV		Bảo vệ thực vật
PANi PA	Polyaniline	Polyanilin
ANi	Aniline	Anilin
POP	Persistent Organic Pollutant	Hợp chất hữu cơ khó phân hủy
PCB	Polychlorinated biphenyl	
LD ₅₀	Lethal Dose	Liều lượng gây độc cho 50% số cá thể loài được điều trị
FE-SEM	Field Emission - Scanning Electron Microscope	Kính hiển vi điện tử trường phát xạ độ phân giải cao
IR	Infrared Spectroscopy	Phổ hồng ngoại
DDT	Dichloro diphenyl trichloroethane	Diclor diphenyl triclorethan
DDD	Dichloro diphenyl dichloroethane	Diclor diphenyl diclorethan
DDE	Dichloro diphenyl dichloroethylene	Diclor diphenyl diclorethylen
UV	Ultraviolet	Tia tử ngoại
GCMS	Gas Chromatography Mass Spectrometry	Sắc ký khí khối phổ
GC	Gas Chromatography	Sắc ký khí
MS	Mass Spectrometry	Khối phổ
GPC	Gel Permeation Chromatography	Sắc ký gel thẩm
WE	Working Electrode	Điện cực làm việc
TAPPI	Technical Association of the Pulp and Paper Industry	Hiệp hội kỹ thuật Công nghiệp Giấy và Bột giấy
MC		Mùn cưa
XD		Xơ dừa

THT		Than hoạt tính
PeCB	Pentachlorobenzene	Pentachlorbenzen
QH1	Các hệ dung môi hữu cơ được sử dụng để tách chiết các hợp chất DDT, DDD, DDE từ đất bị ô nhiễm	
QH2		
QH3		

DANH MỤC CÁC BẢNG

Bảng 1.1. Đặc tính cơ bản của DDT, DDD và DDE [14]	7
Bảng 1.2. Một số dạng phương trình hấp phụ đẳng nhiệt [98, 99]	31
Bảng 1.3. Môi trường quan của R_L và dạng mô hình [101]	35
Bảng 2.1. Pha loãng các hệ dung môi QH với nước tạo dung môi chiết	45
Bảng 2.2. Các vật liệu gốc PANi đã tổng hợp và kí hiệu.....	50
Bảng 2.3. Các vật liệu và kí hiệu được sử dụng để hấp phụ DDT	51
Bảng 2.4. Các vật liệu PANi/ xơ dừa và PANi/ mùn cưa	52
Bảng 2.5. Các vật liệu hấp phụ được sử dụng để so sánh	53
Bảng 3.1. Hàm lượng DDT tổng trong các lần chiết của QH2 (mg)	64
Bảng 3.2. Hàm lượng DDT tổng trong các lần chiết của QH3 (mg)	67
Bảng 3.3. Khối lượng và tỉ lệ % các hợp chất có trong 100 gam đất	71
Bảng 3.4. Kết quả phân tích và quy kết các vân đặc trưng cho phổ hồng ngoại của PANi.....	79
Bảng 3.5. Hiệu suất tổng hợp các vật liệu hấp phụ gốc PANi/ xơ dừa.....	81
Bảng 3.6. Kết quả phân tích và quy kết các vân đặc trưng cho phổ hồng ngoại của xơ dừa và PANi/ xơ dừa.....	83
Bảng 3.7. Hiệu suất tổng hợp các vật liệu gốc PANi/ mùn cưa	85
Bảng 3.8. Kết quả phân tích và quy kết các vân đặc trưng cho phổ hồng ngoại của mùn cưa và PANi/ mùn cưa	88
Bảng 3.9. Các thông số của mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir của vật liệu hấp phụ gốc PANi/ xơ dừa đối với p,p'-DDE	111
Bảng 3.10. Các thông số của mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir của vật liệu hấp phụ gốc PANi/ xơ dừa đối với o,p'-DDD	113
Bảng 3.11. Các thông số của mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir của vật liệu hấp phụ gốc PANi/ xơ dừa đối với hợp chất p,p'-DDD.....	114
Bảng 3.12. Các thông số của mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir của vật liệu hấp phụ gốc PANi/ xơ dừa đối với o,p'-DDT	116

Bảng 3.13. Các thông số của mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir của vật liệu hấp phụ gốc PANi/ xơ dừa đối với p,p'-DDT	117
Bảng 3.14. Các thông số của mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir của vật liệu hấp phụ PANi/ xơ dừa đối với các hợp chất DDT tổng	119
Bảng 3.15. Các giá trị thông số cho mô hình đẳng nhiệt Langmuir	120
Bảng 3.16. Các giá trị thông số cho mô hình đẳng nhiệt Freundlich.....	123

DANH MỤC CÁC HÌNH

Hình 1.1. Cấu trúc phân tử của DDT	6
Hình 1.2. Một số loại polyme dẫn điện tử	18
Hình 1.3. Một số loại polyme oxi hóa khử	18
Hình 1.4: Polyme trao đổi ion	19
Hình 1.5. Cấu trúc hóa học của PANi	21
Hình 1.6. Sự chuyển hoá giữa dạng cách điện và dẫn điện của PANi	22
Hình 1.7. Sơ đồ tổng hợp PANi từ ANi và $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$	24
Hình 1.8. Đường hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir	34
Hình 1.9. Đồ thị sự phụ thuộc của C/q vào C	34
Hình 1.10. Đồ thị sự phụ thuộc của $\lg q$ vào $\lg C$	35
Hình 2.1. Sơ đồ và vị trí lấy mẫu tại khu vực ô nhiễm (Hòn Trơ - Nghệ An)	42
Hình 2.2: Thí nghiệm chiết rửa đất ô nhiễm	46
Hình 2.3. Khối phổ của hợp chất được phân tích	58
Hình 3.1. Các chất thành phần và tổng tách chiết bằng hệ dung môi QH1	59
Hình 3.2. Lượng tổng DDT trong các lần chiết bằng hệ dung môi QH1	60
Hình 3.3. Hiệu suất chiết tách bằng hệ dung môi QH1	62
Hình 3.4. Các chất tách chiết được bằng hệ dung môi QH2	63
Hình 3.5. Lượng DDT trong các lần chiết bằng hệ dung môi QH2	64
Hình 3.6. Hiệu suất chiết tách bằng hệ dung môi QH2	65
Hình 3.7. Các chất tách chiết được bằng hệ dung môi QH3	66
Hình 3.8. Lượng DDT trong các lần chiết bằng hệ dung môi QH3	67
Hình 3.9. Hiệu suất tách chiết bằng hệ dung môi QH3	68
Hình 3.10. Tổng lượng chất DDE tách chiết của các hệ dung môi	68
Hình 3.11. Tổng lượng chất DDD tách chiết của các hệ dung môi	69
Hình 3.12. Tổng lượng chất DDT tách chiết của các hệ dung môi	70
Hình 3.13. Lượng chất DDT tổng tách chiết bằng các hệ dung môi	71
Hình 3.14. Tỷ lệ các DDT thành phần của lần chiết 1 bằng QH1	72
Hình 3.15. Tỷ lệ các DDT thành phần của lần chiết 2 bằng QH1	72

Hình 3.16. Tỷ lệ các DDT thành phần của lần chiết 3 bằng QH1	72
Hình 3.17. Tỷ lệ tổng các chất DDT chiết được bằng QH1	72
Hình 3.18. Tỷ lệ các DDT thành phần của lần chiết 1 bằng QH2.....	74
Hình 3.19. Tỷ lệ các DDT thành phần của lần chiết 2 bằng QH2.....	74
Hình 3.20. Tỷ lệ các DDT thành phần của lần chiết 3 bằng QH2.....	74
Hình 3.21. Tỷ lệ tổng các chất DDT chiết được bằng QH2.....	74
Hình 3.22. Tỷ lệ các DDT thành phần của lần chiết 1 bằng QH3.....	75
Hình 3.23. Tỷ lệ các DDT thành phần của lần chiết 2 bằng QH3.....	75
Hình 3.24. Tỷ lệ các DDT thành phần của lần chiết 3 bằng QH3.....	76
Hình 3.25. Tỷ lệ tổng các chất DDT chiết được bằng QH3.....	76
Hình 3.26. Phổ hồng ngoại của PANi tổng hợp bằng phương pháp hóa học	79
Hình 3.27. Ảnh SEM của vật liệu hấp phụ gốc PANi.....	80
Hình 3.28. Phổ hồng ngoại của xơ dừa	82
Hình 3.29. Phổ hồng ngoại của vật liệu hấp phụ gốc PANi/ xơ dừa	82
Hình 3.30. Ảnh SEM của PANi (a), xơ dừa (b) và PANi/ xơ dừa (c)	85
Hình 3.31. Phổ hồng ngoại của mùn cưa.....	86
Hình 3.32. Phổ hồng ngoại của vật liệu hấp phụ gốc PANi/ mùn cưa	87
Hình 3.33. Ảnh SEM của PANi (a), mùn cưa (b) và PANi/ mùn cưa (c).....	89
Hình 3.34. Khả năng hấp phụ DDE của các vật liệu gốc PANi và xơ dừa.....	90
Hình 3.35. Khả năng hấp phụ DDD của các vật liệu gốc PANi và xơ dừa	91
Hình 3.37. Khả năng hấp phụ chất DDT tổng của vật liệu PANi và xơ dừa	92
Hình 3.38. Khả năng hấp phụ DDE của các vật liệu gốc PANi và mùn cưa	93
Hình 3.39. Khả năng hấp phụ DDD của các vật liệu gốc PANi và mùn cưa.....	94
Hình 3.41. Khả năng hấp phụ DDT tổng của vật liệu PANi và mùn cưa.....	95
Hình 3.42. Khả năng hấp phụ DDE của các vật liệu gốc PANi/ xơ dừa với các tỉ lệ ban đầu monome ANi và xơ dừa	97
Hình 3.43. Khả năng hấp phụ DDD của các vật liệu gốc PANi/ xơ dừa với các tỉ lệ ban đầu monome ANi và xơ dừa	97
Hình 3.44. Khả năng hấp phụ DDT của các vật liệu gốc PANi/ xơ dừa với các tỉ lệ ban đầu monome ANi và xơ dừa	98

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	99
Hình 3.46. Khả năng hấp phụ DDE của các vật liệu gốc PANi/ mùn cưa với các tỉ lệ ban đầu monome ANi và mùn cưa	100
Hình 3.47. Khả năng hấp phụ DDD của các vật liệu gốc PANi/ mùn cưa với các tỉ lệ ban đầu monome ANi và mùn cưa	101
Hình 3.48. Khả năng hấp phụ DDT của các vật liệu gốc PANi/ mùn cưa với các tỉ lệ ban đầu monome ANi và mùn cưa	102
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	103
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.....	105
Hình 3.51. Khả năng hấp phụ hợp chất DDE khi thay đổi khối lượng của vật liệu hấp phụ	106
Hình 3.52. Khả năng hấp phụ hợp chất DDD khi thay đổi khối lượng của vật liệu hấp phụ	106
Hình 3.53. Khả năng hấp phụ hợp chất DDT khi thay đổi khối lượng của vật liệu hấp phụ	107
Hình 3.54. Khả năng hấp phụ các chất hợp DDT tổng khi thay đổi khối lượng của vật liệu hấp phụ	107
Hình 3.55. Ảnh hưởng của nồng độ chất bị hấp phụ ban đầu đến dung lượng hấp phụ p,p'-DDE.....	108
Hình 3.56. Ảnh hưởng của nồng độ chất bị hấp phụ ban đầu đến dung lượng hấp phụ o,p'-DDD	108
Hình 3.57. Ảnh hưởng của nồng độ chất bị hấp phụ ban đầu đến dung lượng hấp phụ p,p'-DDD	108
Hình 3.58. Ảnh hưởng của nồng độ chất bị hấp phụ ban đầu đến dung lượng hấp phụ o,p'-DDT.....	108
Hình 3.59. Ảnh hưởng của nồng độ chất bị hấp phụ ban đầu đến dung lượng hấp phụ p,p'-DDT.....	109

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.....	109
Hình 3.61. Phương trình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir của vật liệu hấp phụ gốc PANi/ xơ dừa đối với hợp chất p,p'-DDE.....	110
Hình 3.62. Mối quan hệ giữa R_L với nồng độ của p,p'-DDE ban đầu.....	111
Hình 3.63. Phương trình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir của vật liệu hấp phụ gốc PANi/ xơ dừa đối với o,p'-DDD.....	112
Hình 3.64. Mối quan hệ giữa R_L với nồng độ của o,p'-DDD ban đầu	113
Hình 3.65. Phương trình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir của vật liệu hấp phụ gốc PANi/ xơ dừa đối với p,p'-DDD.....	114
Hình 3.66. Mối quan hệ giữa R_L với nồng độ của p,p'-DDD ban đầu	115
Hình 3.67. Phương trình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir của vật liệu hấp phụ gốc PANi/ xơ dừa đối với o,p'-DDT	115
Hình 3.68. Mối quan hệ giữa R_L với nồng độ của o,p'-DDT ban đầu.....	116
Hình 3.69. Phương trình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir của vật liệu hấp phụ gốc PANi/ xơ dừa đối với p,p'-DDT	117
Hình 3.70. Mối quan hệ giữa R_L với nồng độ của p,p'-DDT ban đầu.....	118
Hình 3.71. Phương trình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir của vật liệu gốc PANi/ xơ dừa đối với các chất DDT tổng.....	118
Hình 3.72. Mối quan hệ giữa tham số R_L với nồng độ chất bị hấp phụ ban đầu (C_0) của các hợp chất POP tổng.....	120
Hình 3.73. Phương trình đẳng nhiệt Freundlich của vật liệu hấp phụ gốc PANi/ xơ dừa đối với chất p,p'-DDE	121
Hình 3.74. Phương trình đẳng nhiệt Freundlich của vật liệu hấp phụ gốc PANi/ xơ dừa đối với chất o,p'-DDD	121
Hình 3.75. Phương trình đẳng nhiệt Freundlich của vật liệu hấp phụ gốc PANi/ xơ dừa đối với chất p,p'-DDD	122
Hình 3.76. Phương trình đẳng nhiệt Freundlich của vật liệu hấp phụ gốc PANi/ xơ dừa đối với chất o,p'-DDT	122

Hình 3.77. Phương trình đẳng nhiệt Freundlich của vật liệu hấp phụ gốc PANi/ xơ dừa đối với chất p,p'-DDT	122
Hình 3.78. Phương trình đẳng nhiệt Freundlich của vật liệu gốc PANi/ xơ dừa đối với DDT tổng	122

MỞ ĐẦU

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 [1, 2]. 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,... [3-5]. 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 [6-11].

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 BVTN, 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 gồm có 24 bảng, 91 hình vẽ và đồ thị, 119 tài liệu tham khảo.

CHƯƠNG 1

TỔNG QUAN

1.1. Hiện trạng ô nhiễm hóa chất BVTV hữu cơ khó phân hủy

1.1.1. *Khái niệm tổng quan về chất hữu cơ khó phân hủy* [12, 13]

POP là các hợp chất ô nhiễm hữu cơ khó phân hủy trong môi trường (Persistent Organic Pollutants), với 4 đặc tính chính:

- Độc tính cao: được chứng minh là có ảnh hưởng xấu tới môi trường sinh thái và sức khỏe con người.

- Khó phân hủy: bền vững cao đối với quá trình phân hủy tự nhiên, tồn tại trong một thời gian dài khi phát thải vào môi trường;

- Khả năng di chuyển phát tán xa: có thể di chuyển xa khỏi nguồn phát thải ban đầu theo gió, các dòng chảy hay nhờ vào các loài vật sống di cư.

- Khả năng tích tụ sinh học cao: hấp thụ dễ dàng vào các mô mỡ và được tích tụ trong cơ thể của các sinh vật sống (tích tụ sinh học) theo chuỗi thức ăn.

Theo Công ước Stockholm, các hợp chất POP được chia thành 3 nhóm:

- (1) Các hoá chất bị cấm triệt để và cần phải tiêu huỷ, bao gồm 8 loại hóa chất bảo vệ thực vật (BVTV) rất độc hại là Aldrin, Chlordane, Dieldrin, DDT, Endrin, Heptachlor, Mirex, Toxaphene và Polychlorinated biphenyls (PCB);
- (2) Các hoá chất công nghiệp cần giảm sản xuất và cấm sử dụng: BHC (cũng được dùng làm thuốc BVTV) và PCB;
- (3) Các hoá chất phát sinh không chủ định: Dioxin/Furan và PCB.

Tại phiên họp ngày 8 tháng 5 năm 2009 tại Geneva, có 9 loại chất/ nhóm chất đã được hơn 160 Chính phủ các nước thống nhất đưa bổ sung vào danh sách các hóa chất độc hại theo Công ước Stockholm. Các hóa chất này bao gồm:

- Các hóa chất BVTV: alpha hexachlorocyclohexane (α -HCH), beta hexachlorocyclohexane (β -HCH), lindan (thành phần chủ yếu là γ -HCH), chlordecone,

- Các hóa chất công nghiệp: các đồng phân loại bromodiphenyl ete (hexabromdiphenyl ete và heptabromdiphenyl ete, tetrabromdiphenyl ete và pentabromdiphenyl ete), hexabrombiphenyl (HBB), axit perflooctan sulfonic (PFOS) (cũng là hóa chất phát sinh không chủ định;

- Các hóa chất phát sinh không chủ định pentaclorbenzen (PeCB).

Tại Hội nghị các thành viên Công ước lần thứ 5, tổ chức năm 2011, Công ước Stockholm đã thêm vào danh sách thuốc trừ sâu Endosulfan và các đồng phân của nó vào danh sách các hóa chất BVTV, với yêu cầu loại bỏ Endosulfan từ năm 2012. Như vậy, tính đến thời điểm hiện tại Công ước Stockholm đã đưa vào danh sách quản lý 22 hóa chất/ nhóm hóa chất POP.

1.1.2. Hóa chất BVTV hữu cơ khó phân hủy DDT

- *Cấu trúc của DDT*

DDT là một trong các thuốc diệt côn trùng, chúng là một nhóm các hợp chất hữu cơ có hai vòng thơm và có chứa clor, bao gồm 14 hợp chất hữu cơ là các dạng tương đồng về tính chất, trong đó: 77,1% là *p,p'*-DDT; 14,9% là *o,p'*-DDT; 0,3% *p,p'*-DDD; 0,1% là *o,p'*-DDD; 4% là *p,p'*-DDE; 0,1% là *o,p'*-DDE; sản phẩm khác là 3,5% [14, 15], một số đặc tính cơ bản của các hợp chất DDT, DDD, DDE được giới thiệu cụ thể trong bảng 1.1.

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

- Tên khoa học (IUPAC): diclor diphenyl tricloethan

- Cấu tạo phân tử của DDT:



Hình 1.1. Cấu trúc phân tử của DDT

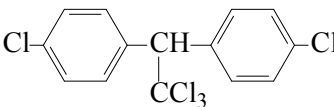
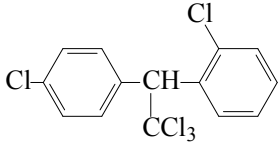
- Tính chất của DDT

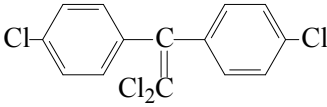
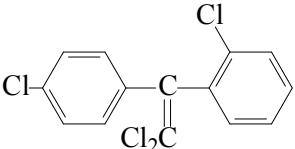
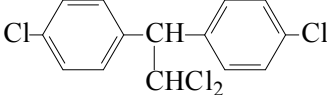
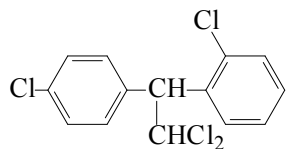
Tất cả các đồng phân của DDT đều là dạng tinh thể màu trắng, gần như không có mùi, không vị, có công thức phân tử tổng quát là $C_{14}H_9Cl_5$, khối lượng phân tử là 354,5. Nhiệt độ nóng chảy khoảng 108,5 - 109 °C, áp suất bay hơi là $2,53 \cdot 10^{-5}$ Pa ($1,9 \cdot 10^{-7}$ mmHg) ở 20 °C, tỷ trọng là 1,55.

DDT có độ phân cực kém nên tan ít trong nước (1µg/ lit) nhưng có khả năng giữ nước và tan tốt trong các hợp chất hữu cơ. Khả năng hoà tan của DDT trong nước là thấp (hệ số hấp phụ cao) nên DDT có xu hướng bị hấp phụ trong cặn bùn, đất đá, trầm tích. Điều này có vai trò đặc biệt trong phân hủy sinh học DDT.

Độc tính: LD_{50} (chuột) = 113 mg/ kg, DDT có khả năng tích lũy trong cơ thể người và động vật, nhất là các mô mỡ, mô sữa, đến khi đủ lượng gây độc thì DDT sẽ gây ra các bệnh hiểm nghèo như ung thư, sinh quái thai. DDT độc mạnh với cá và ong mật nhưng lại an toàn đối với cây trồng, trừ những cây thuộc họ bầu bí, hiện tại DDT đang bị cấm sử dụng [14, 15].

Bảng 1.1. Đặc tính cơ bản của DDT, DDD và DDE [14]

Công thức cấu tạo	Tên và kí hiệu	Đặc tính
	1,1,1-triclor-2,2-bis (<i>p</i> -clorphenyl)ethan; <i>p,p'</i> -DDT; 4,4'-DDT	- Điểm nóng chảy: 109 °C - Độ tan (nước): 0,025 mg/l - log K_{ow} / log K_{oc} : 6,91/ 5,18 - Tính tan: Rất dễ tan trong diethyl ete, aceton và một số dung môi hữu cơ gốc ancol.
	1,1,1-triclor-2- (<i>o</i> -clorphenyl)-2- (<i>p</i> -clorphenyl)ethan; <i>o,p'</i> -DDT; 2,4'-DDT	- Điểm nóng chảy: 72,4 °C - Độ tan (nước): 0,085 mg/l - log K_{ow} / log K_{oc} : 6,79/ 5,35 - Tính tan: chưa có số liệu

	1,1,-diclor-2,2- <i>bis</i> (<i>p</i> -clorphenyl)ethylen; <i>p,p'</i> -DDE; 4,4'-DDE	- Điểm nóng chảy: 89 °C - Độ tan (nước): 0,12 mg/l - log K_{ow} / log K_{oc} : 6,51/ 4,70 - Tính tan: Tan tốt trong chất béo và các dung môi hữu cơ gốc ancol.
	1,1-diclor-2-(<i>o</i> -clorphenyl)-2-(<i>p</i> -clorphenyl)ethylen; <i>o,p'</i> -DDE; 2,4'-DDE	- Điểm nóng chảy: chưa có số liệu - Độ tan (nước): 0,14 mg/l - log K_{ow} / log K_{oc} : 6,00 / 5,19 - Tính tan: chưa có số liệu
	1,1,-diclor-2,2- <i>bis</i> (<i>p</i> -clorphenyl)ethan; <i>p,p'</i> -DDD; 4,4'-DDD	- Điểm nóng chảy: 109-110 °C - Độ tan (nước): 0,09 mg/l - log K_{ow} / log K_{oc} : 6,02/ 5,18 - Tính tan: chưa có số liệu
	1,1-diclor-2-(<i>o</i> -clorphenyl)-2-(<i>p</i> -clorphenyl)ethan; <i>o,p'</i> -DDD; 2,4'-DDD	- Điểm nóng chảy: 109 °C - Độ tan (nước): 0,10 mg/l - log K_{ow} / log K_{oc} : 5,87/ 5,19 - Tính tan: Tan trong ethanol, <i>iso</i> -octan, carbon tetrachloride

K_{oc} : hệ số riêng phần carbon hữu cơ; K_{ow} : hệ số riêng phần octanol - nước

Độ tan trong nước ở nhiệt độ 25 °C

1.1.3. Hiện trạng ô nhiễm một số hóa chất BVTV

Việt Nam bắt đầu sử dụng mạnh các hóa chất bảo vệ thực vật (BVTV) từ những năm 1940 trong các chiến dịch phòng trừ sâu bệnh [16-18]. Theo thống kê vào năm 1957 tại miền Bắc nước ta sử dụng khoảng 100 tấn. Đến trước năm 1985 khối lượng hóa chất BVTV dùng hàng năm khoảng 6500 - 9000 tấn thì trong ba năm gần đây, hàng năm Việt Nam nhập và sử dụng từ 70000 - 100000 tấn, tăng gấp hơn 10 lần. Các loại hóa chất BVTV mà Việt Nam đang sử dụng có

độ độc còn cao và bền vững với môi trường, nhiều loại thuốc đã lạc hậu. Tuy nhiên, nhiều loại hóa chất BVTV cũng được sử dụng trong các lĩnh vực khác, ví dụ sử dụng DDT để phòng trừ muỗi truyền bệnh sốt rét (từ 1957-1994 là 24042 tấn. Hiện nay, tỉ lệ thành phần của các loại hoá chất BVTV đã thay đổi (hóa chất trừ sâu chiếm 33%, hóa chất trừ nấm chiếm 29%, hóa chất trừ cỏ chiếm 50%, 1998) [13, 16, 17].

Phần lớn các loại hóa chất BVTV được sử dụng ở nước ta hiện nay có nguồn gốc nhập khẩu từ nước ngoài. Theo báo cáo của Bộ Tài nguyên và môi trường [16, 19], năm 2015 về thực trạng và giải pháp quản lý hóa chất BVTV nhập lậu cho thấy hàng năm Việt Nam nhập khẩu từ 70000 đến 100000 tấn thuốc BVTV, trong đó thuốc trừ sâu chiếm 20,4%, thuốc trừ bệnh chiếm 23,2%, thuốc trừ cỏ chiếm 44,4%, các loại thuốc BVTV khác như thuốc xông hơi, khử trùng, bảo quản lâm sản, điều hòa sinh trưởng cây trồng chiếm 12%. Trước năm 1985, khối lượng hóa chất BVTV dùng hàng năm với số lượng tương đối nhỏ, khoảng 6500 - 9000 tấn một năm. Các loại hóa chất BVTV này có độc tính cao, tồn lưu lâu trong môi trường và thường là các hợp chất POP như DDT, lindan, parathion ethyl, methyl parathion, polychlorcamphen,... và một số loại thuốc diệt nấm chứa thủy ngân như falizan, sinment. Tính trung bình tại thời điểm đó, số lượng hóa chất BVTV được dùng dưới 0,3 kg trên một hecta. Trong số các loại hóa chất BVTV thuộc nhóm hữu cơ khó phân hủy dạng cơ clor, DDT được sử dụng rộng rãi và phổ biến nhất, kể đến là lindan (gamma 666) và chỉ thấy một số ít các loại hóa chất khác như aldrin, dieldrin...[16-20].

Năm 1949, Việt Nam sử dụng DDT trong quân đội và y tế để kiểm soát và phòng chống sốt rét. Số lượng DDT được sử dụng ước tính là 315 tấn năm 1961 và giảm còn 22 tấn năm 1974. Lượng DDT được sử dụng cao nhất theo thống kê được là vào những năm 1962, 1963 và 1981 với số lượng khoảng 1000 tấn/ năm. Từ năm 1995, Việt Nam đã ngừng sử dụng DDT cho việc kiểm soát dịch bệnh sốt rét và thay vào đó, chúng ta sử dụng hóa chất thay thế thuộc nhóm pyrethroid như lambdacyhalothrin, permethrin [16, 17, 19].

Đất nước ta với diện tích vào khoảng 331212 km², trong đó diện tích đất canh tác nông nghiệp chiếm 10.000 km², nhưng có đến 70% cho trồng lúa và 30% cho trồng các loại lương thực khác như ngô, khoai, sắn, rau màu, hoa quả,... [16, 21], như vậy để phát triển nông nghiệp thì việc sử dụng các hóa chất BVTV là không thể thiếu được. Trong những năm từ 1960 - 1990, do phương thức sản xuất và tổ chức quản lý thời bao cấp và đặc thù trong thời kỳ chiến tranh, hóa chất BVTV nói chung và DDT nói riêng được phân phát nhỏ lẻ cho các đơn vị tổ, đội thuộc các hợp tác xã nông nghiệp, các nông lâm trường để sử dụng. Do chưa hiểu biết được các tác hại của hóa chất BVTV tại thời điểm đó, cùng với điều kiện khó khăn nên việc lưu trữ các loại hóa chất BVTV này còn rất sơ sài. Khi các loại hóa chất BVTV - POP này bị cấm, đa phần các loại hóa chất tồn dư chưa sử dụng hết bị bỏ lại ở các điểm lưu của kho chứa hoặc chôn xuống đất một cách qua loa xung quanh khu vực kho lưu chứa, kết quả đến nay đã hình thành một lượng lớn các điểm tồn lưu hóa chất BVTV trong đất trên cả nước, chủ yếu tập trung ở Nghệ An, Hà Tĩnh,... [16-19].

Kết quả điều tra thống kê, rà soát năm 2015 của Bộ Tài nguyên và Môi trường [13, 16], đã phát hiện thêm rất nhiều các địa điểm, kho chứa hóa chất BVTV cũ, có đến hơn 1556 địa điểm - khu vực tồn lưu, chôn lấp không an toàn hóa chất BVTV, điểm - khu vực ô nhiễm hóa chất BVTV. Ước tính có trên 100 tấn hóa chất BVTV tồn lưu tại các kho nổi trên mặt đất, khoảng 300 tấn hóa chất BVTV được chôn lấp không an toàn dưới mặt đất và khoảng 71000 m² đất bị ô nhiễm hóa chất BVTV.

1.1.4. Một số phương pháp xử lý các hợp chất hữu cơ khó phân hủy

1.1.4.1. Các phương pháp cơ, hóa lý

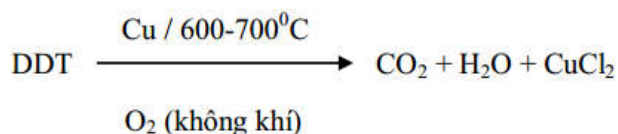
Có rất nhiều phương pháp hóa lý được sử dụng để loại bỏ, phân hủy các chất ô nhiễm khó phân hủy. Đối với ô nhiễm DDT thì các phương pháp thường được sử dụng là chôn lấp, cô lập, phân hủy bằng kiềm nóng và phương pháp đốt có chất xúc tác [22].

1.1.4.2. Phương pháp chôn lấp, cô lập

Với cấu trúc vòng thơm, DDT rất khó phân hủy trong tự nhiên nên biện pháp chôn lấp chất thải nguy hại được áp dụng rộng rãi ở nhiều nước trên thế giới. Một số nước sử dụng biện pháp chôn lấp, cô lập và xi măng hóa chất thải có độc tính cao ở dạng lỏng hoặc rắn [22]. Phương pháp này đòi hỏi phải chuẩn bị hố chôn lấp đảm bảo kỹ thuật, không bị rò rỉ, bền vững trong thời gian dài, địa điểm chôn lấp phải xa khu dân cư, không gần mạch nước ngầm. Nước ta đã áp dụng công nghệ chôn lấp và cô lập các nguồn ô nhiễm như ở điểm ô nhiễm khu Lùm Nghè, thôn Hoàng Trù và thôn Mậu 2, xã Kim Liên, Nam Đàn, Nghệ An và sử dụng bể than hoạt tính để hấp phụ nguồn nước mưa chảy qua vùng ô nhiễm được thu gom bằng các mương xi măng xây bao quanh và chảy tập trung vào bể than hoạt tính để ngăn cản sự phát tán hoá chất BTVV ra bên ngoài khu vực đã được cách ly, gây ô nhiễm thêm cho các vùng lân cận [16, 23]. Trung tâm công nghệ xử lý Môi trường thuộc bộ tư lệnh Hóa học đã xử lý vùng đất bị ô nhiễm ở Núi Căng - Thái Nguyên bằng phương pháp cô lập khu vực chôn lấp hóa chất bảo vệ thực vật thuộc địa bàn này, sau đó tiến hành công tác bốc xếp và đóng gói an toàn kho thuốc bảo vệ thực vật tồn lưu đã được cô lập [16, 23].

1.1.4.3. Phương pháp đốt có xúc tác

Đây là phương pháp vô cơ hoá (khoáng hóa) có xúc tác kim loại, chuyển các hợp chất hữu cơ dạng clor bền, ví dụ như DDT cũng như các chất POP khác, thành CO_2 , H_2O và hợp chất clor vô cơ, như muối chloride, axit HCl ,... Dạng cơ clor hữu cơ nếu tiếp xúc với kim loại đồng nung đỏ đều bị chuyển hóa thành CuCl_2 thể hiện qua sơ đồ phản ứng sau [22, 24].



Công nghệ thiêu đốt cũng đã được sử dụng trên thế giới. Phương pháp xử lý này tương đối triệt để song giá thành lại cao và có khả năng gây ô nhiễm thứ cấp bởi các sản phẩm phụ tạo trong quá trình vận hành.

1.1.4.4. Phương pháp phân hủy bằng kiềm nóng

Khi xử lý DDT với dung dịch NaOH 20% nóng, xảy ra phản ứng dehydrochloride hoá tạo nên một olefin [25]. Olefin được sinh ra bị polyme hoá cho các sản phẩm rắn. Sản phẩm rắn này được tách ra dễ dàng và cho vào bao nylon kín rồi chôn vùi sâu dưới đất một cách nghiêm ngặt.

Mặc dù làm sạch DDT có thể được tiến hành bằng nhiều biện pháp như đã nêu ở trên, nhưng nhược điểm của các công nghệ đốt và hóa học là gây ô nhiễm thứ cấp. Chính vì vậy mà xu hướng sử dụng các phương pháp hóa lý ngày càng giảm [26].

1.1.4.5. Phân hủy bằng tia cực tím hoặc bằng ánh sáng mặt trời

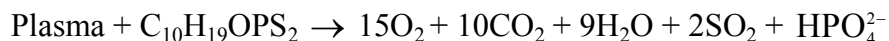
Các phản ứng phân hủy bằng tia cực tím (UV), bằng ánh sáng mặt trời thường làm gãy mạch vòng hoặc gãy các mối liên kết giữa clor và carbon hoặc nguyên tố khác trong cấu trúc phân tử của chất hữu cơ và sau đó thay thế nhóm clor bằng nhóm phenyl, nhóm hydroxyl hoặc các nhóm chức khác ít độc hơn để giảm độ độc của hoạt chất [27]. Các phương pháp vật lý khác như sử dụng tia bức xạ, tia cực tím, hay áp suất cao cũng mang lại hiệu quả nhất định trong xử lý ô nhiễm DDT [28].

Tác nhân ozon kết hợp với chiếu tia cực tím là một phương pháp phân hủy các hợp chất hữu cơ trong dung dịch hoặc trong dung môi. Kỹ thuật này thường được áp dụng để xử lý ô nhiễm hóa chất BVTV ở Mỹ [29].

1.1.4.6. Phá hủy bằng plasma

Chất hữu cơ được dẫn qua ống phản ứng, ở đây là detector plasma sinh ra sóng phát xạ electron cực ngắn (vi sóng). Sóng phát xạ electron tác dụng vào các phân tử hữu cơ tạo ra nhóm gốc tự do và sau đó dẫn tới các phản ứng tạo SO_2 , CO_2 , HPO_4^{2-} , Cl_2 , Br_2 ... (sản phẩm tạo ra phụ thuộc vào bản chất của hóa chất BVTV [26]).

Ví dụ: Malathion bị phá hủy như sau:



Kết quả thực nghiệm theo phương pháp trên một số loại hóa chất BVTV đã phá hủy đến 99% [30, 31].

1.1.4.7. Phân hủy sinh học

Việc loại bỏ có hiệu quả tồn dư hóa chất BVTV là một trong các khó khăn chính mà nền nông nghiệp phải đối mặt. Vi sinh vật trong đất được biết đến như những cơ thể có khả năng phân hủy rất nhiều hóa chất BVTV bền vững dùng trong nông nghiệp. Trong những năm gần đây xu hướng sử dụng vi sinh vật để phân hủy lượng tồn dư hóa chất BVTV một cách an toàn được chú trọng nghiên cứu nhiều hơn. Phân hủy sinh học tồn dư hóa chất BVTV trong đất, nước, rau quả là một trong những phương pháp loại bỏ nguồn gây ô nhiễm môi trường, bảo vệ sức khỏe cộng đồng và tăng trưởng nền kinh tế [26, 32].

Biện pháp phân hủy hóa chất BVTV bằng tác nhân sinh học dựa trên cơ sở sử dụng nhóm vi sinh vật có sẵn trong môi trường đất, các sinh vật có khả năng phá hủy sự phức tạp trong cấu trúc hoá học và hoạt tính sinh học của các hóa chất BVTV. Nhiều nghiên cứu cho thấy rằng quần thể vi sinh vật trong môi trường đất luôn luôn có khả năng thích nghi đối với sự thay đổi điều kiện sống. Ở trong đất, hóa chất BVTV bị phân hủy thành các hợp chất vô cơ nhờ các phản ứng oxi hoá, thủy phân, khử oxi xảy ra ở mọi tầng đất và tác động quang hoá xảy ra ở tầng đất mặt. Tập đoàn vi sinh vật đất rất phong phú và phức tạp. Chúng có thể phân hủy hóa chất BVTV và dùng hóa chất BVTV như là nguồn cung cấp chất dinh dưỡng, cung cấp carbon, nitơ và năng lượng để chúng hình thành cơ thể. Quá trình phân hủy của vi sinh vật có thể gồm một hay nhiều giai đoạn, để lại các sản phẩm trung gian và cuối cùng dẫn tới sự khoáng hóa hoàn toàn sản phẩm thành CO_2 , H_2O và một số chất vô cơ khác không độc. Một số loại thuốc thường chỉ bị một số loài vi sinh vật phân hủy, nhưng có một số loài vi sinh vật có thể phân hủy được nhiều hóa chất BVTV trong cùng một nhóm hoặc ở các nhóm thuốc khá xa nhau [26, 33]. Rất nhiều vi sinh vật có khả năng phân hủy

2,4-D, trong đó có achrombacter, alcaligenes, pseudomonas, corynebacterium, flavobacterium. Nhóm tác giả Yadav J. S. và cộng sự [34] đã phát hiện nấm Phanerochaete Chrysosporium có khả năng phân huỷ 2,4-D và rất nhiều hợp chất hữu cơ quan trọng có cấu trúc khác như clor phenol, PCB, dioxin, monoaromatic và polyaromatic hydrocarbon, nitromatic. Ở Việt Nam, Nguyễn Thị Kim Cúc và Phạm Việt Cường [35] đã tiến hành phân lập và tuyển chọn một số chủng thuộc chi Pseudomonas có khả năng phân huỷ được methyl parathion và đạt được kết quả khả quan.

Quá trình phân huỷ hóa chất BVTV của sinh vật đất đã xảy ra trong môi trường có hiệu suất chuyển hoá thấp. Để tăng tốc độ phân huỷ hóa chất BVTV và phù hợp với yêu cầu xử lý, người ta đã tối ưu hoá các điều kiện sinh trưởng và phát triển của vi sinh vật như pH, môi trường, độ ẩm, nhiệt độ, dinh dưỡng, độ thoáng khí, bổ sung vào môi trường đất chế phẩm sinh vật có khả năng phân huỷ hóa chất BVTV [26].

Một số trở ngại khi sử dụng vi sinh vật trong xử lý sinh học là những điều kiện môi trường tại nơi cần xử lý, như sự có mặt của các kim loại nặng độc, nồng độ các chất ô nhiễm hữu cơ cao có thể làm cho vi sinh vật tự nhiên không phát triển được và làm chết vi sinh vật đưa vào, giảm đáng kể ý nghĩa thực tế của xử lý sinh học.

1.1.4.8. Công nghệ Daramend®

Nguyên lý công nghệ [36] Daramend® là một công nghệ xử lý sinh học tiên tiến cho đất, trầm tích và chất thải rắn bị nhiễm các hợp chất hữu cơ khó phân huỷ. Daramend® đã được áp dụng để xử lý hơn hai triệu tấn đất, trầm tích và các vật liệu khác có chứa các hợp chất bền vững như các hợp chất hydrocarbon thơm đa nhân (polynuclear aromatic hydrocarbon - PAHs), PCB, hợp chất phenol, thuốc BTVT gốc clor, chất nổ hữu cơ và chất bảo quản gỗ tại nhiều địa điểm công nghiệp và quốc phòng tại Mỹ, Canada và Châu Âu.

Công nghệ Daramend® phục hồi tác nhân sinh học của đất bị ô nhiễm POP có thể áp dụng nguyên vị và chuyển vị. Dự án sử dụng phương án chuyển vị, khai

quạt đất bị ô nhiễm và san đều chúng trong ô xử lý tiền chế. Dưới đây mô tả quy trình Daramend[®] cho xử lý đất bị nhiễm thuốc trừ sâu hữu cơ clor được tiến hành qua các bước sau [36-38]:

1. San đất thành lớp dày 40 cm trên bề mặt sàn của khu xử lý.
2. Sử dụng chất cải tạo Daramend[®] có chứa sắt kết hợp với chất dinh dưỡng và chất điều chỉnh pH.
3. Trộn đều chất cải tạo Daramend[®] theo tỷ lệ 3% so với đất nhiễm tính theo khối lượng.
4. Tưới nước để đạt độ ẩm mong muốn (khả năng giữ nước của đất đạt 80-90%).
5. Giữ nguyên trạng thái ở pha thiếu oxi (yếm khí), khoảng 7 ngày.
6. Xới trộn hàng ngày ở pha có oxi (hiếu khí), khoảng 7 ngày.
7. Lặp lại các bước từ 1 đến 6 cho mỗi chu trình tiếp theo.

Mỗi chu trình Daramend[®], hiệu suất xử lý thường là giảm được 30-40% nồng độ thuốc trừ sâu clor hữu cơ, mỗi chu trình kéo dài khoảng 30 ngày. Đất nhiễm sẽ được xử lý bằng phương pháp Daramend[®] qua 6 chu trình liên tiếp với thời gian xử lý (gồm cả thời gian quan trắc giữa các chu trình và kết thúc quá trình xử lý) khoảng 120 ngày. Như vậy thời gian xử lý cho một chu trình bằng công nghệ Daramend kéo dài, mất nhiều thời gian và tốn kinh phí. Thực tế, khi xử lý bằng phương pháp này, đơn vị xử lý phải trộn đất bị ô nhiễm với phế phụ phẩm nông nghiệp là vỏ trấu để giảm nồng độ DDT sau đó mới xử lý bằng phương pháp Daramend [16].

1.1.4.9. Công nghệ rửa đất ô nhiễm (soil washing)

Ở Ấn Độ, Shivam Singh và cộng sự năm 2014 đã nghiên cứu tách rửa các kim loại nặng trong đất ô nhiễm như Pb, Cr, As, Zn, Cd, Cu, Hg, và Ni [39]. Hiện nay, trên thế giới đã nghiên cứu tách dioxin ra khỏi đất ô nhiễm với công nghệ tẩy rửa đất bằng quy trình tuyển nổi. Năm 2016, Công ty TNHH Shimizu Việt Nam đã tiến hành lấy mẫu đất nhiễm dioxin tại sân bay Biên Hòa - Việt Nam mang về Nhật Bản để tiến hành thử nghiệm bằng công nghệ này (hiện chưa

có kết quả). Cách thức điển hình được sử dụng trong chiết rửa đất là phân tách vật lý, phân tách hóa học hoặc kết hợp cả hai. Phân tách vật lý là cô đặc các hóa chất ô nhiễm vào lượng dung môi nhỏ hơn bằng cách khai thác sự khác biệt về đặc tính vật lý, giữa các hạt mang chất ô nhiễm và hạt đất, tính bề mặt kỵ nước giữa các chất ô nhiễm với dung môi hữu cơ được sử dụng [40-41]. Phân tách hoá học liên quan đến kỹ thuật hòa tan các hóa chất ô nhiễm từ đất với dung dịch nước chiết xuất có chứa chất phản ứng hoá học như axit hoặc chất cation hóa [42, 43].

1.2. Polyme dẫn điện polyanilin và ứng dụng

1.2.1. Polyme dẫn điện

1.2.1.1. Lịch sử phát triển của polyme dẫn điện

Polyme dẫn điện là một loại vật liệu hữu cơ có độ dẫn điện thay đổi trong khoảng từ 10^{-3} đến 10^6 S/cm (từ bán dẫn đến dẫn điện như giống như kim loại). Mặt khác, chúng lại có những ưu điểm độc đáo riêng biệt mà vật liệu dẫn điện vô cơ (bán dẫn, kim loại và hợp kim...) không có được như các đặc tính rất nhẹ, xốp, dễ pha tạp xử lý biến tính và dễ gia công [44-46]. Vì vậy, các vật liệu polyme dẫn điện được ứng dụng như một vật liệu tiên tiến, rất rộng rãi trong nhiều ngành công nghệ cao với hiệu quả kinh tế kỹ thuật to lớn và đặc biệt là ngành công nghiệp điện tử sẽ phát triển trong tương lai.

Phát hiện đầu tiên về vật liệu polyme dẫn điện quan trọng nhất là vào năm 1973, lần đầu tiên chế tạo được vật liệu polyme vô cơ polysulfonitrit (SN_x) được biết đến vì có tác dụng dẫn điện như các kim loại. Độ dẫn điện riêng của polysulfonitrit tại nhiệt độ phòng vào khoảng 10^3 S/cm. Ở nhiệt độ khoảng 0,3 K, (SN_x) trở thành vật liệu siêu dẫn [47]. Tuy nhiên, polysulfonitrit lại rất dễ nổ, vì thế nó có giá trị thấp về mặt ứng dụng lẫn thương mại.

Tính chất cách điện của hầu hết các loại vật liệu polyme hữu cơ đã được ứng dụng trong nhiều lĩnh vực khác nhau và đem lại những thành công lớn trong đời sống hàng ngày [45, 48]. Kể từ đó, khoa học đã có sự thay đổi quan niệm về

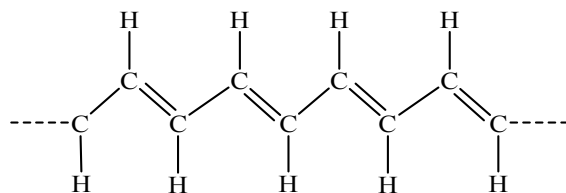
tính chất cách điện của polyme sau khi có những công trình nghiên cứu đầu tiên phát hiện ra tính chất dẫn điện của chúng [47].

MacDiarmid, Alan Heeger và cộng sự (1977) đã cho polyaxetilen tiếp xúc với khí iod. Khí iod được hấp thụ vào polyaxetilen dưới dạng ion I_3^- thì độ dẫn điện của nó tăng lên từ $4,4 \cdot 10^{-5} \text{ S/cm}$ đến khoảng 10^6 S/cm . Khi đó, polyaxetilen chuyển từ vật liệu cách điện trở thành vật liệu dẫn điện [49]. Sự khám phá này có thể được coi như là điểm khởi đầu của các công trình nghiên cứu sau này về polyme dẫn điện. Nhờ công trình này mà ba nhà khoa học là Alan Heeger, Alan MacDiarmid và Shirakawa Hideki đã nhận được giải thưởng Nobel Hóa học năm 2000 về lĩnh vực polyme dẫn điện [50]. Tuy nhiên, polyaxetilen không có giá trị cho những áp dụng thực tiễn vì nó bị oxi hoá trong không khí và thậm chí trong môi trường chân không polyaxetilen cũng tự suy thoái. Sự oxi hoá và sự suy thoái đã làm giảm độ dẫn điện của polyaxetilen [49].

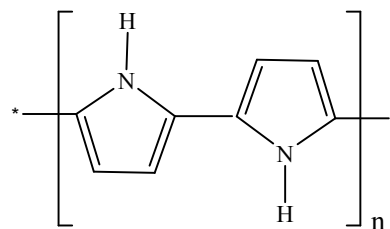
1.2.1.2. Phân loại polyme dẫn điện

Polyme dẫn điện được phân ra làm ba loại chính:

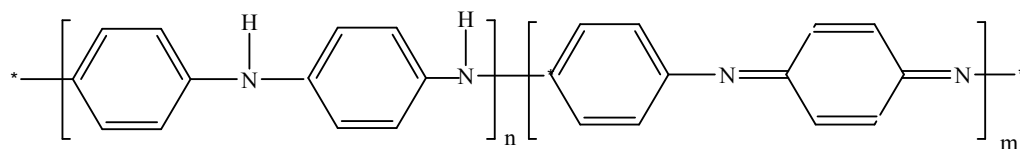
Polyme dẫn điện tử (electrically conducting polymer): là các polyme liên hợp, các liên kết đôi $C=C$ và liên kết đơn $C-C$ xen kẽ nhau. Các polyme loại này bao gồm các polyme liên hợp mạch thẳng (như polyaxetilen), các polyme liên hợp vòng thơm (như polyanilin) và các polyme dị vòng (như polypyrrole)... Các polyme dẫn điện tử thể hiện tính dẫn gần giống kim loại và duy trì tính dẫn trên một vùng điện thế rộng. Vùng dẫn này bị khống chế mạnh bởi bản chất hoá học của polyme và ngoài ra còn bởi điều kiện tổng hợp [44].



Polyaxetilen



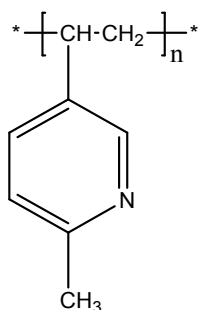
Polypyrrole



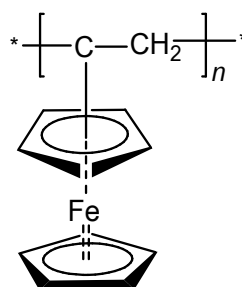
Polyanilin

Hình 1.2. Một số loại polyme dẫn điện tử

Polyme oxi hoá khử (redox polymer): là các polyme có chứa nhóm hoạt tính oxi hoá khử liên kết với mạch polyme. Trong các polyme loại này, sự vận chuyển điện tử xảy ra thông qua quá trình tự trao đổi điện tử liên tiếp giữa các nhóm oxi hoá khử gần kề nhau. Quá trình này gọi là chuyển điện tử theo bước nhảy. Các polyme oxi hóa khử có một hiệu ứng là chỉ duy trì tính dẫn trên một vùng điện thế hẹp. Độ dẫn cực đại đạt được khi nồng độ các vị trí hay các tâm oxi hóa và khử bằng nhau. Điều này xảy ra tại điện thế tiêu chuẩn của các trung tâm oxi hóa khử trong pha polyme [51].



Poly(2-methyl-5-vinylpyridin)



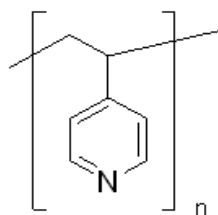
Poly(vinylferoxen)

Hình 1.3. Một số loại polyme oxi hóa khử

Các polyme oxi hóa khử và polyme dẫn điện tử đều có thể được tổng hợp bằng phương pháp điện hóa hay hóa học tùy thuộc vào vật liệu và mục đích sử dụng.

Polyme trao đổi ion (ion exchange polymer): là loại polyme có các cấu tử hoạt tính oxi hóa khử liên kết tĩnh điện với mạng polyme dẫn ion (hình 1.3). Các cấu tử oxi hóa khử là các ion trái dấu với chuỗi polyme tĩnh điện. Khi đó, sự vận chuyển điện tử có thể do sự nhảy cách điện tử giữa các vị trí oxi hóa khử cố định

hoặc do sự khuếch tán vật lý một phần các dạng oxi hóa khử kèm theo sự chuyển điện tử của các polyme trao đổi ion [51].



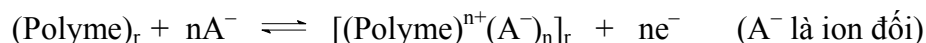
Poly(vinylpyridin)

Hình 1.4: Polyme trao đổi ion

Các polyme trao đổi ion có thể được điều chế bằng cách đặt điện cực tĩnh có màng polyme trao đổi ion vào trong dung dịch chứa các ion hoạt tính oxi hóa khử, khi đó các polyme trao đổi ion có thể tách ion từ trong dung dịch và liên kết với chúng nhờ các tương tác tĩnh điện.

1.2.1.3. Đặc điểm dẫn điện của polyme dẫn

Kim loại dẫn điện được là do các điện tử tự do, dung dịch điện ly dẫn điện là do các ion âm và ion dương chuyển động thành dòng dưới tác dụng của lực điện trường. Trường hợp polyme không tồn tại các điện tử tự do cũng như các ion âm, ion dương như kim loại hay dung dịch điện ly, vậy trên cơ sở nào polyme dẫn lại có thể dẫn điện? Polyme dẫn điện có một đặc điểm là có cấu trúc carbon liên hợp $-C=C-C=C-$, đồng thời có sự hiện diện của chất kích hoạt (dopant). Cấu trúc liên hợp của mạch polyme tạo nên những dải bất định xứ và tính linh động cho electron π . Chính các electron π này sẽ dịch chuyển khi có sự mất cân bằng về điện tích trong mạch, tạo nên độ dẫn cho polyme, do chúng có thể hoạt động như một nguồn electron khi bị oxi hóa và nguồn lỗ trống khi bị khử, do đó có thể tham gia mạnh mẽ các phản ứng điện hóa [51]. Chất kích hoạt có thể là những nguyên tố như iod, clor, hay các hợp chất vô cơ hoặc hữu cơ, chúng có thể nhận điện tử tạo ra khuyết tật cho mạch polyme, khiến cho polyme trở nên dẫn điện. Quá trình pha tạp polyme dẫn thường thực hiện bằng con đường hóa học hay điện hóa và được biểu diễn tóm tắt như sau:



Đây là một quá trình thuận nghịch và là tính chất đặc trưng thú vị nhất của polyme dẫn. Quá trình pha tạp đã tác động lên cấu trúc hình học và cấu trúc điện tử của mạch polyme, hình thành điểm khuyết tật và tạo ra các phần tử mang điện trên cấu trúc mạch polyme gọi là soliton, polaron hay bipolaron.

Để đạt được độ dẫn cao, cần pha tạp (doping) các polyme. Khái niệm pha tạp là đặc điểm quan trọng để phân biệt polyme dẫn với tất cả các polyme khác. Polyme dẫn có thể được pha tạp bởi phản ứng oxi hóa khử hay phản ứng proton hóa. Một số polyme hữu cơ sau khi pha tạp có độ dẫn tương đối cao gần bằng kim loại.

Khi nghiên cứu tính chất điện hóa của polyme dẫn, các nhà bác học đã chỉ ra rằng khả năng dẫn điện phụ thuộc vào nhiệt độ, thế anốt và chất điện phân. Tuy nhiên, đây vẫn là vấn đề phức tạp, cần phải tiếp tục nghiên cứu.

1.2.1.4. Ứng dụng của polyme dẫn điện

Hiện nay, có rất nhiều ứng dụng cụ thể của polyme dẫn điện đã và đang được nghiên cứu để sản xuất thành các sản phẩm thương mại, trong đó một số lĩnh vực ứng dụng đã đem lại những thành công lớn. Khả năng ứng dụng của polyme dẫn điện bao gồm các phạm vi cụ thể sau:

Polyme dẫn điện làm tụ điện [51]

Polyme dẫn điện làm pin sạc được (ắc quy) [51,52,53]

Polyme dẫn điện làm pin năng lượng mặt trời [45, 51]

Polyme dẫn điện làm linh kiện điện tử quang hữu cơ (OLED) [54]

Polyme dẫn điện làm vật liệu tàng hình trong lĩnh vực quân sự [51]

Polyme dẫn điện làm cơ bắp nhân tạo (actuator) [51, 55]

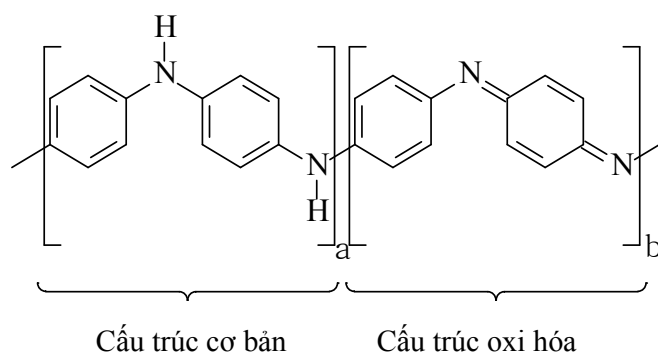
Polyme dẫn điện làm vật liệu chống ăn mòn kim loại [51, 56]

Polyme dẫn điện làm cảm biến (sensor) [57, 58, 59]

1.2.2. Tổng hợp và tính chất polyme dẫn điện polyanilin

1.2.2.1. Cấu trúc và màu sắc của polyanilin

PANi có thể bị oxi hóa hoặc khử tạo thành các dạng dẫn xuất khác nhau. Dạng tổng quát gồm 2 dạng: cấu trúc cơ bản và cấu trúc oxi hoá sau đây (với a và b là các số nguyên) (hình 1.4) [51, 60, 61].



Hình 1.5. Cấu trúc hóa học của PANi

Cấu trúc khử hoàn toàn: với điều kiện $a = 1$ và $b = 0$ được gọi là dạng leucoemeraldin (LE) có màu vàng đến xanh nhạt. Cấu trúc này không dẫn điện.

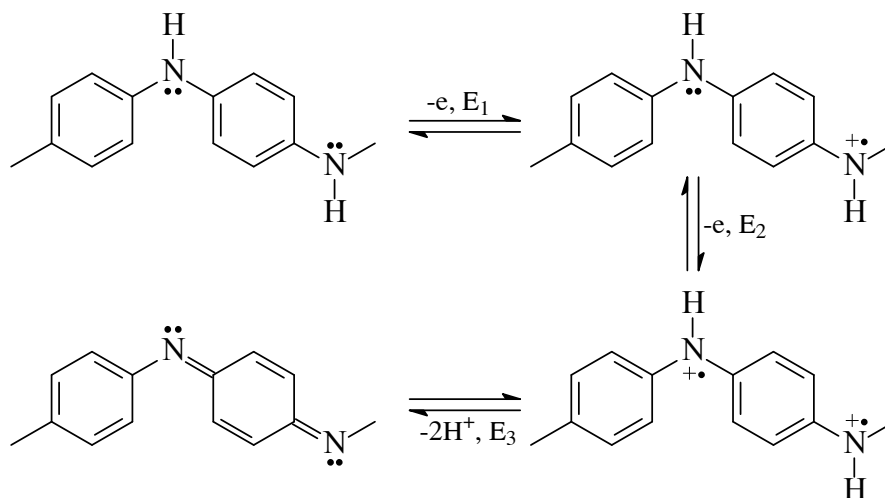
Cấu trúc oxi hoá một phần: với điều kiện $a > 0$ và $b > 0$ được gọi là dạng emeraldin (EM) có màu xanh lá cây hoặc màu xanh nước biển. Cấu trúc này dẫn điện.

Cấu trúc oxi hoá toàn phần: với điều kiện $a = 0$ và $b = 1$ được gọi là dạng dạng pernigranilin (PE) có màu xanh nước biển đến màu tím.

Các dạng cấu trúc nói trên cũng bị ảnh hưởng của pH môi trường, điều kiện tổng hợp và các chất phụ gia. Tùy theo môi trường axit hoặc bazơ, mỗi dạng cấu trúc lại có hai dạng tồn tại khác nhau. Cụ thể: LE có hai dạng tương ứng là muối leucoemeraldin (leucoemeraldine salt - LES) và bazơ leucoemeraldin (leucoemeraldine base - LEB), EM có hai dạng tương ứng là muối emeraldin (emeraldine salt - ES) và bazơ emeraldin (emeraldine base - EB), PE có 2 dạng tương ứng là muối pernigranilin (pernigraniline salt - PS) và bazơ pernigranilin (pernigraniline base - PB). Các dạng cấu trúc tương ứng này có thể chuyển hoá cho nhau tùy thuộc vào pH của môi trường [51].

1.2.2.2. Tính chất dẫn điện của polyanilin

PANi có thể tồn tại ở trạng thái cách điện và cả ở trạng thái dẫn điện. Sự chuyển từ trạng thái dẫn điện sang trạng thái cách điện có kèm theo sự trao đổi electron và ion được mô tả theo sơ đồ sau (hình 1.6): [51, 60-63]



Hình 1.6. Sự chuyển hóa giữa dạng cách điện và dẫn điện của PANi

Dạng HN– và –NH trong phân tử ứng với leucoemeraldin cách điện, các liên kết bị khử hoàn toàn.

Dạng N= và =N ứng với emeraldin đã proton hóa (oxi hóa hoàn toàn), đó là bipolaron (hệ gốc cation). Giữa hai trạng thái này có thể tồn tại trạng thái polaron HN–, HN⁺–. Bipolaron đầu tiên này có thể bị oxi hóa thành bipolaron N⁺=, ⁺N= thông qua polaron (gốc cation) thứ hai là N=, N⁺. Trong quá trình oxi hóa, đầu tiên PANi chỉ bị oxi hóa ở những vùng tiếp xúc với cực đại kim loại, sau đó vùng có độ dẫn điện và làm việc như một điện cực mới để oxi hóa vùng không dẫn kế tiếp. Cứ thế vùng dẫn lan truyền đến mặt ngoài của màng polyme. Sự phát triển của vùng dẫn phụ thuộc vào sự tiếp nối các điểm dẫn và tiếp xúc điểm với điện cực nền.

Polyanilin chế tạo bằng phương pháp điện hóa có tính chất chung của polyme dẫn điện, hình thành bằng phản ứng polyme hóa hóa học thông thường.

Ngoài ra còn có thể kể đến một số tính chất đặc trưng của polyanilin điện hóa như sau [51, 60-63]

- Dạng sản phẩm cuối cùng là màng mỏng bám dính trên điện cực nền, có chiều dày và màu sắc phụ thuộc vào điều kiện chế tạo như dung dịch hòa tan anilin và phân cực điện hóa.
- Có điện thế mạch hở dương hơn nhiều so với điện thế mạch hở của kim loại nền bằng Fe hay bằng thép thường G3.
- Có thể dễ dàng cắt ghép, pha tạp làm thay đổi tính chất của polyme dẫn. Đây là một ưu thế đặc biệt của polyme dẫn chế tạo bằng phương pháp điện hóa.
- Độ bám dính của màng polyme dẫn lên điện cực nền cao, có bản chất bám dính kiểu liên kết hóa lý với bề mặt dẫn điện, khác hẳn sự bám dính cơ lý của màng sơn quét lên kim loại.

1.2.2.3. Phương pháp tổng hợp polyanilin

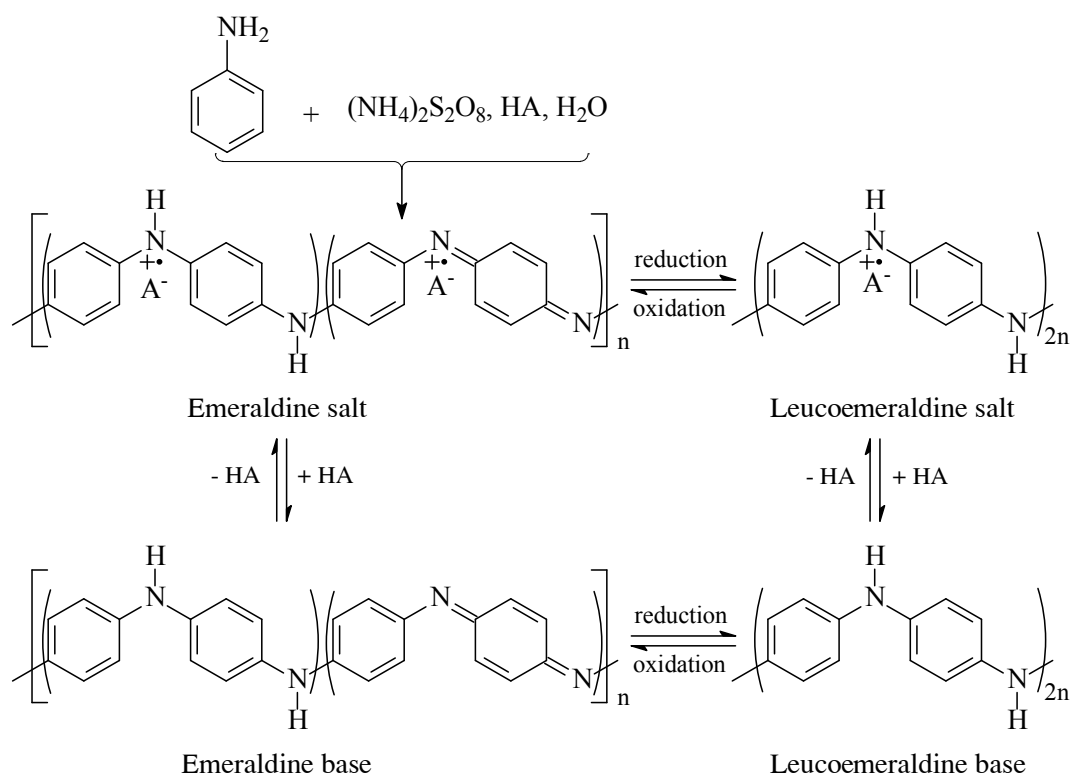
❖ Phương pháp hóa học

Phương pháp polyme hóa anilin theo con đường trùng hợp hóa học đã được biết đến từ lâu [62-64]. Tuy nhiên, sau khi phát hiện ra tính chất dẫn điện của PANi thì việc nghiên cứu các phương pháp tổng hợp được quan tâm nhiều hơn.

Nguyên tắc của việc tổng hợp vật liệu gốc PANi bằng phương pháp hoá học là sử dụng các chất oxi hoá mạnh như $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, KMnO_4 , FeCl_3 , H_2O_2 ... trong môi trường axit, thế oxi hoá của ANi khoảng 0,7 V [51, 63-66]. Vì vậy, chỉ cần dùng các chất oxi hoá có thế oxi hoá nằm trong khoảng này là có thể oxi hoá được ANi. Các chất này vừa oxi hoá ANi và PANi, vừa đóng vai trò là chất doping PANi. Trong các chất nói trên thì $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ được quan tâm nhiều hơn vì thế oxi hoá - khử của nó cao, khoảng 2,01V và PANi tổng hợp bằng chất này có khả năng dẫn điện cao [61]. PANi được tổng hợp bằng $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ có thể thực hiện trong môi trường axit như HCl, H_2SO_4

[67, 68]. Vì vậy, luận án cũng sử dụng chất oxy hóa $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ trong quá trình tổng hợp PANi theo phương pháp trùng hợp hóa học.

PANi được tổng hợp theo phương pháp hóa học từ anilin bằng cách sử dụng amoni persulfat và axit dodecylbenzensulfonic như một chất oxy hóa và dopant. Quá trình hóa học xảy ra như sau (hình 1.7) [51, 62, 69]:



Hình 1.7. Sơ đồ tổng hợp PANi từ ANi và $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$

PANi hình thành theo phương pháp hóa học nêu trên có độ dẫn điện là 3 S/cm, có độ ổn định và giữ nhiệt tốt, có thể tan tốt trong các dung môi hữu cơ như cloroform, *m*-crezol, dimethylformamid....[69]. Ngoài ra, PANi còn được tổng hợp bằng phương pháp trùng hợp nhũ tương đảo từ anilin, amoni persulfat, axit decylphosphonic [70] hoặc axit dodecylbenzensulfonic [71].

❖ Phương pháp điện hóa

Nhiều vật liệu polyme dẫn điện nói chung và PANi nói riêng có tính chất dẫn điện nên chúng còn được tổng hợp bằng phương pháp điện hóa [59,63,72].

Nguyên tắc của phương pháp tổng hợp điện hóa là dùng dòng điện để tạo nên sự phân cực với điện thế thích hợp, sao cho đủ năng lượng để oxi hóa monome anilin trên bề mặt điện cực, khơi mào cho polyme hóa điện hóa tạo màng dẫn điện phủ trên bề mặt điện cực làm việc (WE). Điện cực làm việc có thể là Au, Pt, thép CT3, thép 316L,... Đối với anilin, trước khi polyme hóa điện hóa, anilin được hòa tan trong dung dịch axit như H_2SO_4 , HCl , $(\text{COOH})_2$... Như vậy, có thể tạo trực tiếp PANi lên mẫu kim loại cần bảo vệ, do đó việc chống ăn mòn và bảo vệ kim loại bằng phương pháp điện hóa có ưu việt hơn cả, do thế oxi hoá của ANi khoảng 0,7V [65,66]. Nhờ các thiết bị điện phân này, người ta có thể kiểm soát và điều chỉnh được tốc độ phản ứng. Không những thế, phương pháp điện hóa còn cho phép chế tạo được màng mỏng đồng thể, bám dính tốt trên bề mặt mẫu (màng PANi được chế tạo bằng phương pháp quét điện thế vòng tuần hoàn đa chu kỳ bám dính tốt trên bề mặt điện cực) [73].

Việc tiến hành tổng hợp PANi bằng phương pháp điện hoá được tiến hành trong môi trường axit thu được PANi dẫn điện tốt, hơn nữa anilin tạo muối tan trong axit. Trong môi trường bazơ, PANi không dẫn điện và sản phẩm có khối lượng phân tử thấp.

1.2.2.4. Quá trình pha tạp (doping) polyanilin

❖ Cơ sở của quá trình doping

Quá trình doping là quá trình đưa thêm một số phụ gia hấp phụ lên mạch polyme làm thay đổi đặc tính dẫn điện của polyme và tạo ra bán dẫn loại p hoặc n tùy thuộc vào loại phụ gia đưa vào.

Hai nhà khoa học Heeger và Mac Diarmid đã phát hiện ra khi pha tạp iod vào polyacetylen thì tạo được polyme dẫn điện tốt như kim loại. Sự pha tạp thành công đã khích lệ các nhà khoa học khác tìm kiếm và khám phá các chất pha tạp mới nhằm làm tăng độ dẫn điện của polyme dẫn. Nhiều ion được đưa vào màng polyme như Cl^- , Br^- , F^- , SO_4^{2-} ,... [74, 75]. Các anion đưa vào màng polyme có tác dụng bù điện tích, duy trì trạng thái oxi hóa màng ngăn.

PANi khi chưa pha tạp có cấu trúc dạng leucoemeraldin không dẫn điện. Tuy nhiên, sự pha tạp bằng axit HX đã làm thay đổi cấu trúc của PANi, chuyển PANi thành dạng emeraldin dẫn điện.

❖ **Mối liên hệ giữa pha tạp và dẫn điện**

Một số chất pha tạp (dopant) được đưa trực tiếp vào bình điện hoá trong quá trình tổng hợp điện hoá hoặc vào hệ phản ứng trong phương pháp tổng hợp hoá học, để tác động trực tiếp vào mạch polyme làm thay đổi độ dẫn điện [62, 76, 77]. Trong quá trình này, dopant sẽ tác động vào quá trình phản ứng polyme hoá làm thay đổi cấu trúc của polyme, dẫn đến làm thay đổi độ dẫn điện của polyme.

Một trong các phương pháp để làm tăng độ dẫn điện của các vật liệu polyme dẫn điện mà hiện nay đang được nghiên cứu, ứng dụng đó là phương pháp tạo vật liệu composit giữa PANi với các phân tử có kích thước nanomet của kim loại hay oxit của kim loại để tạo ra vật liệu mới có độ dẫn điện cao hơn. Các chất phụ gia có kích thước hạt nano được đưa vào polyme, thường là các kim loại chuyển tiếp hoặc các oxit của kim loại chuyển tiếp, khi đó chúng có chức năng như những cầu nối để dẫn điện từ từ chuỗi polyme này sang chuỗi polyme khác. Trong thực tế người ta đã tạo ra các vật liệu composit PANi/Au, composit PANi/Fe₃O₄, PANi/TiO₂, polypyrrole/TiO₂,... [67, 78-80] để làm tăng độ dẫn điện của các vật liệu đó.

Sau khi tổng hợp, PANi được xử lý trong các dung dịch dopant khác nhau như các axit, muối với các thời gian khác nhau. Trong quá trình này, các dopant sẽ tương tác với các mạch polyme tạo ra các cấu trúc khác nhau của mạch, dẫn đến sự thay đổi về độ dẫn điện. Kết quả là khi doping với nồng độ dopant khác nhau và thời gian xử lý khác nhau thì độ dẫn điện của PANi thay đổi nhưng đều lớn hơn so với khi chưa pha tạp [81].

1.2.2.5. Một số vật liệu polyme dẫn điện gốc PANi pha tạp

Do tính chất ưu việt của vật liệu polyme dẫn điện có sự pha tạp các chất khác trong quá trình tổng hợp được ứng dụng trong nhiều lĩnh vực đời sống. Đặc biệt, vật liệu gốc polyme dẫn điện PANi pha tạp được các nhà khoa học trên toàn

thế giới nghiên cứu. Reza Ansari và các cộng sự [3, 51] đã dùng PANi nghiên cứu khả năng hấp phụ các ion kim loại và các chất hữu cơ trong dung dịch nước. Cũng tương tự, Reza Ansari [3, 4] đã tiến hành trộn PANi với mùn cưa và cho hấp phụ Ce (IV), Pb (II), Hg (II), Zn (II), As (III), thuốc nhuộm cation, thuốc nhuộm anion,... Kết quả cho thấy hỗn hợp PANi kết hợp với mùn cưa có khả năng hấp phụ khá tốt các ion kim loại nặng gây ô nhiễm môi trường nước. Nhóm tác giả Weidlich C. và cộng sự [75] đã nghiên cứu sử dụng polyme dẫn điện như vật liệu trao đổi ion để lọc nước. Tác giả G. Venkatachari và cộng sự [82] đã nghiên cứu tổng hợp vật liệu compozit PANi/ Fe_2O_3 làm vật liệu chống ăn mòn kim loại. Yongli Li, Chunxia Zhu và Jinqing Kan [83] đã nghiên cứu tổng hợp vật liệu $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ /Polyaniline-Curcumin để phục vụ trong lĩnh vực y tế, đây là một nghiên cứu mở ra cho việc hỗ trợ điều trị chống bệnh ung thư. Ngoài ra, các vật liệu PANi pha tạp biến tính còn được dùng làm pin nhiên liệu với vật liệu $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ /PANi [84], vật liệu compozit Fe_2O_3 -PANi-RGO pha tạp Mn/Cu [85], các vật liệu compozit PANi/graphen làm cảm biến [86].

Ở Việt Nam, cũng đã có nhiều nghiên cứu về các vật liệu gốc polyme dẫn điện PANi khác nhau, tác giả Dương Quang Huân (2012) [62] đã nghiên cứu ứng dụng vật liệu gốc PANi ban đầu định hướng xử lý thử nghiệm nước sinh hoạt bị ô nhiễm các kim loại nặng như Pb (II) và Fe (II) đạt được các kết quả khả quan. Nhóm tác giả Mai Thanh Nga và cộng sự [87] đã nghiên cứu tổng hợp thành công vật liệu gốc PANi/ EGCG bằng phương pháp điện hóa. Trần Văn An và cộng sự [88] đã tổng hợp thành công vật liệu nanocompozit copolyme (ANi/o-Tol)/ Fe_2O_3 bằng phương pháp điện hoá ứng dụng để làm vật liệu chống ăn mòn kim loại. Tác giả Bùi Minh Quý [89] đã nghiên cứu tổng hợp và ứng dụng các vật liệu compozit gốc PANi lai ghép với các vật liệu như vỏ lạc, vỏ trấu, vỏ đỗ, rơm rạ để xử lý các kim loại nặng gây ô nhiễm như Cr (VI), Pb (II), Cd (II) trong nước thải của nhà máy kẽm điện phân Sông Công, tỉnh Thái Nguyên.

1.3. Tổng quan về xơ dừa và mùn cưa

1.3.1. Xơ dừa và các ứng dụng trong xử lý môi trường

Xơ dừa là một loại sản phẩm của quá trình sử dụng quả dừa để lấy nước và cùi dừa để lấy thực phẩm bổ dưỡng cho con người. Xơ dừa là chất hữu cơ và có thể tái sử dụng, xơ dừa có một số tính chất hóa học sau [90]: Tỷ lệ C/N = 80/1, độ xốp 10 - 12%, chất hữu cơ chiếm 9,4 - 9,8%, tổng lượng tro chiếm 3 - 6%, xenlulozơ chiếm 20 - 30%, lignin chiếm 60 - 70%, tanin chiếm 8,0 - 8,5% (thuộc loại pyrocatechin - tanin không thủy phân), %N = 0,5, %P = 0,3 và %K = 0,4.

Xơ dừa đã được nghiên cứu ứng dụng với nhiều mục đích khác nhau cho cuộc sống hằng ngày, trong đó ứng dụng để lọc nước sinh hoạt và xử lý môi trường là điển hình. Ngoài ra, xơ dừa còn được nghiên cứu sử dụng để loại bỏ các tạp chất, ion kim loại và hợp chất hữu cơ như Cu (II), Cr (VI), Zn (II), Cd (II), Ni (II), thuốc nhuộm hữu cơ, methylen xanh, methyl da cam, phenol,... [6-8, 91, 92] trong nước sinh hoạt, nước thải của các nhà máy dệt nhuộm và đạt được hiệu quả cao.

1.3.2. Mùn cưa và các ứng dụng trong xử lý môi trường

Mùn cưa là phế thải từ các quá trình chế biến gỗ và sản xuất đồ gỗ, mùn cưa thường được sử dụng trong đời sống hằng ngày như sử dụng làm năng lượng đun nấu hoặc dùng tái chế làm gỗ ván ép. Thành phần mùn cưa chứa chủ yếu một số hợp chất chính như xenlulozơ, hemixenlulozơ và lignin,... [93, 94].

Hiện nay, trên thế giới đã có nhiều công trình đã được công bố về các nghiên cứu khả năng ứng dụng của mùn cưa vào việc xử lý ô nhiễm môi trường trong nguồn nước thải có chứa các ion kim loại nặng như Cu (II), Pb (II), Cd (II), Ni (II) và các thuốc nhuộm màu hữu cơ,... [9-11, 95, 96] trong nước thải sinh hoạt và các nhà máy sản xuất công nghiệp.

Do vậy, lượng xơ dừa và mùn cưa ở Việt Nam hiện nay là rất lớn và chưa có nhiều nghiên cứu ứng dụng các nguồn phế thải này. Theo các công trình đã công bố chúng có thể ứng dụng trong vấn đề xử lý ô nhiễm môi trường. Nhóm nghiên cứu của Farah Kanwal đã chứng minh việc tổng hợp polyme trên các phế

phụ phẩm nông nghiệp thu được đều có diện tích bề mặt riêng lớn hơn so với vật liệu PANi riêng rẽ [97], đây là một lý do dẫn đến việc các vật liệu này (mùn cưa hoặc xơ dừa) có khả năng hấp phụ các hóa chất gây ô nhiễm môi trường khi kết hợp với vật liệu gốc PANi.

1.4. Phương pháp hấp phụ

1.4.1. Các khái niệm cơ bản

Hấp phụ là sự tích lũy hay tập trung các chất trên bề mặt phân cách pha (khí - rắn, lỏng - rắn, khí - lỏng, lỏng - lỏng). Chất có bề mặt trên đó xảy ra sự hấp phụ gọi là chất hấp phụ, còn chất được tích lũy trên bề mặt chất hấp phụ gọi là chất bị hấp phụ. Hiện tượng hấp phụ xảy ra do lực tương tác giữa chất hấp phụ và chất bị hấp phụ. Tùy theo bản chất lực tương tác mà người ta có thể chia hấp phụ thành 2 loại: hấp phụ vật lý và hấp phụ hóa học [98, 99].

**** Hấp phụ vật lý***

Các phân tử chất bị hấp phụ liên kết với những tiểu phân (nguyên tử, phân tử, các ion...) ở bề mặt phân chia pha bởi lực Van der Waals yếu. Đó là tổng hợp của nhiều loại lực khác nhau như lực tĩnh điện, tán xạ, cảm ứng và lực định hướng. Trong hấp phụ vật lý, các phân tử của chất bị hấp phụ và chất hấp phụ không tạo thành hợp chất hóa học (không tạo thành các liên kết hóa học) mà chất bị hấp phụ chỉ ngưng tụ trên bề mặt phân chia pha và bị giữ lại trên bề mặt chất hấp phụ. Do vậy, trong quá trình hấp phụ vật lý không có sự biến đổi đáng kể cấu trúc điện tử của cả chất hấp phụ và chất bị hấp phụ. Ở hấp phụ vật lý, nhiệt hấp phụ không lớn, năng lượng tương tác thường ít khi vượt quá 10 kcal/mol, phần nhiều từ 3 - 5 kcal/mol và năng lượng hoạt hóa không vượt quá 1 kcal/mol [98, 99].

**** Hấp phụ hóa học***

Xảy ra khi các phân tử chất hấp phụ tạo hợp chất hóa học với các phân tử chất bị hấp phụ. Lực hấp phụ hóa học khi đó là lực liên kết hóa học thông thường (liên kết ion, cộng hóa trị, liên kết phối trí...) Nhiệt hấp phụ hóa học tương đương với nhiệt phản ứng hóa học và có thể đạt tới giá trị 100 kcal/mol. Cấu trúc

điện tử của cả chất hấp phụ và chất bị hấp phụ đều có sự biến đổi sâu sắc, tạo thành liên kết hóa học. Trong thực tế, sự phân biệt hấp phụ vật lý và hấp phụ hóa học chỉ là tương đối vì ranh giới giữa chúng không rõ rệt. Trong một số quá trình hấp phụ xảy ra đồng thời cả hấp phụ vật lý và hấp phụ hóa học [98, 99].

** Giải hấp phụ*

Giải hấp phụ là sự đi ra của chất bị hấp phụ khỏi bề mặt chất hấp phụ. Quá trình này dựa trên nguyên tắc sử dụng các yếu tố bất lợi đối với quá trình hấp phụ. Đây là phương pháp tái sinh vật liệu hấp phụ nên nó mang đặc trưng về hiệu quả kinh tế [98, 99].

** Dung lượng hấp phụ (q) [98, 99].*

Dung lượng hấp phụ là lượng chất bị hấp phụ (độ hấp phụ) bởi 1 gam chất hấp phụ rắn được tính theo công thức 1.2:

$$q = \frac{(C_0 - C) \cdot V}{m} \quad (1.1)$$

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).

** Hiệu suất hấp phụ (H)*

Hiệu suất hấp phụ là tỉ số giữa nồng độ dung dịch bị hấp phụ và nồng độ dung dịch ban đầu, theo công thức 1.2.

$$H = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100(\%) \quad (1.2)$$

1.4.2. Phương trình hấp phụ đẳng nhiệt

1.4.2.1. Khái niệm

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:

$$q = f(T, P \text{ hoặc } C)$$

Ở nhiệt độ không đổi ($T = \text{const}$), đường biểu diễn $q = f(T)$ (P hoặc C) được gọi là đường hấp phụ đẳng nhiệt. Đường hấp phụ đẳng nhiệt biểu diễn sự phụ thuộc của dung lượng hấp phụ tại một thời điểm vào nồng độ cân bằng hoặc áp suất của chất bị hấp phụ tại thời điểm đó ở một nhiệt độ xác định [98, 99].

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 Langmuir, Freundlich, Henry,... Một số đường hấp phụ đẳng nhiệt thông dụng được nêu ở bảng 1.2.

Người ta còn có thể sử dụng nhiều các dạng phương trình đẳng nhiệt khác nhau để mô tả cân bằng hấp phụ như Langmuir, Freundlich, Dubinin, Frumkin, Tempkin,... tùy thuộc vào bản chất của hệ và các điều kiện tiến hành quá trình hấp phụ. Trong đó, phương trình Langmuir và Freundlich được sử dụng phổ biến hơn cả, phương trình Langmuir thường được áp dụng cho các vật liệu có bề mặt đồng nhất, phương trình Freundlich thường được áp dụng cho hấp phụ chất tan trong pha lỏng trên các vật có bề mặt không đồng nhất.

Bảng 1.2. Một số dạng phương trình hấp phụ đẳng nhiệt [98, 99]

Đường hấp phụ đẳng nhiệt	Phương trình	Bản chất của sự hấp phụ
Henry	$q = K \cdot P$	Vật lý và hóa học
Freundlich	$q = K_F \cdot C^{1/n}$, ($n > 1$)	Vật lý và hóa học
Langmuir	$q = q_{\max} \cdot \frac{K_L \cdot C}{1 + K_L \cdot C}$	Vật lý và hóa học
Brunauer - Emmett - Teller (BET)	$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{C-1}{V_m \cdot C} \cdot \frac{1}{P_0}$	Vật lý, nhiều lớp

Trong các phương trình trên ta có:

$q, q_{\max}$: dung lượng hấp phụ và dung lượng hấp phụ cực đại (mg/g),

V : thể tích dung dịch chất bị hấp phụ,

V_m : thể tích dung dịch chất bị hấp phụ cực đại,

- P: áp suất chất bị hấp phụ ở pha khí,
 P_0 : áp suất hơi bão hòa của chất bị hấp phụ ở trạng thái lỏng tinh khiết ở cùng nhiệt độ,
 C: nồng độ chất bị hấp phụ,
 K, K_L : các hằng số của quá trình hấp phụ.

Để xây dựng phương trình đẳng nhiệt hấp phụ, trước hết cần phải xác định các thông số đặc trưng cho quan hệ giữa độ hấp phụ và áp suất (nồng độ) của chất bị hấp phụ tại nhiệt độ không đổi ($T = \text{const}$). Trong nghiên cứu hấp phụ người ta thường quan tâm đến thể tích (V) của chất bị hấp phụ với áp suất cân bằng (P) của khí (hơi) trên bề mặt chất rắn (chất hấp phụ) ở tại một nhiệt độ không đổi ($T = \text{const}$). Mỗi quan hệ $V = f(P)$ ở $T = \text{const}$ được gọi là đường đẳng nhiệt hấp phụ (phương trình hấp phụ đẳng nhiệt). Tùy thuộc vào bản chất lực hấp phụ, bản chất và đặc điểm của chất hấp phụ và bị hấp phụ mà có những đường đẳng nhiệt hấp phụ khác nhau.

Trong đề tài này, chúng tôi nghiên cứu quá trình cân bằng hấp phụ của vật liệu polyme dẫn điện gốc PANi được xử lý biến tính lai ghép với các vật liệu là chất mang như xơ dừa và mùn cưa trong việc hấp phụ các hóa chất BVTV hữu cơ khó phân hủy điển hình là DDT, DDD và DDE trong các dịch chiết rửa từ đất bị ô nhiễm.

1.4.2.2. Phương trình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir

Khi thiết lập phương trình hấp phụ, Langmuir đã xuất phát từ các giả thuyết sau [98, 99].

- Tiểu phân bị hấp phụ liên kết với bề mặt tại những trung tâm xác định.
- Mỗi trung tâm chỉ hấp phụ một tiểu 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 tiểu phân hấp phụ trên các trung tâm bên cạnh.

Phương trình Langmuir áp dụng cho quá trình hấp phụ trong môi trường nước có dạng:

$$q = q_{\max} \cdot \frac{K_L \cdot C}{1 + K_L \cdot C} \quad (1.3)$$

Trong đó: q là lượng chất bị hấp phụ trên 1,0 gam chất hấp phụ (mg/g).

C là nồng độ chất bị hấp phụ lúc cân bằng hấp phụ.

$q_{\max}$ là dung lượng hấp phụ cực đại (mg/g).

Phương trình (1.3) có thể viết dưới dạng:

$$q = q_{\max} \frac{C}{C + \frac{1}{K_L}} = q_{\max} \frac{C}{a + C} \quad (1.4)$$

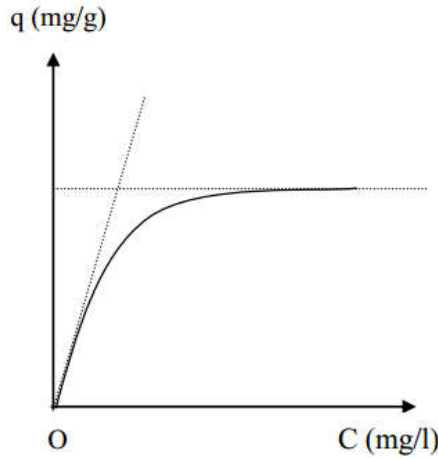
Trong đó $1/K_L$ được thay thế bằng đại lượng a (a là một hằng số).

Nếu $C \ll a$ tức nồng độ C rất nhỏ thì (2) có thể viết: $q = q_{\max} \frac{C}{a}$ nghĩa là đại lượng q tỉ lệ bậc nhất vào C . Đường biểu diễn $q - C$ là một đường thẳng đi qua gốc tọa độ.

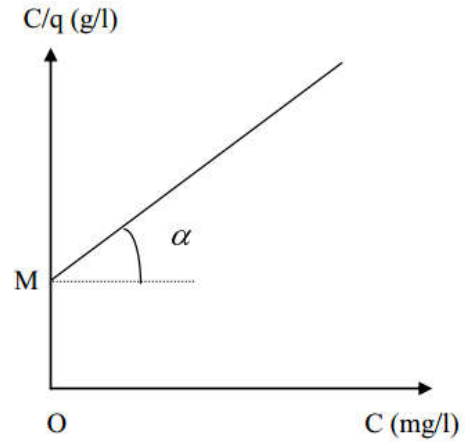
Nếu $C \gg a$ thì (2) chuyển thành: $q = q_{\max}$, nghĩa là đại lượng hấp phụ là một hằng số.

Khi đó, đường biểu diễn ở vùng nồng độ lớn là một đường thẳng song song. Ở vùng nồng độ trung gian, đường biểu diễn là một đoạn đường cong. Để xác định phương trình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir, người ta chuyển phương trình (1) về dạng tuyến tính (3) [98, 99], sau đó vẽ đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc của C/q vào C :

$$\frac{C}{q} = \frac{1}{K_L \cdot q_{\max}} + \frac{C}{q_{\max}} \quad (1.5)$$



Hình 1.8. Đường hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir



Hình 1.9. Đồ thị sự phụ thuộc của C/q vào C

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

$$\overline{OM} = \frac{1}{q_{\max} \cdot K_L} \quad (1.6)$$

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{1}{q_{\max}} \quad (1.7)$$

Theo [100, 101] từ giá trị K_L có thể xác định được tham số cân bằng R_L :

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \cdot C_0} \quad (1.8)$$

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 K_L và các dạng của mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir thực nghiệm được thể hiện trong bảng 1.2.

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 [102-106].

Bảng 1.3. Mối tương quan của R_L và dạng mô hình [101]

Giá trị R_L	Kiểu 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

1.4.2.3. Phương trình hấp phụ đẳng nhiệt Freundlich

Phương trình hấp phụ đẳng nhiệt Freundlich là phương trình thực nghiệm mô tả sự hấp phụ xảy ra trong phạm vi một lớp. Phương trình này được biểu diễn bằng một hàm số mũ [102-106].

$$q = x/m = K_F \cdot C^{1/n} \quad (n > 1) \quad (1.9)$$

Trong đó: q : là dung lượng hấp phụ.

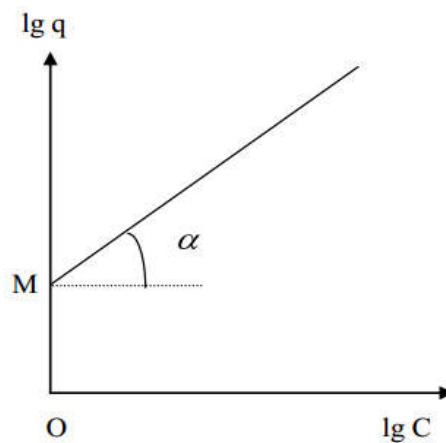
x : là khối lượng chất bị hấp phụ (mg)

m : là khối lượng chất hấp phụ (g)

C : là nồng độ chất bị hấp phụ ở trạng thái cân bằng.

K_F , n : là những hằng số thực nghiệm.

Khi $C = 1$, $K_F = q$



Hình 1.10. Đồ thị sự phụ thuộc của $\lg q$ vào $\lg C$

Đối với sự hấp phụ khí hoặc hơi thì $1/n = 0,2 \div 1$ khi phương trình Freundlich áp dụng tốt cho vùng áp suất và nồng độ trung bình.

K_F và n có thể xác định bằng phương pháp đồ thị nhờ logarit hóa.

$$\lg q = \lg K_F + 1/n \cdot \lg C \quad (1.10)$$

Giá trị K_F và n có thể được tính theo giản đồ sự phụ thuộc giữa $\ln q$ và $\ln C$ (hoặc $\lg q$ và $\lg C$) bằng phương pháp hồi quy tuyến tính từ các số liệu thực nghiệm. Từ đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc của $\lg q$ vào $\lg C$ ta sẽ tính được các giá trị của thông số của mô hình K_F và n :

$$\overline{OM} = \lg K_F \quad (1.11)$$

$$\operatorname{tg} \alpha = 1/n \quad (1.12)$$

1.5. Định hướng nghiên cứu chính của luận án

1.5.1. Định hướng biện pháp xử lý đất ô nhiễm hóa chất BVTV

Sự ô nhiễm các hóa chất BVTV còn tồn lưu trong đất ở Việt Nam, đặc biệt là DDT hiện nay là một vấn đề rất thời sự và cần phải có các biện pháp xử lý triệt để các vùng đất bị ô nhiễm trên toàn quốc. Một số các biện pháp đã được áp dụng để xử lý ô nhiễm DDT và các hóa chất BVTV khác như đốt, chôn lấp, sinh học, oxi hoá, Daramend,... (mục 1.3.4), đã phần nào làm giảm sự ô nhiễm và các tác động xấu của chúng đến môi trường, đời sống xã hội và con người. Nhưng mỗi phương pháp đó đều có các ưu điểm và nhược điểm riêng, có điểm chung là các phương pháp này xử lý hóa chất BVTV trong đất ô nhiễm đều tiềm ẩn các rủi ro cho môi trường, tốn kém kinh phí, bất ổn định và chưa an toàn. Các dung môi etanol và 1-propanol đã được sử dụng để tách các hợp chất DDT trong đất ô nhiễm bằng cách khuấy, rung lắc bằng máy hiện đại trong phòng thí nghiệm hoặc với hệ thống khép kín và các điều kiện nghiêm ngặt khác kết hợp với phương pháp sinh học [118, 119], việc này khó thực hiện cho khối lượng đất lớn khi cần phải xử lý vùng đất rộng lớn sẽ tốn kinh phí và thời gian.

Từ các phương pháp đã được áp dụng, để cố gắng hạn chế tối đa và khắc phục được những nhược điểm của các phương pháp trên, phương pháp chiết tách

(chiết rửa) đã được áp dụng (mục 1.1.4.9) để loại bỏ hoá chất BVTV (bao gồm các hợp phần DDT, DDE, DDD) trong đất nông nghiệp bị ô nhiễm bằng hệ dung môi chứa các gốc ancol mạch thẳng do:

- Các ancol mạch thẳng được pha trong nước có khả năng hòa tan tốt các hợp chất DDT, DDD, DDE (bảng 1.1 trang 7), qua đó có thể tách và loại bỏ các hoá chất BVTV ra khỏi đất ô nhiễm một cách đơn giản và đạt hiệu quả cao.
- Một số dung môi có cũng có thể hoà tan tốt các hợp chất DDT, DDD, DDE như n-hexan, diethyl ete, aceton, nhưng không được lựa chọn vì giá đắt, độc hại hơn, dễ bay hơi và đặc biệt không hòa tan trong nước.

Mục đích chính của việc tách DDT ra khỏi đất bị ô nhiễm bằng phương pháp chiết rửa là tách DDT để làm sạch đất bị ô nhiễm và có được lượng DDT để thực hiện các thí nghiệm tiếp theo và tác giả không định hướng nghiên cứu về cơ chế cũng như động học của quá trình chiết rửa. Lượng DDT có trong các dịch chiết rửa sẽ được xử lý bằng các vật liệu gốc PANi đã tổng hợp (mục tiêu chính của luận án), vì thế các kết quả phân chiết rửa DDT từ đất sẽ không ảnh hưởng tới kết quả nghiên cứu khác của toàn bộ nội dung luận án.

1.5.2. Vật liệu và phương pháp xử lý hấp phụ DDT

Từ những phân tích về vấn đề ô nhiễm hóa chất BVTV dạng hữu cơ khó phân hủy còn tồn tại trong đất và khả năng hấp phụ để xử lý các hóa chất hữu cơ, vô cơ gây ô nhiễm môi trường của vật liệu gốc PANi cũng như mùn cưa và xơ dừa đã được công bố ta thấy chúng có khả năng hấp phụ các chất ô nhiễm môi trường đó. Ngoài ra, trên cơ sở các công trình khoa học nghiên cứu khả năng hấp phụ của vật liệu compozit biến tính PANi/ mùn cưa/ TiO_2 [107] có khả năng hấp phụ các chất PCB28, PCB52, PCB101, các hợp chất PCB này có cấu trúc hóa học tương tự giống như các hợp chất DDT, DDE, DDD. Nhóm tác giả Rachdi Boussahel và các cộng sự (2009) đã sử dụng mùn cưa để nghiên cứu khả năng hấp phụ xử lý hợp chất 4,4-DDT trong nước [11] và một số nhóm nghiên cứu khác đã nghiên cứu sử dụng xơ dừa để hấp phụ các hợp chất hữu cơ trong nước

[8, 108]. Đây chính là các cơ sở khoa học, luận chứng để đưa ra một giả thuyết rằng các polyme dẫn điện gốc PANi khi được kết hợp với các vật liệu như mùn cưa và xơ dừa trong quá trình tổng hợp hóa học, chúng có khả năng hấp phụ các chất hóa học gây ô nhiễm trong môi trường nước như các kim loại nặng, thuốc nhuộm hữu cơ, các hợp chất hữu cơ khó phân hủy,... đặc biệt là DDT, DDD, DDE.

Hiện nay, chưa có tài liệu nào công bố các nghiên cứu về khả năng hấp phụ các hóa chất BVTV dạng hữu cơ khó phân hủy của clor, điển hình là DDT, DDD, DDE bằng vật liệu polyme dẫn điện gốc PANi/ mùn cưa và PANi/ xơ dừa. Từ đó, luận án đề ra định hướng nghiên cứu tổng hợp các vật liệu gốc PANi/mùn cưa và PANi/ xơ dừa để ứng dụng vào vấn đề xử lý hấp phụ các hợp chất hữu cơ khó phân hủy, điển hình là các hóa chất BVTV hữu cơ chứa clor và vòng benzen như DDT, DDD, DDE từ các dịch tách chiết đất bị ô nhiễm.

1.5.3. Kết luận chung

Từ các tài liệu đã được phân tích và lập luận đưa ra ở trên, luận án định hướng tập trung vào các phần sau:

- Nghiên cứu chiết tách (chiết rửa) hóa chất BVTV, điển hình là DDT, DDD, DDE từ đất bị ô nhiễm bằng các hệ dung môi chứa các hợp chất hữu cơ, để làm giảm nồng độ các hóa chất BVTV (DDT, DDD, DDE) trong đất. Từ đó, góp phần vào việc xử lý các hóa chất BVTV tồn dư trong đất. Dung dịch chiết tách được sử dụng vào nghiên cứu khả năng hấp phụ của các vật liệu polyme dẫn điện gốc PANi được tổng hợp trên các chất mang là xơ dừa và mùn cưa.
- Nghiên cứu chế tạo và xử lý trong quá trình tổng hợp các vật liệu polyme dẫn điện gốc PANi, vật liệu này được xử lý biến tính phối trộn với xơ dừa và mùn cưa để làm tăng khả năng ứng dụng của chúng và giảm giá thành sản phẩm của vật liệu.
- Nghiên cứu ứng dụng các vật liệu polyme dẫn điện gốc PANi/ xơ dừa và PANi/ mùn cưa trong việc hấp phụ xử lý các dung dịch chứa hóa chất BVTV từ dịch chiết rửa đất bị ô nhiễm.

- Các nghiên cứu của luận án nhằm mở ra một hướng mới trong việc xử lý hóa chất BVTV tồn lưu trong đất và đặc biệt là ứng dụng các vật liệu polyme dẫn điện gốc PANi biến tính với các vật liệu có nguồn gốc tự nhiên để xử lý ô nhiễm môi trường các hợp chất hữu cơ khó phân hủy như DDT, DDD, DDE. Đây là một vật liệu bền với môi trường, không gây ô nhiễm thứ cấp trong quá trình áp dụng và dễ tổng hợp, dễ kiểm, giá thành rẻ như xơ dừa, mùn cưa, nên sẽ giảm thiểu một phần kinh phí trong việc xử lý các hóa chất BVTV (DDT, DDD, DDE) gây ô nhiễm môi trường mà vẫn đảm bảo đạt được hiệu quả kinh tế cao.

CHƯƠNG 2

THỰC NGHIỆM VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Thiết bị và hóa chất

2.1.1. Thiết bị nghiên cứu

- Máy khuấy từ gia nhiệt 4 vị trí điều khiển AM4 hãng VELP (Itali) và máy khuấy từ 1 vị trí C-MAG HS7 hãng IKA (Đức).
- Máy sắc kí khí khối phổ - GCMS hãng Shimadzu (Nhật Bản) tại Viện Công nghệ môi trường - Viện Hàn lâm KH và CN Việt Nam.
- Kính hiển vi điện tử trường phát xạ độ phân giải cao Hitachi-S4800 (Nhật Bản) tại Viện Khoa học vật liệu - Viện Hàn lâm KH và CN Việt Nam.
- Máy phổ FTIR Affinity-1S, hãng Shimadzu (Nhật Bản) tại Khoa Hoá học, Đại học Khoa học tự nhiên - ĐHQG Hà Nội.
- Tủ sấy đối lưu tự nhiên Binder ED115 (Đức).
- Máy bơm chân không chống hóa chất N 820.3 FT.18 hãng KNF (Đức).
- Máy cất nước 2 lần WSC/4D, hãng Hamilton (Anh).
- Máy nghiền mẫu rắn.
- Cân phân tích AXIS-AGN200 (Ba Lan).

2.1.2. Hóa chất, dụng cụ và vật liệu

2.1.2.1. Hóa chất

Các hoá chất được dùng trong quá trình làm thực nghiệm là những hoá chất có độ tinh khiết PA:

- Anilin, $d = 1,023 \text{ g/mL}$ (Guangzhou Jinhua Chemical > 99,5%).
- Dung dịch axit H_2SO_4 98% , $d = 1,84 \text{ g/mL}$ (Merk - Đức).
- $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ tinh thể màu trắng (APS) (Merk - Đức).
- Dung môi acetone (Trung Quốc).
- Dung môi ethanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), (Trung Quốc).
- Dung môi butanol ($\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$), (Trung Quốc).

- Dung môi butan-1,3-diol ($C_4H_8(OH)_2$), (Trung Quốc).
- Các hệ dung môi chiết rửa QH1, QH2, QH3 (nêu cụ thể trong mục 2.2.2.1).

Các dung môi hữu cơ và anilin trước khi sử dụng được tinh chế lại bằng phương pháp chưng cất trong phòng thí nghiệm.

2.1.2.2. Đối tượng nghiên cứu

Mùn cưa và xơ dừa đã được nghiền nhỏ với kích thước phù hợp

Đất bị ô nhiễm các hoá chất bảo vệ thực vật DDT, DDD, DDE.

2.1.2.3. Dụng cụ thí nghiệm

Cột sắc ký thủy tinh Ø 3,5×70 cm, công tơ hút, pipet, ống nghiệm các loại, bình cầu các loại, bình tam giác các loại, chậu thủy tinh, giấy thử pH, giấy lọc, con từ các loại, phễu lọc brucner, giấy thử pH, cân phân tích, ống đong, rây cỡ hạt các loại, giá sắt, găng tay, mặt nạ phòng độc, áo bảo hộ lao động, ...

2.2. Thực nghiệm

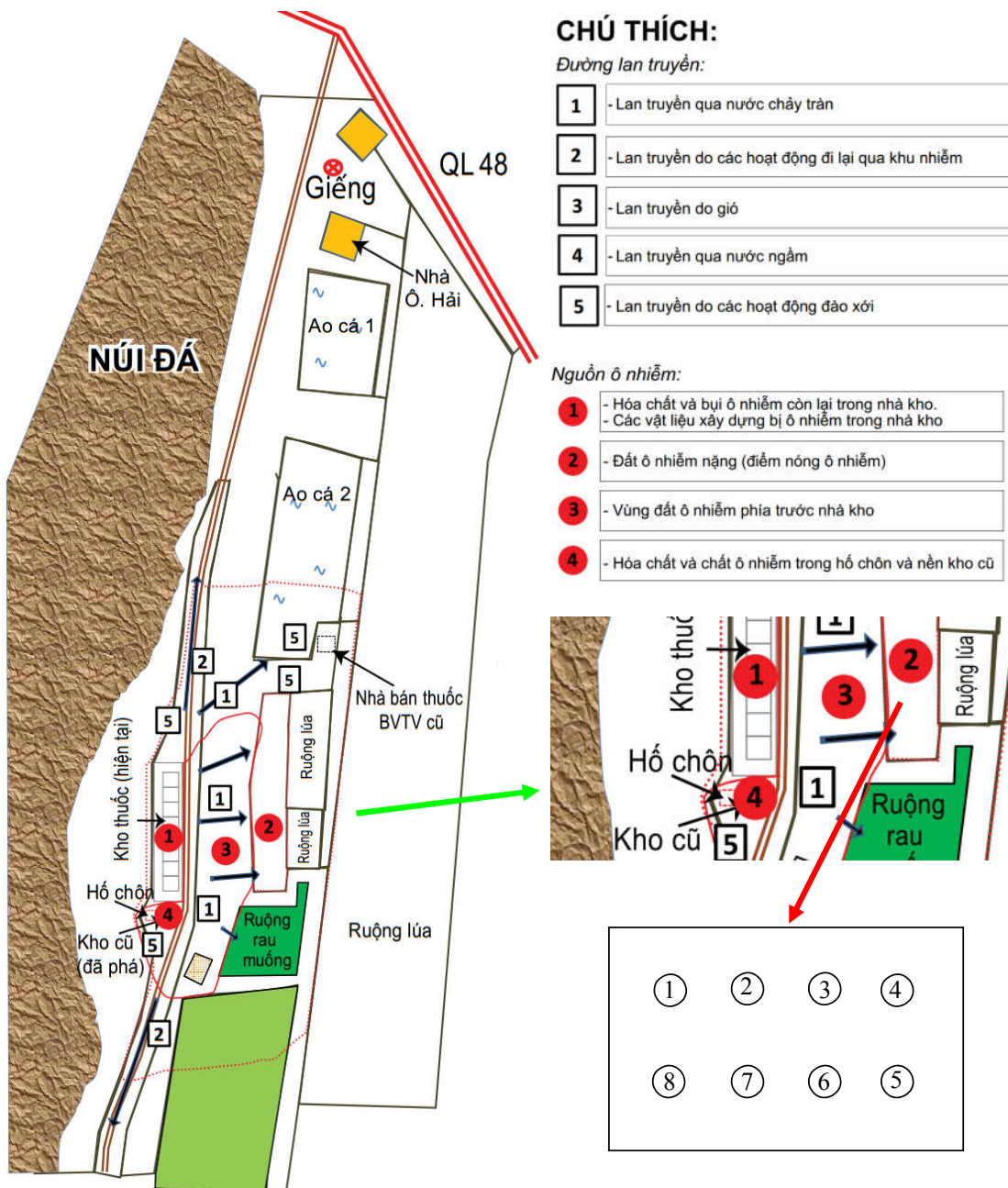
2.2.1. Lấy mẫu đất nghiên cứu

2.2.1.1. 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 BVTN đặc biệt nghiêm trọng theo Quyết định số 1946/QĐ-TTg ngày 21/10/2010 của Thủ tướng Chính phủ [109] 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 [110, 111] 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.

2.2.1.2. Tiến hành lấy mẫu đất nghiên cứu



Hình 2.1. Sơ đồ và vị trí lấy mẫu tại khu vực ô nhiễm (Hòn Trơ - Nghệ An)

Trước khi lấy mẫu đất nghiên cứu để phân tích nồng độ các hóa chất BVTV trong đất, nhóm nghiên cứu đã khảo sát sơ bộ hiện trường trước khi lấy mẫu đất theo các quy định của Việt Nam ở trên. Cụ thể:

Sau khi đã khảo sát thực tế, tham khảo (phỏng vấn) ý kiến của gia đình ông Nguyễn Xuân Hải (được giao quản lý sử dụng khu đất 50 năm) và người dân xung quanh khu vực có đất bị ô nhiễm về tình hình ô nhiễm hóa chất BVTV (POP) tại khu Hòn Trơ - Nghệ An, nhóm nghiên cứu đã định vị được nơi lấy mẫu đất do các chuyên gia nước ngoài và chuyên gia của Bộ Tài nguyên - Môi trường trực tiếp hướng dẫn và giám sát. Sơ đồ lấy mẫu đất được thể hiện trong hình 2.1.

Khi đã xác định được vị trí lấy mẫu đất bị ô nhiễm, khoanh vùng khu lấy mẫu đất có dạng hình chữ nhật, sử dụng máy xúc đào bỏ 0,5 m lớp đất mặt ở trên không bị ô nhiễm sang vị trí khác (do đất này được đổ lên để “chôn lấp” lớp đất ô nhiễm). Sau đó, tiến hành lấy mẫu đất bị ô nhiễm, phương pháp lấy mẫu được tiến hành bằng cách sử dụng khoan tay là lấy một kim trên mặt và lấy 1 kim sâu khoảng 0,6 m rồi cho vào túi và lấy mẫu trong khu đất đã định vị tại 8 vị trí đại diện như hình vẽ mô tả sơ đồ vị trí khoanh vùng và lấy mẫu nền ở trên. Sau khi lấy 8 mẫu đất ở các vị trí khác nhau, các mẫu đất đó được đảo trộn đều nhiều lần với nhau để đảm bảo hàm lượng các hợp chất DDT, DDD, DDE đều nhau trong đất rồi mới đem đi phân tích hàm lượng các hợp chất DDT, DDD, DDE. Ngoài ra, mẫu đất phân tích còn được lấy ở xung quanh vùng bị ô nhiễm như cạnh mương thoát nước để so sánh và thăm dò. Các hình ảnh minh họa cho việc khảo sát và lấy mẫu được trình bày trong phần phụ lục.

2.2.2. Tách chiết hóa chất BVTV từ 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 đông 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)*



Hình 2.2: Thí nghiệm chiết rửa đất ô nhiễm

2.2.2.3. Tách chiết với dung môi QH1

Cân 08 mẫu đất ô nhiễm giống nhau đã được trộn đều, mỗi mẫu đất có khối lượng 100 gam, sao cho đất có kích thước hạt nhỏ đều nhau, không bị vón cục và bột.

Tiến hành chiết lần 1 bằng 100 ml dầu dung môi QH1-0, rót hết dung môi vào cột chiết, để lưu tối thiểu 30 phút dung môi chiết trong cột chiết, sau đó bắt đầu tiến hành mở khóa chiết và điều chỉnh tốc độ nhỏ giọt của dung môi chiết ra là 10 giọt/ phút, sau khi chiết hết ta thu được mẫu chiết lần 1 được kí hiệu là QH1-0-1. Tiếp tục cho 100 ml dung môi tiếp theo vào và tiến hành chiết lần 2, thu được mẫu chiết lần 2 được kí hiệu là QH1-0-2. Tương tự, tiến hành như trên

với 100ml dung môi lần thứ 3, ta thu được mẫu chiết lần 3 được kí hiệu là QH1-0-3.

Đối với 7 mẫu dung môi còn lại từ mẫu thứ 2 đến mẫu đất thứ 7 với dung môi tương ứng là QH1-5, QH1-10, QH1-15, QH1-20, QH1-25, QH1-30 và QH1-35, các bước tiến hành tương tự như mẫu đất chiết dung môi QH-0 giống như trên.

Sau khi làm thí nghiệm tách chiết, **thu được 24 mẫu dung dịch chiết** là QH1-0-i, QH1-5-i, QH1-10-i, QH1-15-i, QH1-20-i, QH1-25-i, QH1-30-i và QH1-35-i (với $i = 1, 2, 3$ tương ứng với các lần chiết 1, lần chiết 2 và lần chiết 3) đều được bảo quản cẩn thận trong lọ đậy kín, đúng quy định. Mẫu đất sau khi xử lí bằng các dung môi chiết, được lưu cất trong túi kín khí, dung môi chiết được bảo quản cẩn thận và đem đi phân tích hàm lượng các hóa chất BVTV bằng phương pháp sắc kí khí khối phổ - GCMS tại Viện Công nghệ Môi trường - Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

2.2.2.4. Tách chiết với dung môi QH2

Sử dụng 08 hệ dung môi QH2 đã pha ở trên (bảng 2.1) để tách chiết 08 mẫu đất ô nhiễm (mỗi mẫu đất có khối lượng $m = 100$ gam). Cách tách chiết bằng dung môi QH2 tương tự như với dung môi QH1 và **thu được 24 mẫu dịch chiết** là QH2-0-i, QH2-5-i, QH2-10-i, QH2-15-i, QH2-20-i, QH2-25-i, QH2-30-i và QH2-40-i (với $i = 1, 2, 3$ tương ứng với các lần chiết 1, lần chiết 2 và lần chiết 3).

2.2.2.5. Tách chiết với dung môi QH3

Sử dụng 06 mẫu dung môi đã pha ở trên (bảng 2.1) để tách chiết 06 mẫu đất bị ô nhiễm (mỗi mẫu đất có khối lượng $m = 100$ gam). Cách tách chiết bằng dung môi QH3 tương tự giống như với dung môi QH1 và QH2 và **thu được 18 mẫu dịch chiết** là QH3-0-, QH3-2.5-i, QH3-5-i, QH3-7.5-i, QH3-10-i, QH3-15-i (với $i = 1, 2, 3$ tương ứng với các lần chiết 1, lần chiết 2 và lần chiết 3).

2.2.3. Tổng hợp vật liệu gốc PANi trên chất mang xơ dừa và mùn cưa

2.2.3.1. Tổng hợp vật liệu gốc PANi bằng phương pháp hóa học

Vật liệu gốc PANi được tổng hợp bằng phương pháp trùng hợp hóa học theo các bước sau:

Bước 1: Cho dung dịch 200 ml axit H_2SO_4 1M vào bình tam giác khuấy đều bằng máy khuấy từ và đặt trong chậu nước đá. Sau đó, cho từ từ từng giọt 4,9 ml (≈ 5 gam) anilin (ANi) vào dung dịch axit H_2SO_4 khuấy đều cho tan hết ANi đến khi dung dịch đồng nhất.

Bước 2: Cho từ từ dung dịch amoni persulfat (pha 12,54 gam APS với 31 ml nước cất) khuấy đều cho đồng nhất. Phản ứng trùng hợp được tiến hành trong thời gian 15 giờ.

Bước 3: Kết thúc phản ứng rửa PANi bằng nước cất nhiều lần đến khi đạt pH trung tính và lọc bằng phễu lọc buchner có máy hút chân không. Sau đó, rửa bằng dung dịch aceton để loại bỏ hết ANi dư. Cuối cùng, sấy khô PANi ở nhiệt độ $70^\circ C$ trong tủ sấy. Cân và tính hiệu suất của quá trình tổng hợp, sau đó bảo quản PANi trong lọ nhựa đậy kín.

2.2.3.2. Tổng hợp vật liệu gốc PANi/ xơ dừa bằng phương pháp hóa học

Chuẩn bị xơ dừa: vỏ quả dừa được tách hết lớp vỏ mỏng bên ngoài (màu xanh), sau đó tách bỏ riêng cùi dừa và gáo dừa, lấy phần xơ dừa nghiền nhỏ với kích thước khoảng $10 \div 200 \mu m$. Sau đó, xơ dừa được ngâm với nước cất ở nhiệt độ $50 \div 60^\circ C$ trong 2 giờ, sau đó được rửa bằng nước cất nhiều lần tới pH trung tính để làm sạch bề mặt vật liệu, loại bỏ hết lượng đường và 1 số chất tan khác làm cho vật liệu có thêm nhiều khoảng trống và để tăng diện tích bề mặt của vật liệu xơ dừa [112], cuối cùng xơ dừa được sấy khô ở nhiệt độ $60 - 70^\circ C$ trong 5 giờ bằng tủ sấy và bảo quản cẩn thận trong lọ kín.

Các vật liệu gốc PANi/ xơ dừa được tổng hợp bằng phương pháp hóa học được tiến hành tương tự các bước như tổng hợp PANi trong mục 2.2.3.1, nhưng sau bước 1 cho xơ dừa đã được nghiền nhỏ theo tính toán sao cho các tỉ lệ

khối lượng ban đầu của ANi với xơ dừa là $m_{\text{ANi}}/m_{\text{xơ dừa}} = 2/1; 1/1; 1/2$ vào hỗn hợp dung dịch ($\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{ANi}$) và khuấy đều trong thời gian 15 phút. Tiếp tục thực hiện tiếp các bước 2 và bước 3 như đối với tổng hợp PANi trong mục 2.3.3.1. Kết thúc phản ứng thu được 03 vật liệu gốc PANi/ xơ dừa khác nhau với các tỉ lệ khối lượng ban đầu của ANi và xơ dừa lần lượt được kí hiệu là **PA/XD21**, **PA/XD11** và **PA/XD12**.

2.2.3.3. Tổng hợp vật liệu gốc PANi/ mùn cưa bằng phương pháp hóa học

Chuẩn bị mùn cưa: mùn cưa được lấy từ một cơ sở sản xuất đồ gỗ, lựa chọn loại gỗ có tính chất nhẹ, mềm và xốp như gỗ cây xoan, gỗ cây keo, gỗ cây mỡ... (không lựa chọn các loại cây gỗ có đặc điểm chắc, cứng và nặng như gỗ lim, gỗ nghiến,...) vì lí do chúng có khối lượng riêng nhỏ, độ xốp cao nên có diện tích bề mặt vật liệu lớn dẫn đến chúng có khả năng hấp phụ tốt hơn các gỗ cứng và bền chắc. Mùn cưa được nghiền nhỏ với kích thước khoảng $10 \div 100 \mu\text{m}$. Sau đó, mùn cưa được xử lý sơ bộ giống như xơ dừa (mục 2.2.3.2).

Các vật liệu gốc PANi/ mùn cưa cũng được tổng hợp bằng phương pháp hóa học theo các bước tương tự như PANi/ xơ dừa trong mục 2.2.3.2, với các tỉ lệ ban đầu về khối lượng của $m_{\text{ANi}}/m_{\text{mùn cưa}} = 2/1; 1/1; 1/2$, thu được 03 vật liệu gốc PANi/ mùn cưa khác nhau kí hiệu lần lượt là **PA/MC21**, **PA/MC11** và **PA/MC12**.

Sau quá trình tổng hợp các vật liệu hấp phụ gốc PANi/ xơ dừa, PANi/ mùn cưa và các vật liệu mùn cưa, xơ dừa, thu được tất cả 09 vật liệu khác nhau từ các mục 2.2.3.1 ÷ 2.2.3.3 ở trên, cụ thể được liệt kê và kí hiệu trong bảng 2.2.

Ngoài các vật liệu đã tổng hợp được, trong quá trình nghiên cứu khả năng hấp phụ DDT 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 **PA+MC**, **PA+XD** và **PA+THT**.

Tất cả các vật liệu trên được sử dụng để nghiên cứu khả năng hấp phụ DDT với các điều kiện như thời gian hấp phụ, nồng độ ban đầu của chất bị hấp phụ, khối lượng của vật liệu hấp phụ, bản chất thành phần của vật liệu khác nhau.

Bảng 2.2. Các vật liệu gốc PANi đã tổng hợp và kí hiệu

TT	Tên vật liệu	Kí hiệu	Đặc điểm vật liệu
1	Polyanilin	PANi PA/XD10 PA/MC10	PANi có tỉ lệ khối lượng ban đầu của monome ANi/ mùn cưa, hoặc ANi/ xơ dừa là 1/0
2	Mùn cưa	MC PA/MC01	Tỉ lệ khối lượng ban đầu của monome ANi/ mùn cưa là 0/1
3	Xơ dừa	XD PA/XD01	Tỉ lệ khối lượng ban đầu của monome ANi/ xơ dừa là 0/1
4	Polyanilin/ xơ dừa (2/1)	PA/XD21	Tỉ lệ khối lượng ban đầu của monome ANi/ xơ dừa là 2/1
5	Polyanilin/ xơ dừa (1/1)	PA/XD11	Tỉ lệ khối lượng ban đầu của monome ANi/ xơ dừa là 1/1
6	Polyanilin/ xơ dừa (1/2)	PA/XD12	Tỉ lệ khối lượng ban đầu của monome ANi/ xơ dừa là 1/2
7	Polyanilin/ mùn cưa (2/1)	PA/MC21	Tỉ lệ khối lượng ban đầu của monome ANi/ mùn cưa là 2/1
8	Polyanilin/ mùn cưa (1/1)	PA/MC11	Tỉ lệ khối lượng ban đầu của monome ANi/ mùn cưa là 1/1
9	Polyanilin/ mùn cưa (1/2)	PA/MC12	Tỉ lệ khối lượng ban đầu của monome ANi/ mùn cưa là 1/2

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

Để nghiên cứu và đánh giá khả năng hấp phụ DDT gây ô nhiễm môi trường bằng các vật liệu gốc PANi, PANi/ xơ dừa, PANi/ mùn cưa được nghiên cứu với 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 và than hoạt tính; 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 DDT.

2.2.4.1. Khả năng hấp phụ của các vật liệu gốc PANi

Thí nghiệm nghiên cứu khả năng hấp phụ của các vật liệu có đặc tính khác nhau về khả năng hấp phụ các hóa chất BVTV hữu cơ khó phân hủy được tiến hành với 09 loại vật liệu khác nhau, nồng độ của chất bị hấp phụ ban đầu là $C_0 = 1546,3 \text{ mg/L (ppm)}$, tiến hành thí nghiệm ở điều kiện nhiệt độ phòng. Cân mỗi mẫu vật liệu có khối lượng $m = 0,5 \text{ gam}$, cụ thể từng vật liệu được mô tả trong bảng 2.3.

Bảng 2.3. Các vật liệu và kí hiệu được sử dụng để hấp phụ DDT

TT	Tên	Kí hiệu	Đặc điểm vật liệu
1	Polyanilin	PANi PA/XD10 PA/MC10	Tỉ lệ khối lượng ban đầu của monome ANi/ mùn cưa, hoặc xơ dừa là 1/0. Tức PANi thuần khiết
2	Polyanilin/ mùn cưa	PANi/MC PA/MC11	Tỉ lệ khối lượng ban đầu của $^m\text{ANi}/^m\text{mùn cưa} = 1/1$
3	Polyanilin/ xơ dừa	PANi/XD PA/XD11	Tỉ lệ khối lượng ban đầu của $^m\text{ANi}/^m\text{xơ dừa} = 1/1$
4	Mùn cưa	MC	Mùn cưa được nghiền nhỏ
5	PANi/ xơ dừa	PANi/XD PA/XD11	PANi/ xơ dừa có tỉ lệ khối lượng ban đầu $^m\text{ANi}/^m\text{xơ dừa} = 1/1$
6	PANi + xơ dừa	PANi+XD	Trộn cơ học giữa PANi và xơ dừa theo tỉ lệ khối lượng $^m\text{PANi}/^m\text{xơ dừa} = 1/1$
7	Xơ dừa	XD	Xơ dừa được nghiền nhỏ
8	PANi+ than hoạt tính	PANi+THT PA+THT	Trộn cơ học giữa PANi với than hoạt tính theo tỉ lệ khối lượng $^m\text{PANi}/^m\text{THT} = 1/1$.
9	Than hoạt tính	THT	Than hoạt tính mua tại cửa hàng hóa chất

Pha dung dịch hấp phụ bằng dịch DDT tách chiết từ đất ô nhiễm có nồng độ C_0 cố định giống nhau, mỗi mẫu có thể tích ban đầu $V_0 = 20$ ml, cho vào 09 bình tam giác thủy tinh dung tích 100 ml khác nhau, đặt lên máy khuấy từ và được cố định cẩn thận bằng giá sắt. Sau khi khuấy được 10 phút cho hỗn hợp dung dịch ổn định, cho các vật liệu hấp phụ gốc PANi ở trên vào các bình tam giác và tiếp tục khuấy bằng máy khuấy từ để bắt đầu thí nghiệm hấp phụ. Sau thời gian 15 giờ kết thúc thí nghiệm, lọc tách vật liệu hấp phụ gốc PANi và dung dịch sau hấp phụ riêng, lấy mỗi mẫu 1,0 ml để phân tích định lượng nồng độ các hợp chất DDT còn lại trong dung dịch sau khi hấp phụ bằng phương pháp sắc ký khí khối phổ - GCMS.

2.2.4.2. Ảnh hưởng các tỉ lệ về khối lượng của ANi với xơ dừa và mùn cưa

Thí nghiệm nghiên cứu khả năng hấp phụ DDT của các vật liệu gốc PANi khác nhau về các tỉ lệ khối lượng ban đầu của monome ANi với xơ dừa và mùn cưa, có nồng độ ban đầu giống nhau là $C_0 = 1546,3$ mg/L (ppm), thể tích dung dịch chứa chất bị hấp phụ là $V_0 = 20$ ml, thời gian hấp phụ 15 giờ, được tiến hành với 06 loại vật liệu khác nhau. Mỗi mẫu vật liệu có khối lượng ban đầu $m_0 = 0,5$ gam, các vật liệu được mô tả cụ thể trong bảng 2.4.

Bảng 2.4. Các vật liệu PANi/ xơ dừa và PANi/ mùn cưa

TT	Kí hiệu	Đặc điểm vật liệu
1	PA/XD21	PANi/ xơ dừa tỉ lệ $m_{ANi}/m_{xơ\ dừa} = 2/1$.
2	PA/XD11	PANi/ xơ dừa tỉ lệ $m_{ANi}/m_{xơ\ dừa} = 1/1$.
3	PA/XD12	PANi/ xơ dừa tỉ lệ $m_{ANi}/m_{xơ\ dừa} = 1/2$.
4	PA/MC21	PANi/ mùn cưa tỉ lệ $m_{ANi}/m_{mùn\ cưa} = 2/1$
5	PA/MC11	PANi/ mùn cưa tỉ lệ $m_{ANi}/m_{mùn\ cưa} = 1/1$
6	PA/MC12	PANi/ mùn cưa tỉ lệ $m_{ANi}/m_{mùn\ cưa} = 1/2$

Các bước tiến thí nghiệm hấp phụ giống như *mục 2.2.4.1* ở trên, sau khi kết thúc thí nghiệm cũng tách riêng phần rắn và dung dịch, lấy 1,0 ml dung dịch để phân tích định lượng nồng độ các hóa chất BVTV còn lại sau khi đã hấp phụ.

Các vật liệu này sẽ được so sánh khả năng hấp phụ các hợp chất DDT cùng với 03 mẫu vật liệu đã được tiến hành nghiên cứu ở *mục 2.1.4.1* là vật liệu gốc PANi thuần túy, mẫu mùn cưa và mẫu xơ dừa, các mẫu này sẽ có kí hiệu thay đổi nhưng bản chất không thay đổi và được thể hiện trong bảng 2.5.

Bảng 2.5. Các vật liệu hấp phụ được sử dụng để so sánh

TT	Kí hiệu	Đặc điểm vật liệu
1	PA/XD10 PA/MC10	PANi hay vật liệu có tỉ lệ khối lượng ban đầu của $m_{\text{ANi}}/m_{\text{xơ dừa}} = 1/0$ hoặc $m_{\text{ANi}}/m_{\text{mùn cưa}} = 1/0$
2	PA/XD01	Xơ dừa hay vật liệu có tỉ lệ khối lượng ban đầu của $m_{\text{ANi}}/m_{\text{xơ dừa}} = 0/1$
3	PA/MC01	Mùn cưa hay vật liệu có tỉ lệ khối lượng ban đầu của $m_{\text{ANi}}/m_{\text{mùn cưa}} = 0/1$

2.2.4.3. Ảnh hưởng của thời gian hấp phụ

Các kết quả nghiên cứu hấp phụ ở các *mục 2.2.4.1* và *mục 2.2.4.2*, sau khi đã được tính toán, phân tích và đánh giá kết quả về khả năng hấp phụ các hợp chất DDT của các vật liệu gốc PANi, xơ dừa và mùn cưa, ta thấy khả năng hấp phụ của mẫu PA/XD11 là khá cao và đạt kết quả tốt (các kết quả cụ thể được trình bày ở Chương 3, mục 3.3). Vì vậy, mẫu vật liệu này được chọn để nghiên cứu thời gian đạt cân bằng hấp phụ, dung lượng hấp phụ cực đại q_{max} và các mô hình đẳng nhiệt hấp phụ.

Thí nghiệm nghiên cứu ảnh hưởng của thời gian hấp phụ để xác định được thời gian đạt cân bằng hấp phụ cho vật liệu gốc PANi. Cân 0,5 gam vật liệu gốc PA/XD11, tiến hành hấp phụ với dung dịch chứa DDT có thể tích $V_0 = 30$ ml và có nồng độ $C_0 = 1030,8$ mg/L (ppm) và thí nghiệm được tiến hành ở điều kiện nhiệt độ phòng. Sau các khoảng thời gian thí nghiệm là 2,5 phút, 5,0 phút, 7,5

phút, 10 phút, 15 phút, 20 phút, 40 phút, 80 phút và 160 phút, trích lấy 0,5 ml mẫu dung dịch ra và lọc nhanh qua giấy lọc để phân tích nồng độ còn lại trong các mẫu đã xử lý hấp phụ.

2.2.4.4. Ảnh hưởng của khối lượng vật liệu hấp phụ gốc PANi

Tiến hành thí nghiệm nghiên cứu ảnh hưởng của khối lượng vật liệu hấp phụ gốc PANi, các thông số như thể tích $V_0 = 15$ ml và nồng độ DDT ban đầu là $C_0 = 1030,8$ mg/L (ppm), thời gian hấp phụ trong 1 giờ cần được cố định không thay đổi (thời gian đạt cân bằng hấp phụ là 40 phút, dựa vào kết quả của mục 2.3.4.3) và được tiến hành trong điều kiện nhiệt độ phòng. Cân 06 mẫu vật liệu PA/XD11 có khối lượng lần lượt là 0,07 gam, 0,14 gam, 0,21 gam, 0,28 gam, 0,35 gam và 0,50 gam.

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

Các thí nghiệm nghiên cứu ảnh hưởng của nồng độ ban đầu các dung dịch chứa các chất bị hấp phụ là hoá chất BVTV hữu cơ dạng khó phân hủy, các đại lượng như thể tích ban đầu của chất bị hấp phụ $V_0 = 15$ ml, khối lượng của vật liệu PA/XD11 là 0,5 gam, thời gian hấp phụ trong 1 giờ cần được cố định không thay đổi và được tiến hành trong điều kiện nhiệt độ phòng. Pha 07 mẫu dung dịch chứa DDT có nồng độ khác nhau để tiến hành thí nghiệm lần lượt là $C_{01} = 101,4$ ppm, $C_{02} = 206,17$ ppm, $C_{03} = 349,59$ ppm, $C_{04} = 506,1$ ppm, $C_{05} = 646,6$ ppm, $C_{06} = 797,2$ ppm và $C_{07} = 955,86$ ppm.

2.3. Phương pháp nghiên cứu

2.3.1. Phương pháp chiết rửa đất

Phương pháp chiết rửa đất ô nhiễm bằng các dung môi hữu cơ được áp dụng dựa trên nguyên tắc hoạt động của sắc kí cột [113, 114], đây một phương pháp phổ biến để tách chiết các hợp chất hữu cơ trong hỗn hợp dựa vào khả năng

hấp phụ và giải hấp phụ của các hợp chất hữu cơ với dung môi hữu cơ để lôi kéo và tách các chất ra khỏi hỗn hợp của chúng.

Trong đề tài luận án này sắc kí cột được sử dụng để tách chiết các hợp chất DDT, DDD, DDE ra khỏi đất ô nhiễm bằng các dung môi chứa các chất hoạt động bề mặt. Các chất hoạt động bề mặt này có khả năng lôi kéo và tách các hợp chất DDT từ đất bị ô nhiễm DDT.

Hiệu suất quá trình chiết rửa được tính theo công thức 2.1

$$H\% = \frac{m_{tc}}{m_0} 100\% \quad (2.1)$$

Trong đó: m_{tc} là khối lượng các chất tách chiết được.

m_0 là khối lượng các chất có trong mẫu đất ô nhiễm ban đầu.

2.3.2. Phương pháp nghiên cứu vật liệu gốc PANi

2.3.2.1. Hiệu suất tổng hợp các vật liệu gốc PANi

Hiệu suất quá trình chuyển hóa vật liệu gốc PANi và các vật liệu biến tính PANi trên các chất mang là xơ dừa và mùn cưa được tổng hợp theo mục 2.2.3 (Chương 2), sản phẩm thu được tồn tại dưới dạng muối. Hiệu suất chuyển hóa monome anilin thành vật liệu gốc PANi trong quá trình tổng hợp được tính toán theo công thức (2.2) dựa trên cơ sở khối lượng của PANi đã hình thành so với khối lượng monome anilin ban đầu.

Công thức tính hiệu suất chuyển hóa anilin:

$$\%H = \frac{m_1 - m_2}{m_3} 100\% \quad (2.2)$$

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).

2.3.2.2. Phổ hồng ngoại (IR)

Phổ hồng ngoại được xây dựng dựa vào sự khác nhau về dao động của các liên kết trong phân tử hợp chất dưới sự kích thích của tia hồng ngoại. Mỗi kiểu

liên kết được đặc trưng bởi một vùng bước sóng đặc trưng khác nhau. Do đó, dựa vào phổ hồng ngoại, có thể xác định được các nhóm chức đặc trưng của hợp chất đó [115, 116], ví dụ như dao động hoá trị của nhóm OH tự do trong các nhóm hydroxyl là $3450-3300\text{ cm}^{-1}$, của nhóm carbonyl $\text{C}=\text{O}$ trong khoảng $1750-1700\text{ cm}^{-1}$, dao động của nhóm -NH- amin bậc 2 nằm trong khoảng $3450-3300\text{ cm}^{-1}$,...

2.3.3.3. Ảnh hiển vi điện tử quét (SEM)

Nguyên tắc cơ bản của phương pháp chụp ảnh hiển vi điện tử quét - SEM (Scanning Electron Microscopy) là sử dụng chùm tia electron được phát ra từ súng phóng electron, sau đó được tăng tốc. Chùm tia electron được phát ra, tăng tốc và cuối cùng hội tụ thành một chùm electron hẹp, nhờ hệ thống thấu kính từ, sau đó quét trên bề mặt mẫu nhờ các cuộn quét tĩnh điện. Độ phân giải của SEM được xác định từ kích thước của chùm electron hội tụ và phụ thuộc vào tương tác giữa vật liệu tại bề mặt mẫu vật và electron. Khi electron tương tác với bề mặt mẫu vật sẽ có các bức xạ phát ra. Sự tạo ảnh trong SEM và các phép phân tích được thực hiện thông qua việc phân tích các bức xạ này [117]. Chúng gồm có hai loại sau:

- * Electron thứ cấp: Đây là chế độ ghi ảnh thông dụng nhất của kính hiển vi điện tử quét, chùm electron thứ cấp có năng lượng thấp được ghi nhận bằng ống nhân quang nhấp nháy. Vì chúng có năng lượng thấp nên chủ yếu là các electron phát ra từ bề mặt mẫu vật với độ sâu chỉ vài nm, do vậy chúng tạo ra ảnh hai chiều của bề mặt mẫu.

- * Electron tán xạ ngược: Là chùm electron ban đầu khi tương tác với bề mặt mẫu vật bị bật ngược trở lại, do đó chúng thường có năng lượng cao. Sự tán xạ này phụ thuộc vào thành phần hoá học ở bề mặt mẫu, do đó ảnh electron tán xạ rất hữu ích cho phân tích. Ngoài ra, electron tán xạ ngược có thể dùng để ghi nhận sự nhiễu xạ electron tán xạ ngược giúp cho phân tích cấu trúc tinh thể.

2.3.4. Phương pháp sắc ký khí khối phổ (GCMS)

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

Sắc ký khí

Sắc ký khí được dùng để chia tách các hỗn hợp của hóa chất ra các phần riêng lẻ, mỗi phần có một giá trị riêng biệt. Trong sắc ký khí (GC) chia tách xuất hiện khi mẫu bơm vào pha động. Trong sắc ký khí GC pha động là một khí trơ giống như heli. Pha động mang hỗn hợp mẫu đi qua pha tĩnh, pha tĩnh được sử dụng là các hóa chất, hóa chất này có độ nhạy và hấp thụ thành phần hỗn hợp trong mẫu.

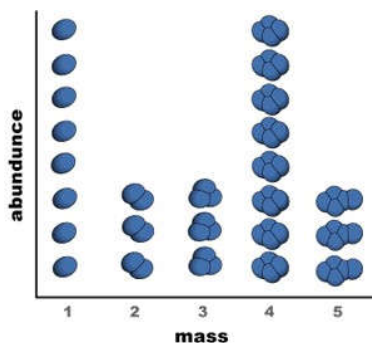
Khối phổ (MS - mass spectrometry)

Khối phổ được dùng để xác định một chất hóa học dựa trên cấu trúc của nó. Khi giải hấp các hợp chất riêng lẻ từ cột sắc ký, chúng đi vào đầu dò có dòng điện ion hóa. Khi đó, chúng sẽ tán công vào các luồng, do chúng bị vỡ thành những mảnh vụn, những mảnh vụn này có thể lớn hoặc nhỏ. Những mảnh vụn thực tế là các vật mang điện hay còn gọi là ion, điều này là quan trọng bởi vì các hạt cần ở trạng thái tích điện thì mới đi qua được bộ lọc.

Phân tích kết quả

Máy tính sẽ ghi lại các biểu đồ của mỗi lần quét. Trục hoành biểu diễn tỉ lệ m/z , còn trục tung biểu diễn cường độ tín hiệu của mỗi mảnh vụn được quét bởi đầu dò detector. Đây là đồ thị của số khối. Làm thế nào để phân tích các kết quả từ máy tính? Dưới đây là một hình khối phổ. Trục x là khối lượng, còn trục y

là số lượng. Mỗi hóa chất chỉ tạo ra một mô hình duy nhất, nói cách khác mỗi chất có một “dấu vân tay” để nhận dạng, dựa trên mô hình ion của nó.



Hình 2.3. Khối phổ của hợp chất được phân tích

Ghép sắc ký khí và khối phổ

Sắc ký khí khối phổ (GCMS) có thể phân tích các hỗn hợp hóa chất phức tạp trong không khí, trong nước,... Nếu trong mẫu có một chất lạ xuất hiện, khối phổ có thể nhận dạng cấu trúc hóa học - từ đó xác định được cấu trúc phân tử của chất đó, nhận dạng này là độc nhất (giống như việc lấy dấu vân tay). Như vậy, nhà nghiên cứu thu được một dữ liệu mới hoàn toàn và có thể đóng góp vào thư viện cấu trúc nói trên, sau khi tiến hành thêm các biện pháp quang phổ khác để xác định chính xác loại hợp chất mới này. Khi GC kết hợp với MS, nó sẽ trở thành một máy phân tích đa năng, chúng ta có thể hòa tan hỗn hợp các hợp chất hữu cơ, tách chiết và bơm vào máy để nhận dạng chúng, hơn nữa cũng xác định nồng độ của mỗi thành phần hóa chất.

Trong khuôn khổ của luận án, phương pháp phân tích sắc ký khí khối phổ được sử dụng để đánh giá, phân tích định lượng nồng độ của các hóa chất BVTV hữu cơ khó phân hủy như DDT, DDD, DDE trong các mẫu thí nghiệm được nghiên cứu.

CHƯƠNG 3

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

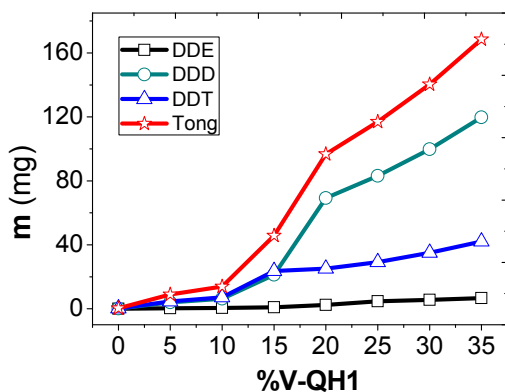
3.1. Tách chiết hóa chất BVTV từ đất ô nhiễm

Như đã biết, với hàm lượng hóa chất BVTV tồn dư trong đất cao giải pháp xử lý duy nhất được ứng dụng tại Việt Nam cho đến nay là đốt hoặc chôn lấp. Phương pháp chiết tách với dung môi phù hợp cho phép xử lý làm sạch đất ô nhiễm hóa chất BVTV với mọi nồng độ, đặc biệt là nồng độ cao và rất cao. Mẫu đất thu được ở Hòn Trơ - Nghệ An bị ô nhiễm hóa chất BVTV hữu cơ khó phân hủy chủ yếu là DDT và các dẫn xuất của DDT như DDD, DDE. Vì vậy, dung môi được chọn là các hệ dung môi QH1, QH2, QH3 có thành phần chính là các hợp chất có nhóm chức ancol mạch thẳng, vừa tan trong nước vừa có khả năng phân tán các hợp chất DDT vào dung môi để tách chúng ra khỏi đất bị ô nhiễm. Sau đây là kết quả chiết tách các hợp chất DDT với hệ dung môi QH khác nhau.

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

3.1.1.1. Tách chiết với hệ dung môi QH1

➤ Các hợp chất DDT tách chiết được



Điều kiện thí nghiệm:

Thí nghiệm chiết được tiến hành ở nhiệt độ phòng 25 °C và áp suất 1 atm, mỗi mẫu đất có $m = 100$ gam, chiết với 3 lần liên tiếp (mỗi lần 100 mL hệ dung môi QH1), chiết 8 mẫu đất với 8 nồng độ khác nhau.

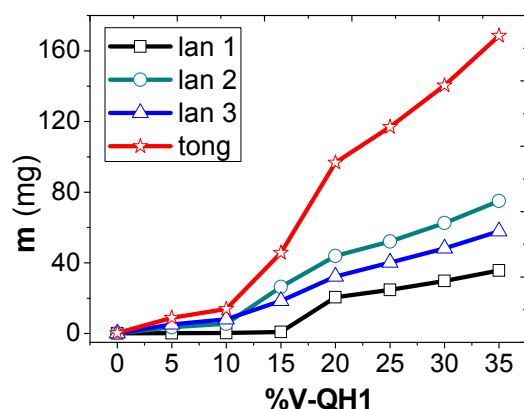
Hình 3.1. Các chất thành phần và tổng tách chiết bằng hệ dung môi QH1

Từ hình 3.1 ta thấy, khối lượng chất DDE tách chiết được là thấp nhất, lượng DDE không tăng nhiều trong cả quá trình chiết ($0,019 \div 6,7$ mg) và khối lượng các hợp chất tách chiết được theo thứ tự là hợp chất DDD > hợp chất DDT

> hợp chất DDE, do hợp chất DDD có khả năng tan và phân tán tốt vào hệ dung môi QH1 hơn các hợp chất DDT và DDE, theo bảng 1.1 về độ tan của các hợp chất DDD, DDE, DDT [14].

Cụ thể, trong khoảng nồng độ từ 0 ÷ 10% khối lượng các hợp chất chiết được rất thấp. Khi tăng nồng độ từ 15 ÷ 20% thì khối lượng tổng các hợp chất DDT tăng lên đột biến từ 45,7 ÷ 96,7 mg, trong đó hợp chất DDD tăng cao hơn cả từ 21,3 ÷ 69,3 mg. Trong khoảng nồng độ từ 25 ÷ 35% thì khối lượng các chất tách được có tăng lên nhưng tăng lên không nhiều. Tương tự, tổng khối lượng các hợp chất DDT tách chiết được cũng có xu hướng tăng lên khi tăng % thể tích hệ dung môi QH1 từ 0 ÷ 35%.

➤ Khối lượng tách chiết được trong các lần chiết



Điều kiện thí nghiệm:

Thí nghiệm chiết được tiến hành ở nhiệt độ phòng 25 °C và áp suất 1 atm, mỗi mẫu đất có $m = 100$ gam, chiết với 3 lần liên tiếp (mỗi lần 100 mL hệ dung môi QH1), chiết 8 mẫu đất với 8 nồng độ khác nhau.

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

Từ kết quả thực nghiệm và hình 3.2, cho thấy khối lượng các hợp chất DDT trong các lần tách chiết bằng hệ dung môi QH1 có quy luật tách ra là *lần chiết 2 > lần chiết 3 > lần chiết 1*. Nguyên nhân được lý giải như sau:

- + *Thứ nhất*, ở lần chiết 1 có thể vẫn chưa đủ thời gian để các hợp chất DDT có trong đất phân tán và đạt cân bằng với dung môi trong lần chiết này.
- + *Thứ hai*, do phần dưới cùng của cột chiết được lót bông và đá dăm tại đó không có đất bị ô nhiễm, khi đó sẽ có 1 phần dung môi chiết không được tiếp xúc nhiều với đất bị ô nhiễm ở trên (lượng dung môi này chiếm 1/5 thể tích dung môi chiết) sẽ được chiết ra trước với hàm lượng DDT trong

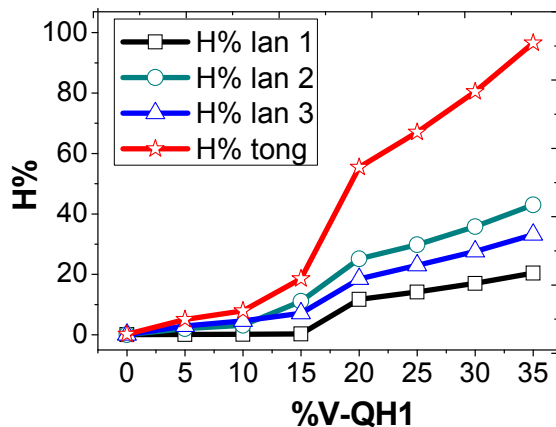
dung môi ở lần chiết 1 là thấp hơn so với dung môi ở vùng trên có đất ô nhiễm.

- + *Thứ ba*, thể tích dung môi chiết của lần chiết 1 chỉ thu được $50 \div 60$ mL, do có một phần dung môi đã bị giữ lại trong đất (đất có độ ẩm từ 14-16%), nên thể tích dịch chiết nhỏ và dẫn đến lượng DDT chiết tách được trong lần này là thấp.
- + *Thứ tư*, đối với lần chiết thứ 2 đã đạt đến trạng thái cân bằng giữa dung môi và DDT trong đất nên khả năng tách chiết tốt nhất, hơn nữa thể tích của dung môi chiết lần thứ 2 thu được đạt trên 90 mL (100% lượng dung môi cho vào cột chiết) nên lượng DDT tách được sẽ cao nhất.
- + *Thứ năm*, đến lần chiết thứ 3, do lượng các hợp chất DDT trong đất ban đầu đã giảm sau 2 lần tách chiết trước đó nên hàm lượng DDT chiết được sẽ nhỏ hơn lần chiết thứ 2.

Điều này cho thấy khả năng tách chiết hóa chất BVTV từ đất bị ô nhiễm bằng dung môi QH1 là có hiệu quả khá cao. Cụ thể, đối với tỉ lệ về thể tích của hệ dung môi, với tỉ lệ nồng độ thấp từ 0 - 10% thể tích dung môi QH1 thì khối lượng các chất tách chiết được đều thấp. Khi tăng tỉ lệ thể tích dung môi lên 15% đã thấy sự thay đổi rõ rệt về khả năng tách chiết các hợp chất DDT tăng cao từ 45,7 mg (15% QH1) lên 96,7 mg (20% QH1) (hình 3.2), đặc biệt đối với hợp chất DDT ở tách lần chiết 2 tăng mạnh ở và gấp 2 lần so với lần chiết 1 trong các tỉ lệ % thể tích hệ dung môi QH1. Khi tiếp tục tăng tỉ lệ thể tích dung môi từ 25 ÷ 35% thì khả năng tách các hợp chất DDT ra khỏi đất đều tăng lên. Điều này cho thấy rằng khả năng tách chiết các hợp chất DDT càng cao khi càng tăng tỉ lệ dung môi QH1 lên. Chứng tỏ dung môi QH1 có ái lực cao với các hợp chất DDT, DDD, DDE nên có khả năng tách chúng ra khỏi đất ô nhiễm.

➤ Hiệu suất tách chiết với dung môi QH1

Hiệu suất tách chiết các hợp chất DDT từ đất ô nhiễm được thể hiện ở hình 3.3. Tương ứng với các kết quả khối lượng các chất DDT tách chiết ở các lần (hình 3.2), cũng có quy luật giống nhau là $H\% \text{ lần chiết } 2 > H\% \text{ lần chiết } 3 > H\% \text{ lần chiết } 1$ và quy luật đó cũng được giải thích tương tự như trên.



Hình 3.3. Hiệu suất chiết tách bằng hệ dung môi QH1

Cụ thể, hiệu suất tách chiết trong khoảng tỉ lệ về thể tích dung môi QH1 từ $0 \div 15\%$ là rất kém (đạt $\%H = 18,5\%$), nhưng hiệu suất tách chiết tăng lên khi tăng tỉ lệ về thể tích dung môi lên từ $20 \div 35\%$ QH1 thì hiệu suất tăng mạnh nhất (đạt $\%H = 55,4 \div 96,2\%$), đặc biệt hiệu suất tách chiết tăng mạnh ở tỉ lệ 20% dung môi QH1, hiệu quả tách chiết có tăng lên sau đó, nhưng không đáng kể đối với từng hợp chất DDT thành phần, còn đối với tổng các chất DDT lại có hiệu suất cao.

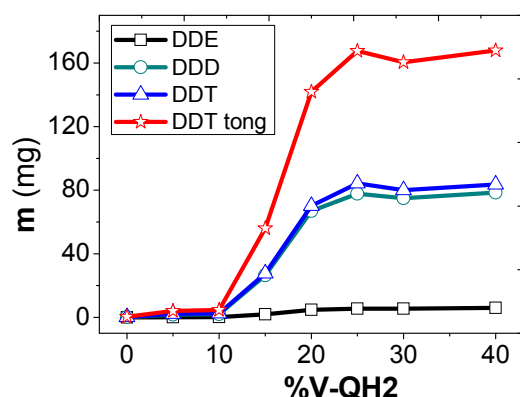
Điều này chứng tỏ, khả năng tách chiết các hợp chất DDT với tỉ lệ thể tích của hệ dung môi QH1 từ 20% trở lên là có khả năng tách chiết tốt hơn. Khi tăng tỉ lệ dung môi lên trên 20% QH1, hiệu quả tách chiết đều tăng nhưng không nhiều sau mỗi lần tăng tỉ lệ dung môi QH1. Tuy nhiên, có thể không cần tăng tỉ lệ dung môi QH1 để giảm thiểu kinh phí cho việc xử lý đất ô nhiễm hóa chất BVTB mà vẫn đảm bảo đạt hiệu suất cao khi tăng thêm số lần chiết lên để hiệu suất tách chiết đạt hiệu quả cao hơn.

3.1.1.2. Tách chiết với hệ dung môi QH2

➤ Các hợp chất tách chiết được

Khả năng tách chiết các hợp chất DDT của hệ dung môi QH2 được thể hiện trong hình 3.4. Ta thấy, khi tỉ lệ thể tích hệ dung môi QH2 thấp từ $0 \div 10\%$

thì khối lượng các hợp chất DDT tách chiết được từ đất là rất nhỏ và gần như là không có khả năng tách chiết ra khỏi đất ô nhiễm, đạt từ $0 \div 4,6$ mg tổng các hợp chất DDT cho cả quá trình tách chiết đó. Trong đó, khối lượng hợp chất DDE tách chiết được là rất nhỏ, còn khối lượng các hợp chất DDD và DDT thì gần như tương đương nhau và lớn hơn rất nhiều so với DDE trong các tỉ lệ % thể tích hệ dung môi QH2, do độ tan của DDT và DDD cao hơn DDE trong các dung môi ancol [14] và do hàm lượng DDE trong đất ban đầu khi phân tích là thấp nhất.



Điều kiện thí nghiệm:

Thí nghiệm chiết được tiến hành ở nhiệt độ phòng 25°C và áp suất 1 atm, mỗi mẫu đất có $m = 100$ gam, chiết với 3 lần liên tiếp (mỗi lần 100 mL hệ dung môi QH2), chiết 8 mẫu đất với 8 nồng độ khác nhau.

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

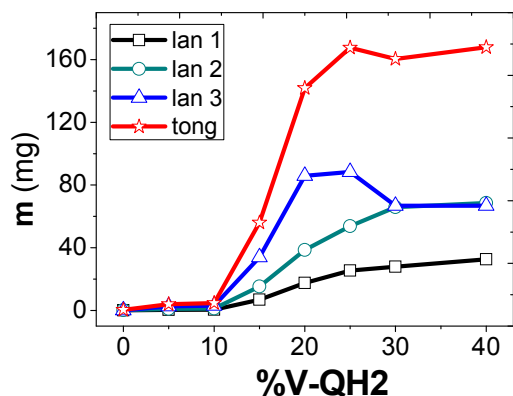
Trong quá trình chiết hợp chất DDT và DDD tách chiết được tăng lên cao khi tăng tỉ lệ thể tích dung môi QH2 trong khoảng $15 \div 25\%$, cụ thể khối lượng tổng chúng đạt từ 26,5 mg (15% QH2) lên 84,4 mg (25% QH2), sau đó tăng chậm dần khi tiếp tục tăng tỉ lệ thể tích dung môi QH2.

Về tổng khối lượng các hợp chất DDT trong quá trình tách chiết ta thấy, quá trình tách chiết đạt trạng thái cân bằng về lượng các hợp chất DDT khi tỉ lệ thể tích ở giá trị 25% dung môi QH2. Khi tiếp tục tăng dung môi QH2 lên thì khả năng tách chiết các hợp chất POP cũng không tăng lên nhiều.

➤ Khối lượng các hợp chất DDT được trong các lần chiết

Khối lượng các hợp chất DDT tách chiết được trong cả quá trình bằng hệ dung môi QH2 (hình 3.5) cho thấy, trong các lần tách chiết 1 và lần tách chiết 2 đều có xu hướng tăng lên theo sự tăng về tỉ lệ thể tích dung môi QH2, nhưng ở

các tỉ lệ thể tích QH2 thấp từ 0 đến 10% khối lượng các hợp chất DDT tách chiết được đều thấp và khi tăng đến 25% thể tích QH2 là đạt trạng thái cân bằng về khả năng tách chiết hóa chất BVTV ra khỏi đất. Trong lần tách chiết 3, sự tăng khối lượng các hợp chất DDE, DDD và DDT tách chiết được khi tỉ lệ thể tích dung môi QH2 trong khoảng 20% và 25% điều này phù hợp với quy luật khả năng tách chiết của lần chiết 2, lần chiết 3 lớn hơn lần chiết 1.



Điều kiện thí nghiệm:

Thí nghiệm chiết được tiến hành ở nhiệt độ phòng 25 °C và áp suất 1 atm, mỗi mẫu đất có $m = 100$ gam, chiết với 3 lần liên tiếp (mỗi lần 100 mL hệ dung môi QH2), chiết 8 mẫu đất với 8 nồng độ khác nhau.

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

Hệ dung môi QH2 tại các điểm nồng độ 30% và 40% của lần chiết 3, cho thấy khi tăng nồng độ hệ dung môi nhưng lượng DDT chiết được lại giảm (hình 3.5). Điều này có thể được giải thích như sau:

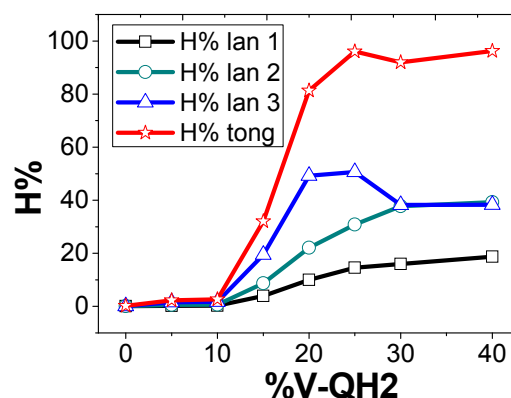
+ Từ bảng 3.1 cho thấy, lượng DDT của các **lần chiết 1** và **lần chiết 2** đã tách chiết ra được khá cao, do vậy lượng DDT còn lại trong mẫu đất đang thí nghiệm là không nhiều, dẫn đến kết quả của **lần chiết 3** sẽ thu được lượng DDT thấp.

+ Hơn nữa, tổng 3 lần chiết của 30% QH2 là 160,459 mg DDT (đạt hiệu suất 91,96%), so với 25% QH2 có tổng lượng DDT là 167,593 mg (đạt hiệu suất 96,046%) có sai số là 4,2% trong các quá trình phân tích lượng DDT của các mẫu đất và dung dịch chiết, giá trị sai số này nằm trong giới hạn cho phép (< 5,0%). Đối với 40% QH2 là 167,971 mg DDT, đạt hiệu suất 96,264% (> hiệu suất 25% QH2 là 96,046). Vì vậy, kết quả lượng DDT giảm khi tăng nồng độ QH2 của lần chiết 3 tại 2 điểm 30-40% là hợp lý và có thể chấp nhận được.

Bảng 3.1. Hàm lượng DDT tổng trong các lần chiết của QH2 (mg)

%V-QH2	Lần 1	Lần 2	Lần 3	Tổng	H(%) tổng
20	17,479	38,518	85,899	141,896	81.320
25	25,465	53,801	88,327	167,593	96.046
<u>30</u>	<u>27,862</u>	<u>66,832</u>	<u>65,765</u>	160,459	91.958
<u>40</u>	<u>32,656</u>	<u>68,502</u>	<u>66,813</u>	167,971	96.264

➤ Hiệu suất tách chiết với dung môi QH2



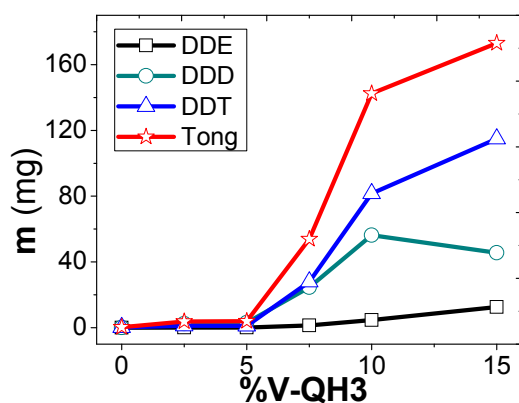
Hình 3.6. Hiệu suất chiết tách bằng hệ dung môi QH2

Từ hình 3.6 cho thấy, hiệu suất tách chiết các hợp chất DDT bằng hệ dung môi QH2 cũng rất nhỏ trong khoảng tỉ lệ thể tích từ 0 đến 10%, gần như không có khả năng tách chiết các hợp chất DDT ra khỏi đất ô nhiễm (H% đạt 2,67%). Khi bắt đầu tăng tỉ lệ dung môi QH2 lên 15% thì hiệu suất tách chiết đã có sự thay đổi đáng kể, đến khoảng 25% tỉ lệ dung môi ta thấy khả năng tách chiết đã gần như cao nhất và đạt đến trạng thái cân bằng của quá trình tách chiết các hợp chất DDT từ đất ô nhiễm. Tiếp tục tăng lên 30 ÷ 40% tỉ lệ dung môi QH2 ta thấy hiệu suất tách chiết gần như không tăng lên nhiều. Điều này chứng tỏ, đối với dung môi QH2, ở tỉ lệ thể tích dung môi 25% là có hiệu suất tách chiết cao nhất

trong toàn bộ quá trình. Tương tự, hiệu suất tách chiết các lần chiết có quy luật giống với kết quả của hình 3.5 và được giải thích tương tự như trên.

3.1.1.3. Tách chiết với hệ dung môi QH3

➤ Các hợp chất tách chiết được



Điều kiện thí nghiệm:

Thí nghiệm chiết được tiến hành ở nhiệt độ phòng 25 °C và áp suất 1 atm, mỗi mẫu đất có $m = 100$ gam, chiết với 3 lần liên tiếp (mỗi lần 100 mL hệ dung môi QH3), chiết 6 mẫu đất với 6 nồng độ khác nhau.

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

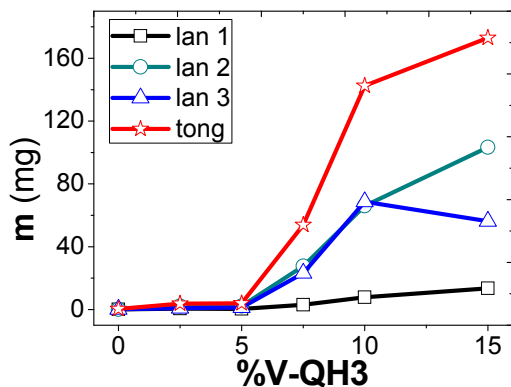
Khả năng tách chiết các hợp chất DDT, DDD, DDE bằng dung môi QH3 cũng có quy luật giống như đối với dung môi QH1 và QH2. Cụ thể, khối lượng hợp chất DDE tách chiết được là nhỏ nhất, chỉ đạt 12,6 mg tương ứng với 15% QH3, điều này cho thấy rằng hợp chất DDE có ái lực kém hơn so với DDD và DDT khi sử dụng dung môi QH3.

Trong cả quá trình tách chiết bằng hệ dung môi QH3, các hợp chất DDT tổng có quy luật giống nhau, khi tỉ lệ thể tích dung môi QH3 trong khoảng từ 0 đến 5% khối lượng các chất tách chiết được là rất thấp (từ 0,3 ÷ 3,95 mg). Nhưng khi bắt đầu tăng lên 7,5 ÷ 15% QH3 thì khả năng tách chiết tăng lên rất cao đạt từ 53,85 ÷ 169,8 mg tổng các hợp chất DDT.

➤ Các hợp phần DDT trong các lần chiết

Đối với các hợp chất DDT trong mẫu đất ô nhiễm được tách chiết bằng hệ dung môi QH3 (hình 3.8) ta thấy, chúng đều có khối lượng tách chiết được tăng khi tăng tỉ lệ % thể tích QH3. Đối với hợp chất DDD có sự khác biệt hơn so với hai hợp chất còn lại là ở lần tách chiết 3 có sự giảm khối lượng với tỉ lệ thể tích

từ 10 đến 15% dung môi QH3. Nhưng xét trong toàn bộ quá trình thì tổng các hợp chất DDT sau 3 lần tách chiết đều có xu hướng tăng khi tăng tỉ lệ nồng độ hệ dung môi QH3.



Điều kiện thí nghiệm:

Thí nghiệm chiết được tiến hành ở nhiệt độ phòng 25 °C và áp suất 1 atm, mỗi mẫu đất có m = 100 gam, chiết với 3 lần liên tiếp (mỗi lần 100 mL hệ dung môi QH3), chiết 6 mẫu đất với 6 nồng độ khác nhau.

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

Tuy nhiên, cũng giống với hệ dung môi QH2 (hình 3.7), dung môi QH3 (hình 3.8) cũng có 1 điểm tại 15% QH3 lần chiết 3 có lượng DDD chiết được giảm xuống khi tăng nồng độ QH3. Nguyên nhân cũng được giải thích dựa vào số liệu của bảng 3.2, cho thấy lượng DDT tổng tại 15% QH3 đạt 169,053 mg > lượng DDT tổng tại 10% QH3 (142,473 mg) kết quả này giống 40% QH2 (bảng 3.1) và được giải thích tương tự như hệ dung môi QH2 ở trên.

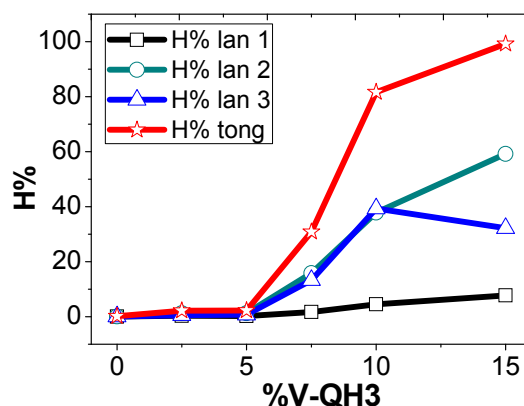
Bảng 3.2. Hàm lượng DDT tổng trong các lần chiết của QH3 (mg)

%V-QH3	Lần 1	Lần 2	Lần 3	Tổng
10	7,824	68,034	66,615	142,473
15	11,522	101,343	56,188	169,053

➤ Hiệu suất tách chiết với dung môi QH3

Từ hình 3.9 ta thấy, hiệu suất tách chiết các hợp chất DDT từ đất ô nhiễm bằng dung môi QH3 có xu hướng tăng lên theo chiều tăng của tỉ lệ thể tích dung môi QH3. Cụ thể, trong khoảng tỉ lệ thấp từ 0 đến 5% dung môi QH3, khả năng tách chiết các hợp chất POP từ đất là rất thấp và gần như không có khả năng tách

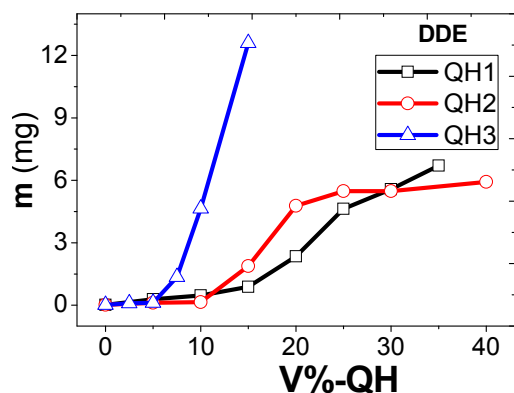
chiết (chỉ đạt $H\% = 2,26\%$), khi tăng tỉ lệ dung môi QH3 lên từ $7,5 \div 15\%$ khả năng tách chiết tăng lên đáng kể và đạt gần như tuyệt đối đạt $H\% = 30,86\%$ ($7,5\%$ QH3) đến $H\% = 97\%$ (15% QH3). Ta có thể thấy, với dung môi QH3 khả năng tách chiết các hợp chất DDT là rất cao khi tỉ lệ thể tích dung môi nhỏ (15% QH3). Tương tự như hình 3.8, hiệu suất của lần 3 giảm (15% QH3) và điều này là hợp lý theo cách đã giải thích trước đó.



Hình 3.9. Hiệu suất tách chiết bằng hệ dung môi QH3

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

3.1.2.1. Hợp chất DDE



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

Điều kiện thí nghiệm:

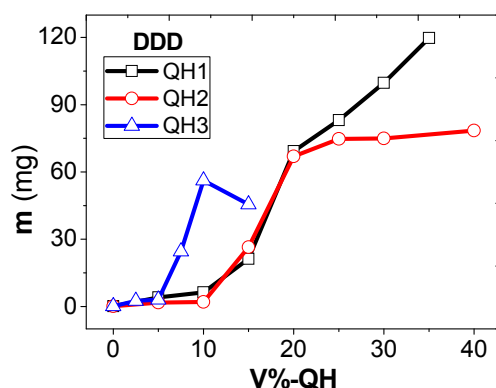
So sánh hợp chất DDE đã tách chiết được bằng các hệ dung môi QH1, QH2 và QH3 với các điều kiện đã trình bày trong mục 3.1.1.

Khả năng tách chiết hợp chất DDE bằng các hệ dung môi khác nhau QH1, QH2 và QH3 được thể hiện trên các hình từ 3.10. Kết quả cho thấy, khả năng

tách chiết hợp chất DDE đều tăng lên khi tăng tỉ lệ thể tích các dung môi QH. Đối với dung môi QH1 và QH3 cả quá trình chiết không có hiện tượng giảm khối lượng của DDE khi tăng nồng độ dung môi lên cao do lượng DDE tách chiết được nhỏ, nhưng khi tăng tỉ lệ dung môi QH2 lên cao khoảng $25 \div 30\%$ đã thấy sự tách chiết DDE chậm dần, không tăng lên nhiều.

Từ đó ta thấy rằng, khả năng tách chiết hợp chất DDE của dung môi QH2 là kém nhất khi tăng tỉ lệ dung môi QH2 lên cao hơn 20% không thấy có sự tăng của khối lượng hợp chất DDE. Hệ dung môi QH1 và QH3 cho thấy khi tăng tỉ lệ dung môi thì khả năng tách chiết DDE cũng tăng, trong đó khả năng tách chiết DDE của QH3 lớn hơn QH1 ứng với tỉ lệ hệ dung môi nhỏ hơn.

3.1.2.2. Hợp chất DDD



Điều kiện thí nghiệm:

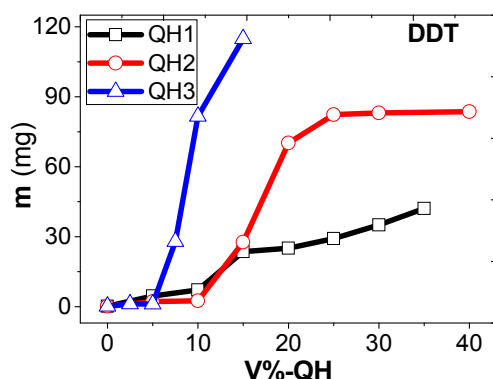
So sánh hợp chất DDD đã tách chiết được bằng các hệ dung môi QH1, QH2 và QH3 với các điều kiện đã trình bày trong mục 3.1.1.

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

Từ hình 3.11 ta thấy, khi tăng tỉ lệ của các dung môi lên thì khả năng tách chiết hợp chất DDD đều tăng. Cụ thể, đối với hệ dung môi QH1 khả năng tách chiết DDD đều tăng lên rất mạnh trong các lần chiết và chưa thấy dấu hiệu giảm, đối với hệ dung môi QH2 khi tăng tỉ lệ dung môi thì khả năng tách chiết hợp chất DDD tăng đến tỉ lệ 20 - 40% QH2 hệ có khả năng tách chiết DDD không tăng lên nhiều. Nhưng đối với dung môi QH3 đã thấy khả năng tách chiết DDD giảm xuống khi tăng tỉ lệ dung môi, chứng tỏ khả năng tách chiết DDD của dung môi QH1 > dung môi QH2 > dung môi QH3.

Tại điểm nồng độ 15% hệ dung môi QH3 lượng DDT chiết được giảm khi tăng nồng độ hệ dung môi, điều này đã được giải thích cụ thể nguyên nhân đó trong mục 3.1.1.3, trang 68.

3.1.2.3. Hợp chất DDT



Điều kiện thí nghiệm:

So sánh hợp chất DDT đã tách chiết được bằng các hệ dung môi QH1, QH2 và QH3 với các điều kiện đã trình bày trong mục 3.1.1.

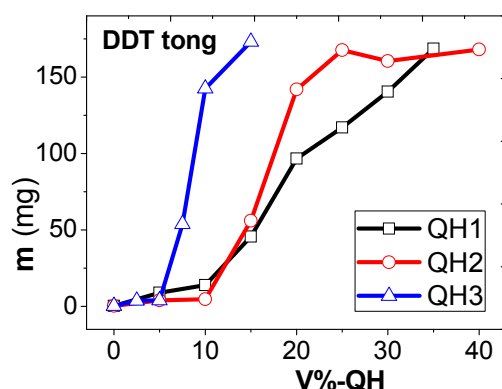
Hình 3.12. Tổng lượng chất DDT tách chiết của các hệ dung môi

Khả năng tách chiết hợp chất DDT của các hệ dung môi trong quá trình tách chiết ta thấy đều có xu hướng giống nhau là khi tăng tỉ lệ dung môi thì khả năng tách chiết DDT tăng lên. Hệ dung môi QH3 đối với các hợp chất DDE (hình 3.10) và hợp chất DDT (hình 3.12) đều có khả năng tách chiết rất tốt khi tăng tỉ lệ nồng độ hệ dung môi, điều này cho thấy hệ dung môi QH3 có khả năng xử lý các mẫu đất ô nhiễm DDT ở nồng độ cao là tốt nhất. Trong hình 3.12 ta thấy, khả năng tách chiết DDT của các dung môi có thứ tự là dung môi QH3 > dung môi QH2 > dung môi QH1.

3.1.2.4. Tổng khối lượng của các hợp chất DDT

Khả năng tách chiết các hợp chất DDE, DDD, DDT trong các lần chiết của các hệ dung môi QH1, QH2 và QH3 được thể hiện trong hình từ 3.13. Ta thấy, khả năng tách chiết các hợp chất DDT tổng trong quá trình tách chiết đều tăng lên khi tăng nồng độ của các hệ dung môi QH giống quy luật của các hợp chất thành phần DDE, DDD, DDT riêng rẽ (hình 3.10 ÷ 3.12). Trong đó ta thấy,

hệ dung môi QH2 ở nồng độ 25% đã đạt đến khả năng tách chiết các hợp chất DDT tối đa nhất, khi tăng thêm tỉ lệ hệ dung môi QH2 thì khả năng tách chiết cho hệ này cũng không tăng lên nhiều. Đối với hệ dung môi QH1, khả năng tách chiết DDT của hệ vẫn cao nhưng phải tăng tỉ lệ nồng độ hệ QH1, điều này không được kinh tế ưu tiên vì tốn nhiều dung môi. Từ các kết quả trên ta thấy, khả năng tách chiết các hợp chất POP của dung môi QH3 > dung môi QH2 > dung môi QH1.



Điều kiện thí nghiệm:

So sánh hợp chất DDT tổng đã tách chiết được bằng các hệ dung môi QH1, QH2 và QH3 với các điều kiện đã trình bày trong mục 3.1.1.

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

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

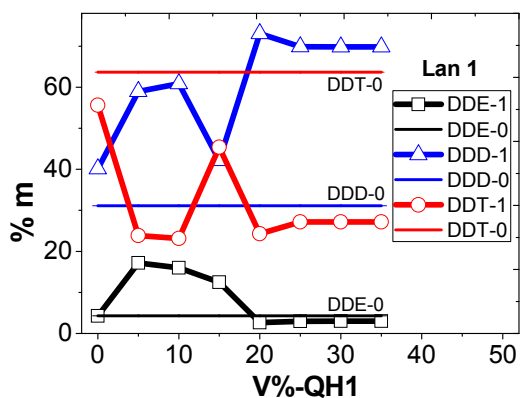
Mẫu đất sau khi lấy từ hiện trường tại khu vực Hòn Trơ - Nghệ An, được phân tích bằng phương pháp sắc kí khí khối phổ (GCMS) tại Viện Công nghệ Môi trường, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, thu được kết quả các hợp chất DDT, DDD, DDE với khối lượng và tỉ lệ của từng hợp chất trong bảng 3.3.

Bảng 3.3. Khối lượng và tỉ lệ % các hợp chất có trong 100 gam đất

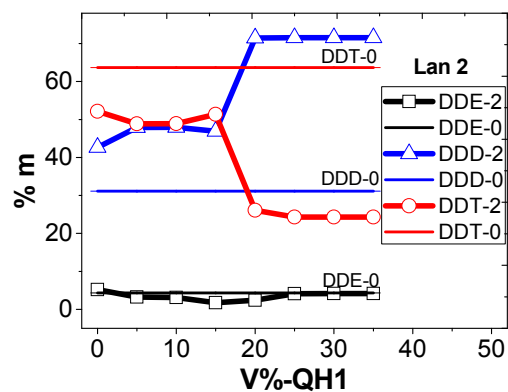
Chất	DDT	DDD	DDE	Các chất khác	Tổng
Khối lượng (mg)	111,11	54,29	7,52	1,57	174,49
Tỉ lệ (%)	63,68	31,11	4,31	0,9	100

Bảng 3.1 thể hiện kết quả khối lượng và tỉ lệ % khối lượng các hóa chất BVTV hữu cơ khó phân hủy so với tổng khối lượng hóa chất BVTV có trong đất ban đầu, ta thấy khối lượng của các hóa chất BVTV hữu cơ khó phân hủy chủ yếu là DDT, DDD, DDE và một số các chất khác như aldrin, BHC, 666,... nhưng nồng độ rất thấp. Trong đó, hợp chất DDT có tỉ lệ khối lượng là cao nhất (trung bình có 63,68%), tiếp đến là hợp chất DDD (31,11%) và nhỏ nhất là hợp chất DDE (4,31%), còn lại một khối lượng các chất khác là 0,9%.

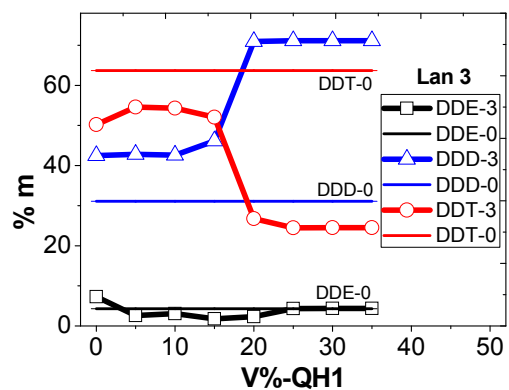
3.1.3.1. Hệ dung môi QH1



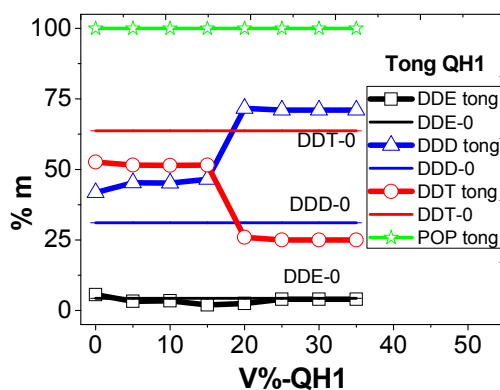
Hình 3.14. Tỉ lệ các DDT thành phần của lần chiết 1 bằng QH1



Hình 3.15. Tỉ lệ các DDT thành phần của lần chiết 2 bằng QH1



Hình 3.16. Tỉ lệ các DDT thành phần của lần chiết 3 bằng QH1



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

Trong các hình 3.14 ÷ 3.17 thể hiện tỉ lệ của khối lượng các hợp chất DDE, DDD, DDT tách chiết được ở các lần chiết 1, lần chiết 2, lần chiết 3 so với khối lượng tổng của ba hợp chất (DDE + DDD + DDT) ở lần chiết đó. Ta thấy, ở tất cả 3 lần chiết hợp chất DDE (DDE-1, DDE-2, DDE-3) đều có tỉ lệ không thay đổi nhiều và thường thấp hơn so với tỉ lệ ban đầu (DDE-0 là 4,31%), chỉ có sự khác biệt ở lần chiết 1 đối với nồng độ từ 2,5 ÷ 15% dung môi QH1 (DDE-1) là cao hơn đạt từ 12,4 ÷ 17,6%, nhưng tỉ lệ DDE tổng tách chiết được (hình 3.17) vẫn đảm bảo thấp hơn so với tỉ lệ ban đầu DDE-0 và nói chung tỉ lệ của hợp chất DDE không có sự thay đổi về tỉ lệ trong cả quá trình chiết.

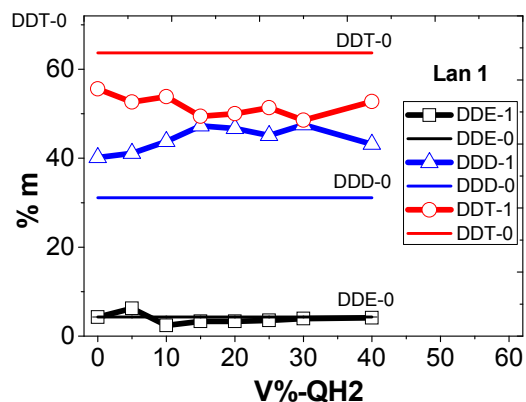
Đối với tỉ lệ khối lượng hợp chất DDD tách chiết được ở lần chiết 1 và lần chiết 3 (DDD-1, DDD-3) đều có tỉ lệ khối lượng cao hơn hẳn so với tỉ lệ ban đầu (DDD-0), tỉ lệ đạt cao nhất đến 69,8% (DDD-1) và 71,1% (DDD-3). Trong đó, ở lần chiết 2 trong khoảng nồng độ dung môi QH1 từ 0 ÷ 15% tỉ lệ DDD thấp hơn so với tỉ lệ ban đầu DDD-0, nhưng khi tăng nồng độ QH1 từ 20 ÷ 35% thì tỉ lệ DDD tách chiết được cũng đều cao hơn so với tỉ lệ ban đầu (DDD-0) và đạt đến 53,6% (DDD-2). Điều này dẫn đến việc tỉ lệ khối lượng của DDD tổng đạt từ 41,8 ÷ 71% đều cao hơn so với ban đầu DDD-0 là 31,11%.

Đối với hợp chất DDT, ta thấy tỉ lệ khối lượng của ở các lần chiết (DDT-1, DDT-2, DDT-3) đều thấp hơn so với tỉ lệ ban đầu DDT-0 là 63,68%, tỉ lệ cao nhất trong các lần chiết là DDT-1 đạt 55,6% và thấp nhất là DDT-2 đạt 0,07%. Do đó, tỉ lệ khối lượng của DDT tổng của cả 3 lần chiết cũng đều thấp hơn so với DDT-0 chỉ đạt tỉ lệ từ 25,0 ÷ 52,6%.

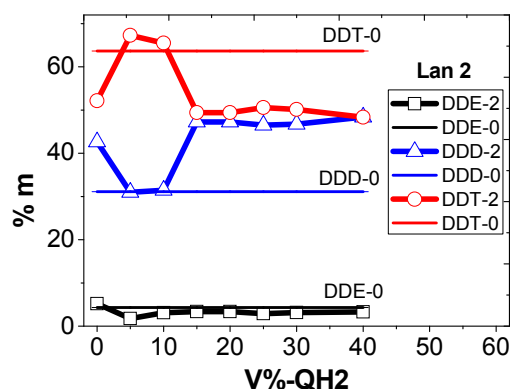
Từ các phân tích đánh giá trên, ta nhận thấy thứ tự tách chiết của các hợp chất ra khỏi đất bị ô nhiễm là $DDD > DDT > DDE$, do DDD đều cao hơn so với tỉ lệ ban đầu. Điều này có thể kết luận, đối với hệ dung môi QH1 có ái lực lớn nhất với DDD, do đó hệ dung môi QH1 có khả năng lôi kéo DDD ra khỏi đất ô nhiễm tốt nhất và sớm hơn hai hợp chất còn lại. Ngoài ra, tỉ lệ khối lượng của các chất ban đầu trong mẫu đất không còn được giữ nguyên sau khi đã thực hiện tách chiết bằng hệ dung môi QH1. Điều này có thể giải thích rằng một phần hợp chất DDT đã bị chuyển hóa thành hợp chất DDD và dựa vào kết quả khối lượng các

hợp chất DDT, DDD tách chiết được, có thể tính được mức độ chuyển hóa đạt từ $13,48 \div 58,89\%$ khối lượng hợp chất DDT ban đầu.

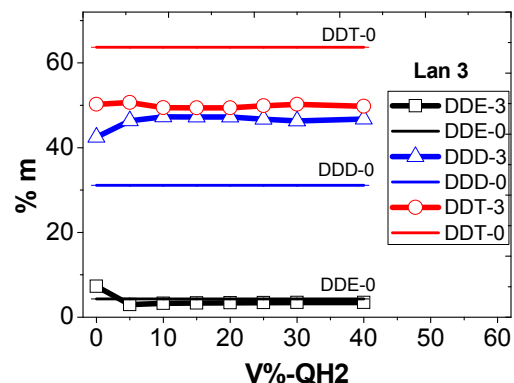
3.1.3.2. Hệ dung môi QH2



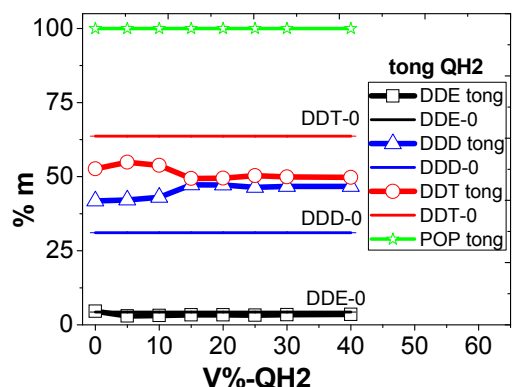
Hình 3.18. Tỷ lệ các DDT thành phần của lần chiết 1 bằng QH2



Hình 3.19. Tỷ lệ các DDT thành phần của lần chiết 2 bằng QH2



Hình 3.20. Tỷ lệ các DDT thành phần của lần chiết 3 bằng QH2



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

Tỷ lệ của khối lượng các hợp chất DDE, DDD, DDT tách chiết được ở các lần chiết 1, lần chiết 2 và lần chiết 3 so với khối lượng tổng của ba hợp chất (DDE + DDD + DDT) ở lần chiết đó được thể hiện trong các hình từ 3.18 đến hình 3.21.

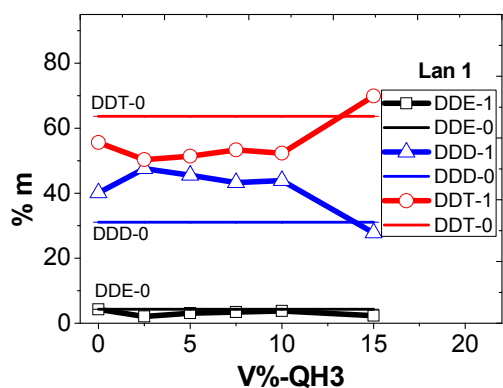
Ta thấy, đối với các hợp chất DDE và DDT đều có tỷ lệ khối lượng tách chiết được (DDE-1, 2, 3 và DDT-1, 2, 3) thấp hơn so với tỷ lệ khối lượng của nó

ban đầu (DDE-0 và DDT-0). Đặc biệt, chỉ có ở lần chiết 2 khi tỉ lệ hệ dung môi QH2 từ $5 \div 10\%$ là cao hơn đối với hợp chất DDT-2 và tỉ lệ khối lượng chỉ đạt từ $50 \div 55,6\%$ của DDT. Do đó, tỉ lệ các hợp chất DDE tổng và DDT tổng (hình 3.21) cũng đều thấp hơn so với tỉ lệ ban đầu (DDE-0, DDT-0), cao nhất đối với DDT tổng chỉ đạt cao nhất $54,9\%$ so với DDT-0 là $63,68\%$ và DDE tổng chiết được xấp xỉ với DDE-0.

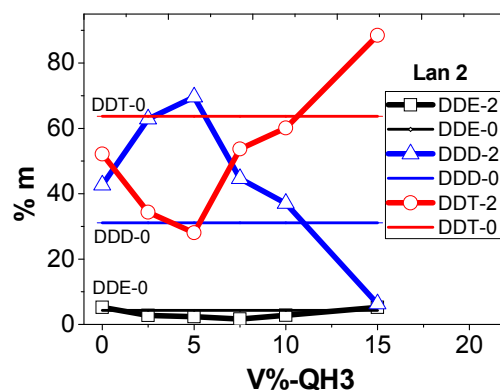
Đối với hợp chất DDD có tỉ lệ khối lượng tách chiết được ở các lần chiết (DDD-1, DDD-2, DDD-3) đều cao hơn hẳn so với tỉ lệ ban đầu DDD-0, cao nhất đạt đến tỉ lệ khối lượng tách chiết là $48,45\%$. Điều này cũng tương ứng với tỉ lệ DDD tổng (hình 3.21) cũng cao hơn đạt từ $41,8 \div 47,2\%$ so với tỉ lệ ban đầu DDD-0 có trong đất là $31,11\%$.

Từ đó ta thấy, đối với dung môi chiết QH2 cũng thứ tự tách chiết của các hợp chất ra khỏi đất bị ô nhiễm là $DDD > DDT > DDE$ và tỉ lệ khối lượng của các chất ban đầu trong mẫu đất không còn được giữ nguyên sau khi đã thực hiện tách chiết bằng dung môi QH2, trong hệ dung môi QH2 mức độ chuyển hóa DDT thành DDD đạt từ $11,38 \div 21,76\%$, thấp hơn so với hệ QH1.

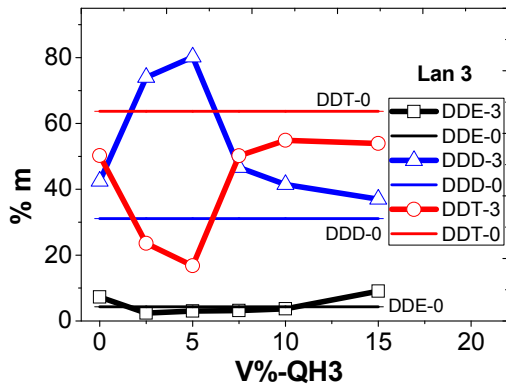
3.1.3.3. Hệ dung môi QH3



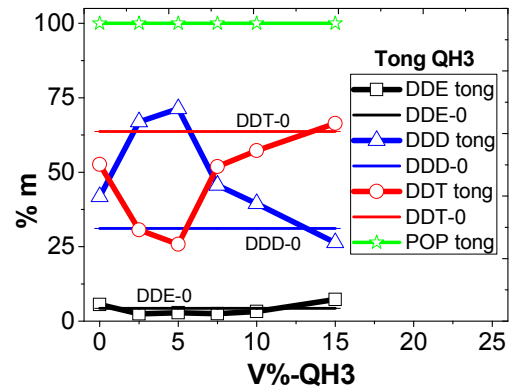
Hình 3.22. Tỉ lệ các DDT thành phần của lần chiết 1 bằng QH3



Hình 3.23. Tỉ lệ các DDT thành phần của lần chiết 2 bằng QH3



Hình 3.24. Tỷ lệ các DDT thành phần của lần chiết 3 bằng QH3



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

Từ các hình từ 3.22 đến hình 3.25, ta thấy, tỷ lệ hợp chất DDE tách chiết được (DDE-1, DDE-2, DDE-3) ở các lần tách chiết so với tỷ lệ ban đầu DDE-0 cũng có quy luật giống với các dung môi QH1 và QH2, tỷ lệ lượng chất DDE tách chiết được gần tương đương với DDE-0. Đối với tỷ lệ khối lượng của các hợp chất DDD và DDT có sự thay đổi so với dung môi QH1 và QH2.

Cụ thể, tỷ lệ khối lượng hợp chất DDT tách chiết được ở các lần chiết 1 và lần chiết 3 có sự giảm xuống và thấp hơn so với tỷ lệ khối lượng ban đầu DDT-0 trong mẫu đất, thấp nhất đạt tỷ lệ chỉ có 16,76% (DDT-3). Hợp chất DDD có tỷ lệ khối lượng tách chiết được đều cao hơn so với tỷ lệ khối lượng ban đầu DDD-0 là 31,11%, cao nhất đạt đến tỷ lệ 80,21% ở lần chiết 3 với nồng độ là 5% dung môi QH3. Nhưng nói chung, tỷ lệ khối lượng của các chất DDD tổng và DDT tổng (hình 3.25) cũng không có nhiều thay đổi, đó là tỷ lệ khối lượng chất DDD tách chiết đạt $26,4 \div 80,21\%$ vẫn cao hơn so với tỷ lệ ban đầu là 31,11%, còn tỷ lệ khối lượng chất DDT tổng tách chiết được đều thấp hơn so với ban đầu DDT-0 là 63,68%. Tuy vậy, khối lượng các hợp chất của tổng 3 lần chiết bằng hệ dung môi QH3 không có thay đổi nhiều và sự chuyển hóa các hợp chất với nhau ở mức độ rất nhỏ chỉ đạt 2%.

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

- 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 $QH1 > \text{hệ dung môi QH2} > \text{hệ dung môi QH3}$ và đối với hợp chất DDT $QH3 > \text{hệ dung môi QH2} > \text{hệ dung môi QH1}$. Cuối cùng khả năng tách chiết của hệ dung môi $QH3 > \text{hệ dung môi QH2} > \text{hệ dung môi QH1}$.
- 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.
- Tỷ lệ khối lượng của các chất thành phần sau khi tách chiết bị thay đổi so với tỷ lệ khối lượng của chúng ban đầu trong đất. Điều này cho thấy các dung môi QH đã làm biến đổi tỷ lệ của chúng từ hợp chất DDT thành hợp chất DDD làm tăng tỷ lệ khối lượng của DDD và giảm tỷ 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) hiệu suất tách mới 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)

Các phương pháp nghiên cứu về đặc trưng cấu trúc của vật liệu gốc PANi đã tổng hợp được có vai trò vô cùng quan trọng trong việc nghiên cứu tính chất của vật liệu hấp phụ, đây là kết quả cần thiết để làm sáng tỏ bản chất cũng như cấu trúc của vật liệu hấp phụ đối với các chất hấp phụ là các hợp chất hữu cơ khó phân hủy gây ô nhiễm môi trường, điển hình là DDT, DDD, DDE. Theo các kết quả đã nghiên cứu về thành phần vật liệu hấp phụ gốc PANi và các chất mang (xơ dừa, mùn cưa) có thành phần chính là polyanilin, xenlulozơ, lignin và hemixenlulozơ, phương pháp phổ hồng ngoại được sử dụng để xác nhận sự tồn tại các nhóm chức đặc trưng của chúng trong cấu trúc. Cấu trúc hình thái học của vật liệu được xác định bằng phương pháp nghiên cứu ảnh hiển vi điện tử quét.

3.2.1. Tổng hợp vật liệu hấp phụ gốc polyanilin

3.2.1.1. Hiệu suất tổng hợp vật liệu gốc PANi

Hiệu suất chuyển hóa monome ANi bằng phản ứng trùng hợp hóa học thành vật liệu gốc PANi được tiến hành theo các số liệu trong mục 2.2.3.1 và tính theo công thức 2.2 (trang 56). Cụ thể ta có:

$$m_1 = 5,0 \text{ gam}$$

$$m_2 = 0 \text{ gam} \quad \Rightarrow \quad \text{Hiệu suất \%H} = 92,0 \%$$

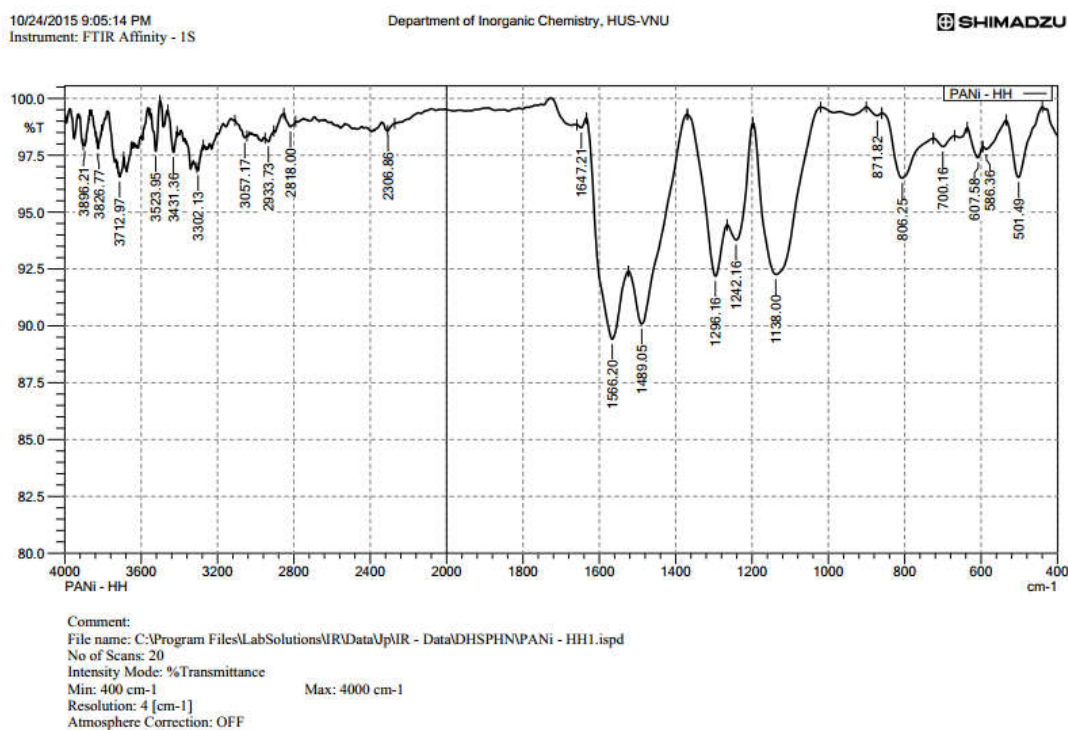
$$m_3 = 4,6 \text{ gam}$$

Phương pháp tổng hợp vật liệu hấp phụ gốc PANi bằng phương pháp trùng hợp hóa học được tiến hành trong các điều kiện tối ưu về khối lượng của các chất H_2SO_4 , $(NH_4)_2S_2O_8$ và monome ANi đã được khảo sát nên hiệu suất khá cao đạt 92% phù hợp với nghiên cứu trước đó [62].

3.2.1.2. Kết quả phân tích vật liệu bằng phổ hồng ngoại

Từ phổ đồ hồng ngoại và bảng quy kết các vân đặc trưng cho PANi ta thấy, trên phổ có sự xuất hiện các dao động của các vòng thơm đặc trưng cho cấu trúc của PANi đã tổng hợp được như vòng benzoit tại 1566 cm^{-1} và vòng quinoit

dạng điamin tại dao động 1489 cm^{-1} , các dao động hóa trị của nhóm N–H amin bậc 2 tại 3431 cm^{-1} và 3302 cm^{-1} , các dao động hóa trị của C–H vòng benzen tại 3057 cm^{-1} và 2933 cm^{-1} , dao động của nguyên tử nitơ liên kết đôi với vòng quinoit ($\text{N}=\text{quinoit}=\text{N}$) tại 1296 cm^{-1} , liên kết giữa nguyên tử carbon trong vòng thơm với nguyên tử nitơ dạng điamin tại 1242 cm^{-1} và dao động hóa trị của nhóm $\text{C}-\text{N}^+$ tại 1138 cm^{-1} . Điều này chứng tỏ, polyme PANi đã tổng hợp thành công bằng phương pháp trùng hợp hóa học.



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

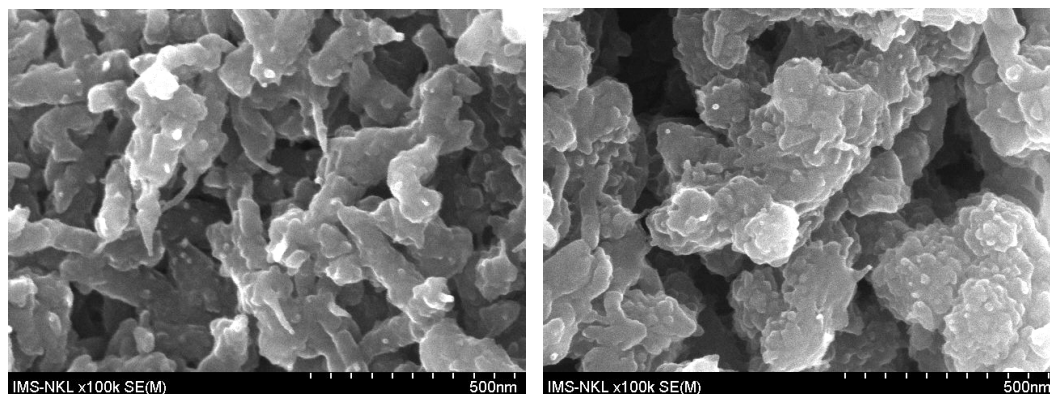
Điều kiện tổng hợp: Vật liệu PANi được tổng hợp bằng phương pháp trùng hợp ANi trong môi trường axit H_2SO_4 và tác nhân oxy hóa $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, trong 15 giờ, ở nhiệt độ từ $0 \div 5^\circ\text{C}$ trên máy khuấy từ.

Bảng 3.4. Kết quả phân tích và quy kết các vân đặc trưng cho phổ hồng ngoại của PANi

Tần số ν (cm^{-1})	Quy kết nhóm chức
3431; 3302	Dao động nhóm N–H amin bậc 2

3057; 2933	Dao động nhóm C–H vòng benzen
1566	Vòng benzoit
1489	Vòng quinoit dạng điamin
1296	Nhóm –N=quinoit=N–
1242	ν_{C-N} của vòng benzen điamin
1138	Dao động hóa trị nhóm C–N ⁺

3.2.1.3. Kết quả phân tích vật liệu bằng ảnh hiển vi điện tử quét



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

Điều kiện tổng hợp: Vật liệu PANi được tổng hợp bằng phương pháp trùng hợp ANi trong môi trường axit H_2SO_4 và tác nhân oxi hóa $(NH_4)_2S_2O_8$, trong 15 giờ, áp suất 1 atm, ở nhiệt độ từ $0 \div 5^\circ C$ trên máy khuấy từ.

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 xỉ có đường kính sợi kích thước nanomet khoảng $35 \div 50$ nm, phù hợp và tương đồng với các kết quả đã nghiên cứu [62, 89].

3.2.2. Tổng hợp vật liệu gốc PANi/ xơ dừa

3.2.2.1. Hiệu suất tổng hợp vật liệu gốc PANi/ xơ dừa

Hiệu suất chuyển hóa monome ANi bằng phản ứng trùng hợp hóa học thành vật liệu gốc PANi trên chất mang là xơ dừa được tiến hành theo các số liệu trong mục 2.2.3.2 và tính theo công thức 3.2.

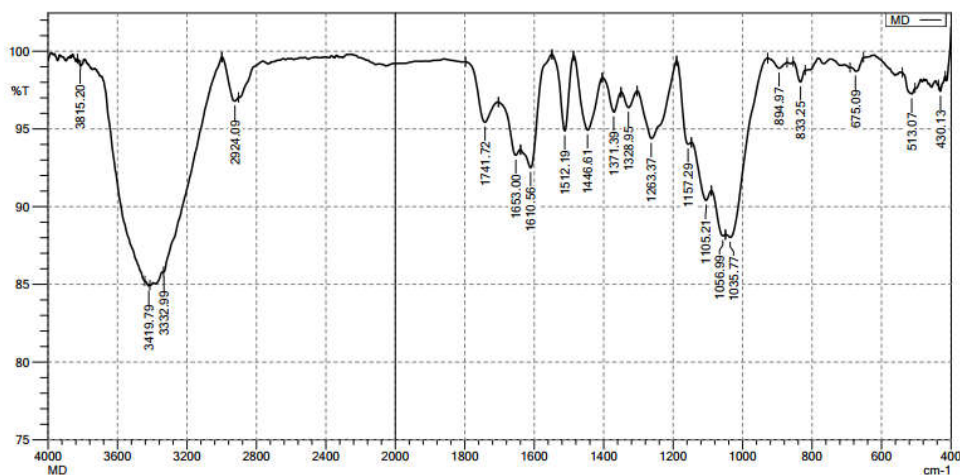
Kết quả tổng hợp vật liệu hấp phụ gốc PANi/ xơ dừa có hiệu suất đạt khá cao, quy luật hiệu suất tổng hợp vật liệu gốc PANi tăng dần khi tăng tỉ lệ khối lượng của monome ANi so với khối lượng của xơ dừa (bảng 3.5).

Bảng 3.5. Hiệu suất tổng hợp các vật liệu hấp phụ gốc PANi/ xơ dừa

Tỉ lệ ANi/ xơ dừa	m_1 (gam) m_{PANi}	m_2 (gam) $m_{xơ\ dừa}$	m_3 (gam) m_{ANi}	Hiệu suất (%)
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

3.2.2.2. Kết quả phân tích vật liệu bằng phổ hồng ngoại

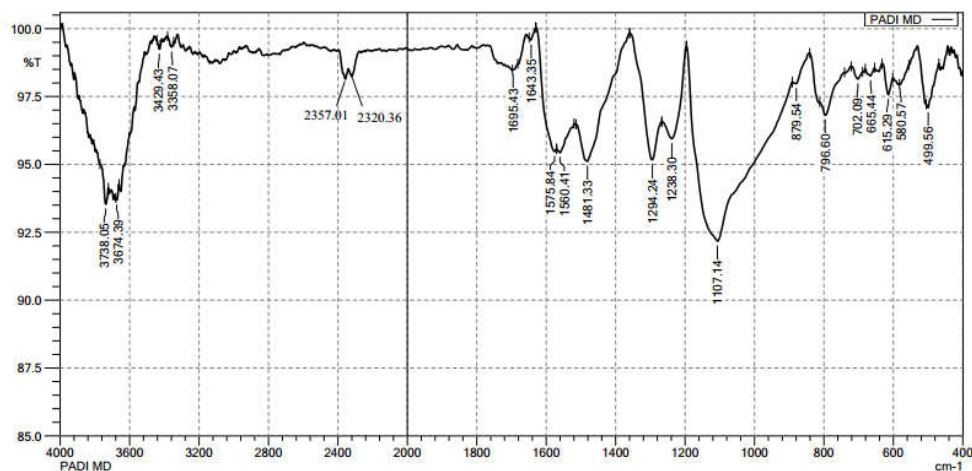
Từ kết quả hình ảnh phổ hồng ngoại và bảng phân tích quy kết các vân đặc trưng cho xơ dừa và PANi/ xơ dừa ta thấy, trên phổ có sự xuất hiện các dao động của các vòng đặc trưng cho cấu trúc của xơ dừa có thành phần chính là xenlulozơ như pic tại vị trí 3419 cm^{-1} là dao động của nhóm ancol OH, dao động của nhóm C–OH tại vị trí pic 2924 và 1056 cm^{-1} , dao động của nhóm liên kết đôi C=C của vòng benzen (hợp chất lignin) tại vị trí pic 1653 cm^{-1} , dao động hóa trị của nhóm O–CH₃ tại vị trí pic 1105 cm^{-1} .



Comment:
File name: C:\Program Files\LabSolutions\IR\Data\Up\IR - Data\DHSPHN\SP 061\MD1.ispd
No of Scans: 20
Intensity Mode: %Transmittance
Min: 400 cm⁻¹ Max: 4000 cm⁻¹
Resolution: 4 [cm⁻¹]
Atmosphere Correction: OFF

Hình 3.28. Phổ hồng ngoại của xơ dừa

Xử lý sơ bộ: Xơ dừa được nghiền nhỏ và ngâm với nước cất ở nhiệt độ $50 \div 60^\circ\text{C}$ trong 2 giờ, rửa sạch bằng nước cất tới pH trung tính và sấy khô ở $60 \div 70^\circ\text{C}$.



Comment:
File name: C:\Program Files\LabSolutions\IR\Data\Up\IR - Data\DHSPHN\SP 061\PADI MD1.ispd
No of Scans: 20
Intensity Mode: %Transmittance
Min: 400 cm⁻¹ Max: 4000 cm⁻¹
Resolution: 4 [cm⁻¹]
Atmosphere Correction: OFF

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

Điều kiện tổng hợp: Vật liệu PANi/ xơ dừa được tổng hợp bằng phương pháp trùng hợp ANi trên chất mang xơ dừa trong môi trường axit H_2SO_4 và tác nhân oxy hóa $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, trong 15 giờ, áp suất 1 atm, ở nhiệt độ từ $0 \div 5^\circ\text{C}$ trên máy khuấy từ.

*Bảng 3.6. Kết quả phân tích và quy kết các vân đặc trưng
cho phổ hồng ngoại của xơ dừa và PANi/ xơ dừa*

Tần số ν (cm^{-1})		Quy kết nhóm chức
Xơ dừa	PANi/ xơ dừa	
3419	3429	Dao động hóa trị của nhóm OH
2924; 1057	2953	Dao động hóa trị nhóm C–OH
1653	1643	Dao động hóa trị của C=C
1105	1107	Dao động hóa trị của O–CH ₃
	3358	Dao động hóa trị N–H amin bậc 2
	3078	Dao động hóa trị C–H vòng benzen
	1560	Vòng benzoit
	1481	Vòng quinoit dạng điamin
	1294	Nhóm –N=quinoit=N–
	1238	$\nu_{\text{C-N}}$ của vòng benzen điamin
	1107	Dao động hóa trị nhóm C–N ⁺

Trên phổ đồ của vật liệu hấp gốc PANi/ mùn dừa (hình 3.29) cũng xuất hiện các tín hiệu thể hiện các nhóm chức đặc trưng cho PANi các như vòng benzoit tại vị trí 1560 cm^{-1} và vòng quinoit dạng điamin tại vị trí 1481 cm^{-1} , các dao động của nhóm N–H amin bậc 2 tại vị trí 3358 cm^{-1} , các dao động hóa trị của liên kết C–H vòng benzen tại vị trí 3078 cm^{-1} , dao động của nguyên tử nitơ liên kết đôi với vòng quinoit (–N=quinoit=N–) tại vị trí 1294 cm^{-1} , liên kết giữa nguyên tử carbon trong vòng thơm với nguyên tử nitơ dạng điamin tại vị trí 1238 cm^{-1} và dao động hóa trị của nhóm C–N⁺ tại vị trí 1107 cm^{-1} . Ngoài ra, trong phổ của PANi/ mùn dừa còn xuất hiện các nhóm chức đặc trưng của xenlulozơ trong mùn dừa là dao động của nhóm ancol OH tại vị trí pic 3429 cm^{-1} , dao động của

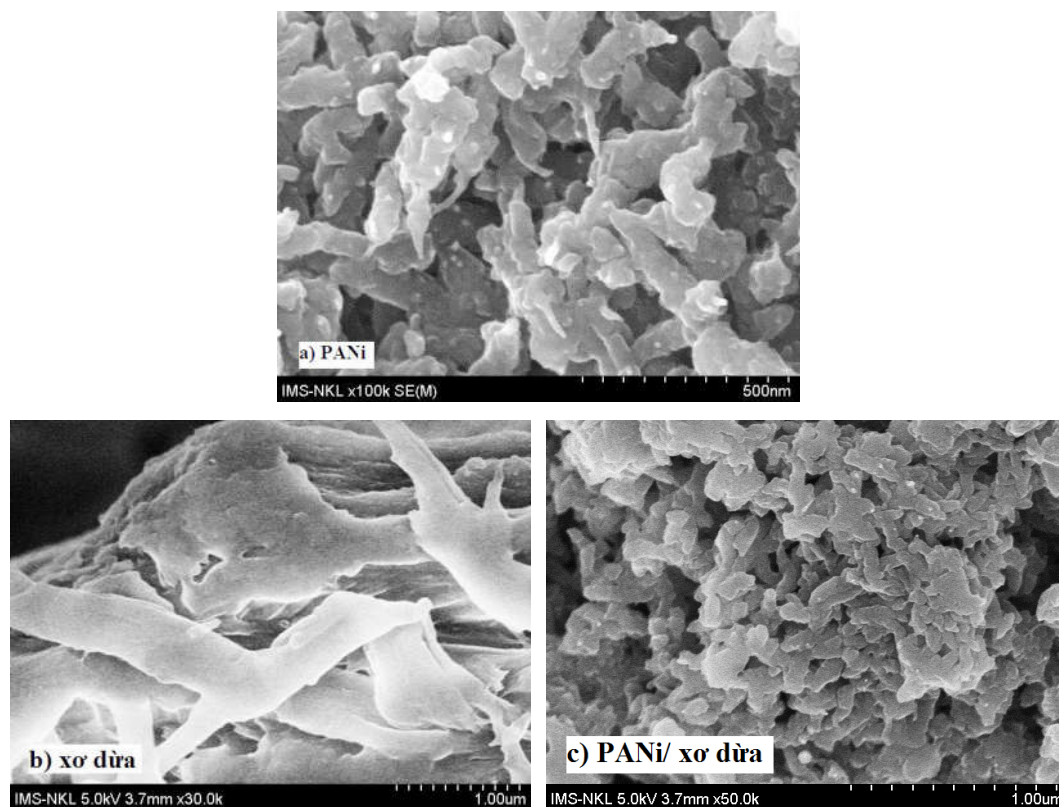
nhóm C–OH tại vị trí pic 2953 cm^{-1} , dao động của liên kết đôi C=C vòng benzen tại vị trí pic 1643 cm^{-1} và dao động của nhóm O–CH₃ tại vị trí pic 1107 cm^{-1} .

Các vật liệu gốc PANi tổng hợp được gồm có PANi với các chất mang là mùn cưa và xơ dừa, PANi được trùng hợp hóa học trong hệ dung dịch lỏng có mặt các chất mang xơ dừa, mùn cưa theo tỉ lệ xác định. Xơ dừa và mùn cưa là thực thể hữu cơ, trên bề mặt có một số nhóm chức (thể hiện trên phổ IR). Tuy nhiên, phổ hồng ngoại IR của các vật liệu PANi/ xơ dừa và PANi/ mùn cưa cho thấy không có chất mới sinh ra từ các hợp chất này.

Trên thực tế, kết quả nghiên cứu tổng hợp PANi trên nền thép không gỉ của Viện Kỹ thuật nhiệt đới - Viện Hàn lâm KH&CN Việt Nam chủ trì, cho thấy vật liệu dẫn điện gốc PANi có thể bám dính tạo màng trên nền thép không gỉ, nhưng cũng không phát hiện ra phản ứng hóa học nào mặc dù có sự trao đổi điện tử giữa PANi và chất nền là điện cực thép không gỉ.

3.2.2.3. Kết quả phân tích vật liệu bằng ảnh hiển vi điện tử quét

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 xấp có đường kính sợi kích thước nanomet khoảng $35 \div 50\text{ nm}$. Đối với xơ dừa sau khi được nghiền nhỏ có dạng thớ dài, xốp và kích thước vật liệu nằm trong khoảng $100 \div 500\text{ nm}$. 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 xấp với đường kính sợi kích thước nanomet trong khoảng $500 \div 600\text{ nm}$. Điều này chứng tỏ vật liệu gốc PANi đã được tổng hợp trên chất mang là xơ dừa.



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

3.2.3. Tổng hợp vật liệu gốc PANi/ mùn cưa

3.2.3.1. Hiệu suất tổng hợp vật liệu gốc PANi/ mùn cưa

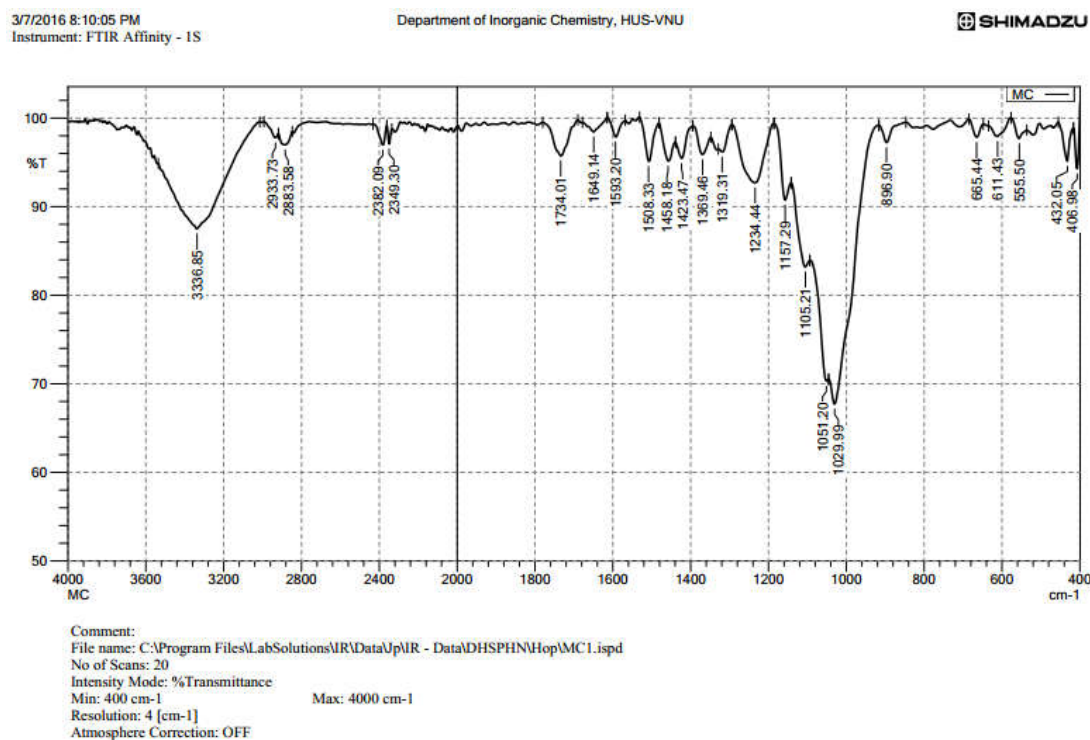
Bảng 3.7. Hiệu suất tổng hợp các vật liệu gốc PANi/ mùn cưa

Tỉ lệ ANi/ mùn cưa	m_1 (gam) m_{PANi}	m_2 (gam) $m_{\text{mùn cưa}}$	m_3 (gam) m_{ANi}	Hiệu suất (%)
2:1	27,85	10	20	89,25
1:1	9,32	5,0	5,0	86,40
1:2	28,55	20	10	85,50

Hiệu suất chuyển hóa monome ANi bằng phản ứng trùng hợp hóa học thành vật liệu gốc PANi trên chất mang là xơ dừa được tiến hành theo các số liệu trong mục 2.2.3.3 và tính theo công thức 3.2.

Tương tự như hiệu suất tổng hợp vật liệu hấp phụ gốc PANi/ xơ dừa, hiệu suất tổng hợp vật liệu hấp phụ gốc PANi/ mùn cưa cũng đạt khá cao, quy luật hiệu suất tổng hợp tăng dần khi tăng tỉ lệ khối lượng của monome anilin so với khối lượng của mùn cưa.

3.2.3.2. Kết quả phân tích vật liệu bằng phổ hồng ngoại

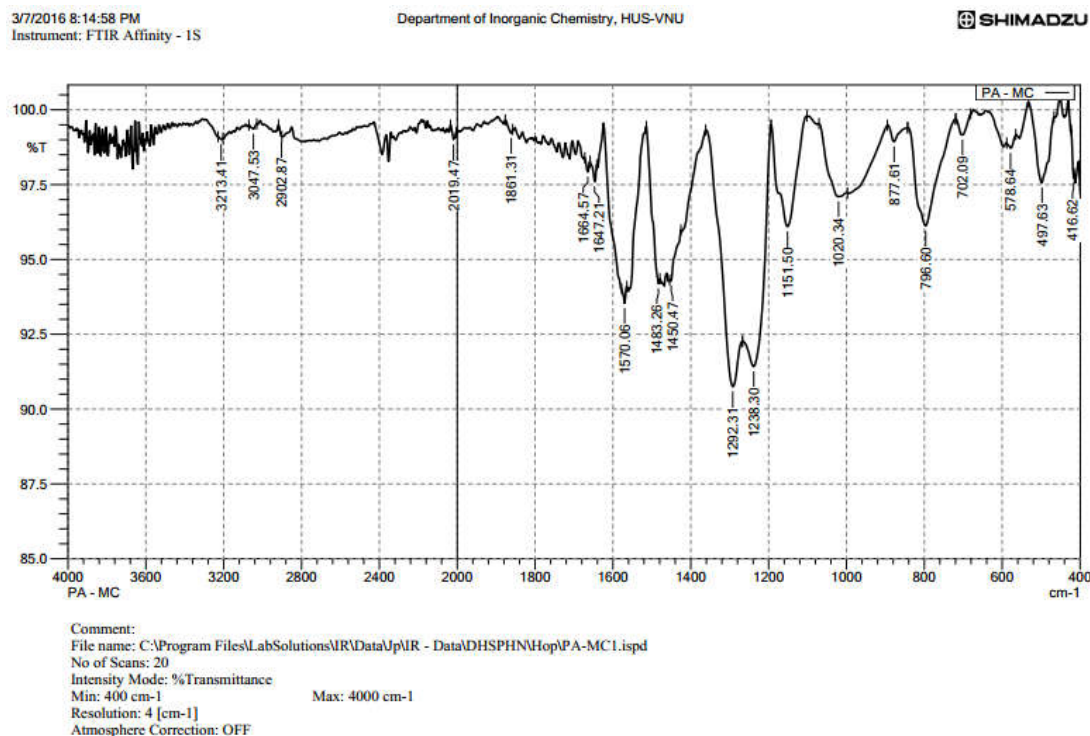


Hình 3.31. Phổ hồng ngoại của mùn cưa

Xử lý sơ bộ: Mùn cưa được nghiền nhỏ và ngâm với nước cất ở nhiệt độ $50 \div 60^{\circ}\text{C}$ trong 2 giờ, sau đó rửa sạch bằng nước cất nhiều lần tới pH trung tính và sấy khô ở nhiệt độ $60 \div 70^{\circ}\text{C}$ trong 5 giờ bằng tủ sấy.

Từ hình ảnh phổ đồ hồng ngoại và bảng kết quả phân tích quy kết các vân đặc trưng cho mùn cưa và PANi/ mùn cưa ta thấy, trên phổ có sự xuất hiện các dao động của các cấu trúc vòng đặc trưng cho cấu trúc của mùn cưa (hình 3.31) có thành phần chính là xenlulozơ, lignin như pic tại vị trí 3336 cm^{-1} là dao động của nhóm ancol OH, dao động của nhóm C–OH tại vị trí pic 2933 cm^{-1} , dao động

của liên kết đôi C=C trong vòng benzen (lignin) tại vị trí pic 1649 cm^{-1} , dao động hóa trị của nhóm O-CH₃ tại vị trí pic 1051 và 1029 cm^{-1} .



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

Điều kiện thí nghiệm: Vật liệu PANi/ mùn cưa được tổng hợp bằng phương pháp trùng hợp monome ANi lai ghép với mùn cưa trong môi trường axit H₂SO₄ và tác nhân oxy hóa (NH₄)₂S₂O₈, trong 15 giờ, áp suất 1 atm, ở nhiệt độ từ 0 ÷ 5 °C trên máy khuấy từ.

Trên phổ đồ của vật liệu hấp phụ gốc PANi/ mùn cưa (hình 3.32) cũng xuất hiện các tín hiệu thể hiện các nhóm chức đặc trưng cho vật liệu PANi các như vòng benzoit tại vị trí 1570 cm^{-1} và vòng quinoit dạng điamin tại vị trí 1483 cm^{-1} , các dao động hóa trị của nhóm N-H amin bậc 2 tại vị trí 3213 cm^{-1} , các dao động hóa trị của C-H vòng benzen tại vị trí 3047 cm^{-1} , dao động của nguyên tử nitơ liên kết đôi với vòng quinoit (–N=quinoit=N–) tại vị trí 1292 cm^{-1} , liên kết giữa nguyên tử carbon trong vòng thơm với nguyên tử nitơ dạng điamin tại vị trí 1238 cm^{-1} và dao động hóa trị của nhóm C-N⁺ tại vị trí 1151 cm^{-1} .

Trong phổ của PANi/ mùn cưa còn xuất hiện các nhóm chức đặc trưng của mùn cưa là dao động của nhóm ancol OH tại vị trí pic 3213 cm^{-1} , dao động

của nhóm C–OH tại vị trí pic 2902 cm^{-1} và dao động của liên kết đôi C=C của vòng benzen tại vị trí pic 1647 cm^{-1} , dao động hóa trị của nhóm O–CH₃ tại vị trí 1020 cm^{-1} .

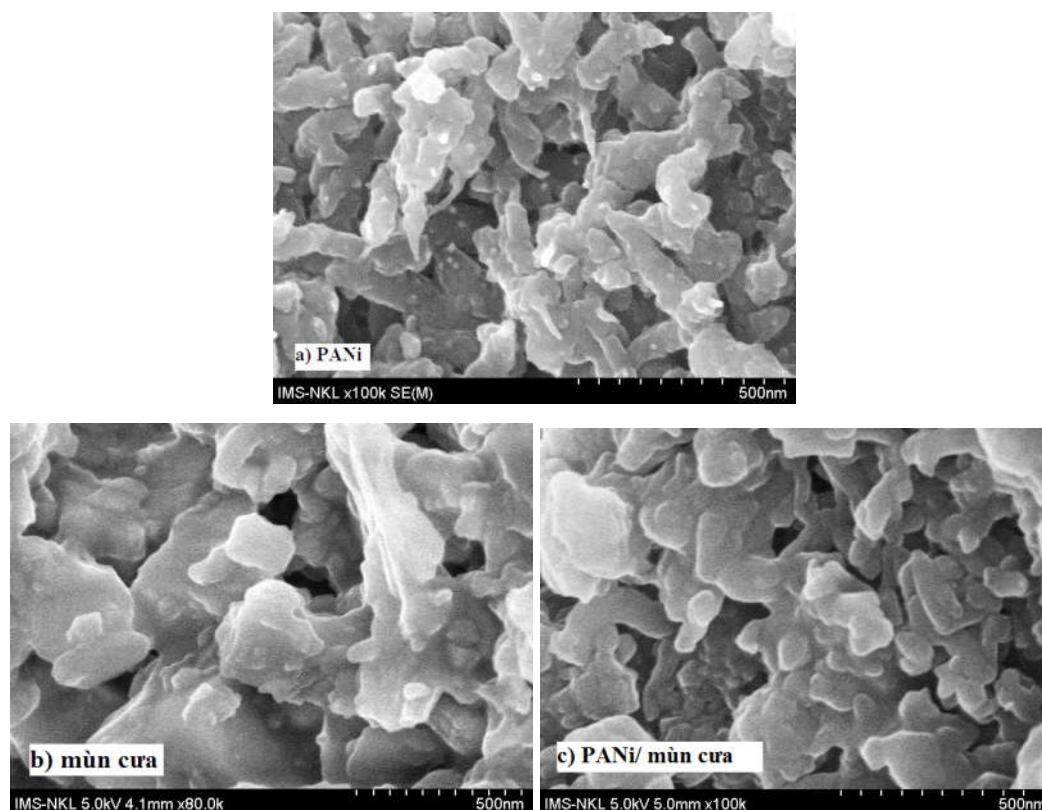
Bảng 3.8. Kết quả phân tích và quy kết các vân đặc trưng cho phổ hồng ngoại của mùn cưa và PANi/ mùn cưa

Tần số ν (cm^{-1})		Quy kết nhóm chức
Mùn cưa	PANi/ mùn cưa	
3336	3213	Dao động hóa trị của nhóm OH
2933	2902	Dao động hóa trị của nhóm C–OH
1649	1647	Dao động hóa trị của nhóm C=C
1051; 1029	1020	Dao động hóa trị của nhóm O–CH ₃
	3213	Dao động nhóm N–H amin bậc 2
	3047	Dao động hóa trị C–H vòng benzen
	1570	Vòng benzoit
	1483	Vòng quinoit dạng điamin
	1292	–N=quinoit=N–
	1238	$\nu_{\text{C-N}}$ vòng benzen dạng điamin
	1151	Dao động của nhóm C–N ⁺

3.2.3.3. Kết quả phân tích vật liệu bằng ảnh hiển vi điện tử quét

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, xốp và xếp chồng lên nhau có đường kính khoảng 35 ÷ 50 nm. Đối với mùn cưa sau khi được nghiền nhỏ có dạng sợi, xốp và có kích thước nanomet nằm trong khoảng 100 ÷ 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, xốp 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.



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

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

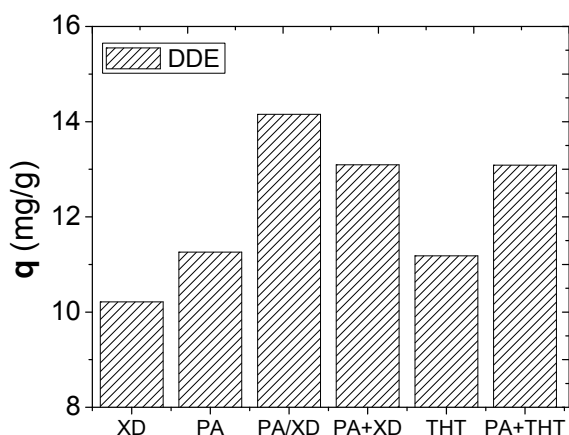
lượng của vật liệu hấp phụ, thay đổi nồng độ của chất bị hấp phụ (hóa chất BVTV).

3.3.1. Ảnh hưởng của bản chất vật liệu gốc PANi

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

Để so sánh và đánh giá khả năng hấp phụ các hợp chất DDT, DDD, DDE của các vật liệu gốc PANi và xơ dừa với các vật liệu khác, 06 vật liệu đã được chọn để nghiên cứu khả năng hấp phụ là xơ dừa (XD), PANi, PANi/ xơ dừa (PA/XD), PANi phối trộn cơ học với xơ dừa (PA+XD), than hoạt tính (THT) và PANi phối trộn cơ học với than hoạt tính (PA+THT).

➤ Khả năng hấp phụ hợp chất DDE



Điều kiện thí nghiệm:

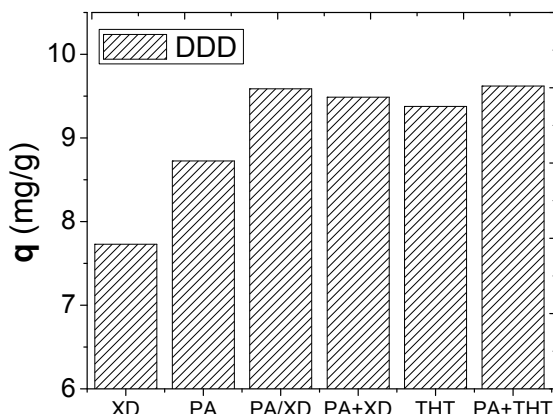
Nồng độ DDE ban đầu là $C_{o(DDE)} = 476,2 \text{ mg/L}$, thể tích dung dịch hấp phụ $V = 20 \text{ mL}$, khối lượng vật liệu hấp phụ $m = 0,5 \text{ gam}$ và tiến hành trong thời gian 15 giờ, ở nhiệt độ phòng 25°C , áp suất 1 atm.

Hình 3.34. Khả năng hấp phụ DDE của các vật liệu gốc PANi và xơ dừa

Khả năng hấp phụ hợp chất DDE của các vật liệu gốc PANi và xơ dừa được thể hiện trên hình 3.34 cho thấy, khả năng hấp phụ hợp chất DDE của mẫu xơ dừa là thấp nhất có dung lượng hấp phụ chỉ đạt 10,21 mg/g và các mẫu vật liệu hấp phụ đơn thuần không phối trộn như xơ dừa, PANi, than hoạt tính có khả năng hấp phụ hợp chất DDE thấp hơn so với các vật liệu được xử lý lai ghép và phối trộn theo cơ học là PANi/ xơ dừa (PA/XD), PANi + xơ dừa (PA+XD) và PANi + than hoạt tính (PA+THT), trong đó vật liệu gốc PANi phối trộn lai ghép với xơ dừa trong quá trình tổng hợp PA/XD có dung lượng hấp phụ cao nhất đạt 14,15 mg/g. Điều này chứng tỏ, vật liệu gốc PANi kết hợp với xơ dừa có khả

năng hấp phụ hợp chất DDE với dung lượng cao, phù hợp với cấu trúc của vật liệu.

➤ Khả năng hấp phụ hợp chất DDD



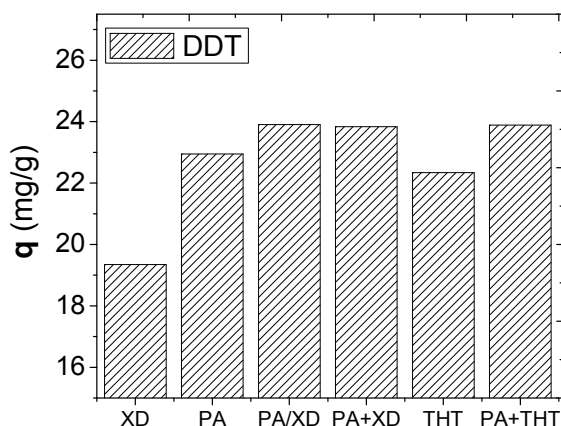
Điều kiện thí nghiệm:

Nồng độ DDD ban đầu là $C_{o(DDD)} = 314,85 \text{ mg/L}$, thể tích dung dịch hấp phụ $V = 20 \text{ mL}$, khối lượng vật liệu hấp phụ $m = 0,5 \text{ gam}$ và tiến hành trong thời gian 15 giờ, ở nhiệt độ phòng 25°C , áp suất 1 atm.

Hình 3.35. Khả năng hấp phụ DDD của các vật liệu gốc PANi và xơ dừa

Hình 3.35 cho thấy, khả năng hấp phụ hợp chất DDD của các vật liệu gốc PANi và xơ dừa. Kết quả cũng tương tự như hợp chất DDE, vật liệu xơ dừa có dung lượng hấp phụ DDD thấp nhất đạt 7,73 mg/g, còn đối với các vật liệu khác thì chúng có khả năng hấp phụ DDD không chênh lệch nhau nhiều và nằm trong khoảng $8,8 \div 9,6 \text{ mg/g}$, trong đó thì vật liệu PANi phối trộn lai ghép với xơ dừa có có khả năng hấp phụ hợp chất DDD cao nhất và gần tương đương với vật liệu PANi + than hoạt tính (PA+THT).

➤ Khả năng hấp phụ hợp chất DDT



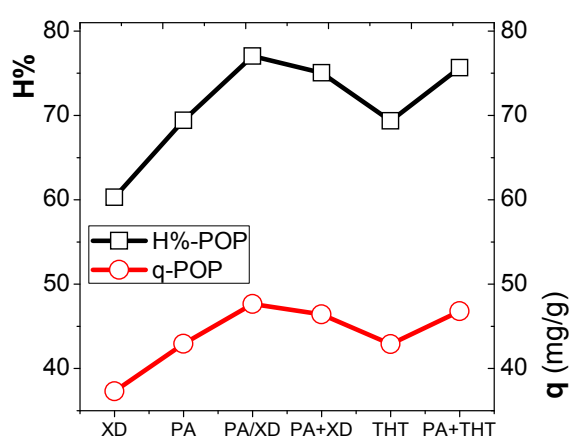
Điều kiện thí nghiệm:

Nồng độ DDT ban đầu là $C_{o(DDT)} = 755,25 \text{ mg/L}$, thể tích dung dịch hấp phụ $V = 20 \text{ mL}$, khối lượng vật liệu hấp phụ $m = 0,5 \text{ gam}$ và tiến hành trong thời gian 15 giờ, ở nhiệt độ phòng 25°C , áp suất 1 atm.

Hình 3.36. Khả năng hấp phụ DDT của các vật liệu gốc PANi và xơ dừa

Hợp chất DDT được hấp phụ bằng các vật liệu gốc PANi và xơ dừa được thể hiện trong hình 3.36 cho thấy, xơ dừa vẫn là vật liệu có khả năng hấp phụ hợp chất DDT là thấp nhất có dung lượng hấp phụ đạt 19,3 mg/g, còn lại các vật gốc PANi khác đều có khả năng hấp phụ cao hơn đạt dung lượng hấp phụ trong khoảng $22,4 \div 23,9$ mg/g, trong đó vật liệu gốc PANi/ xơ dừa là cao nhất đạt dung lượng tới 23,9 mg/g.

➤ Khả năng hấp phụ chất DDT tổng



Điều kiện thí nghiệm:

Nồng độ DDT tổng ban đầu là $C_{o(DDT \text{ tổng})} = 1546,3$ mg/L, thể tích dung dịch hấp phụ $V = 20$ mL, khối lượng vật liệu hấp phụ $m = 0,5$ gam và tiến hành trong thời gian 15 giờ, ở nhiệt độ phòng 25°C , áp suất 1 atm.

Hình 3.37. Khả năng hấp phụ chất DDT tổng của vật liệu PANi và 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 $\%H = 77\%$.

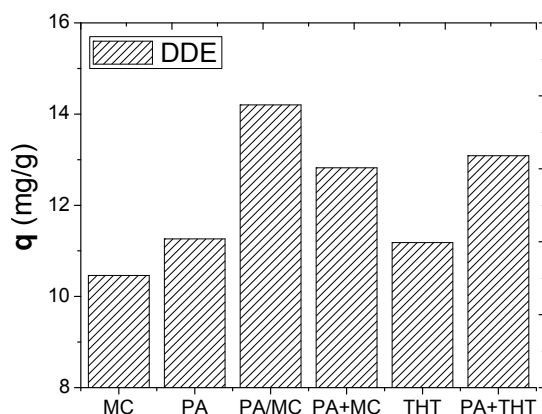
Từ các kết quả phân tích ở trên ta có thể đưa ra kết luận sau:

- 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

➤ Khả năng hấp phụ hợp chất DDE



Điều kiện thí nghiệm:

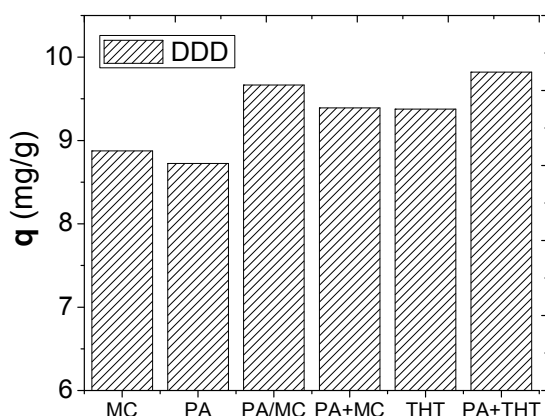
Nồng độ DDE ban đầu $C_{o(DDE)} = 476,2 \text{ mg/L}$, thể tích dung dịch hấp phụ $V = 20 \text{ mL}$, khối lượng vật liệu hấp phụ $m = 0,5 \text{ gam}$ và tiến hành trong thời gian 15 giờ, ở nhiệt độ phòng 25°C , áp suất 1 atm .

Hình 3.38. Khả năng hấp phụ DDE của các vật liệu gốc PANi và mùn cưa

Khả năng hấp phụ hợp chất DDE của các vật liệu gốc PANi và mùn cưa được thể hiện trong hình 3.38 cho thấy, khả năng hấp phụ hợp chất DDE của mùn cưa là kém nhất, đạt dung lượng $q = 10,4 \text{ mg/g}$. Đối với vật liệu gốc PANi và than hoạt tính có khả năng hấp phụ lớn hơn nhưng cũng chỉ đạt dung lượng $q = 11,2 \text{ mg/g}$. Còn lại, đối với các vật liệu gốc PANi phối trộn với các vật liệu

khác như mùn cưa, than hoạt tính có khả năng hấp phụ DDE tốt nhất với dung lượng hấp phụ trong khoảng $12,8 \div 14,2$ mg/g, trong đó vật liệu gốc PANi được tổng hợp trên chất mang mùn cưa có dung lượng hấp phụ cao nhất.

➤ Khả năng hấp phụ hợp chất DDD



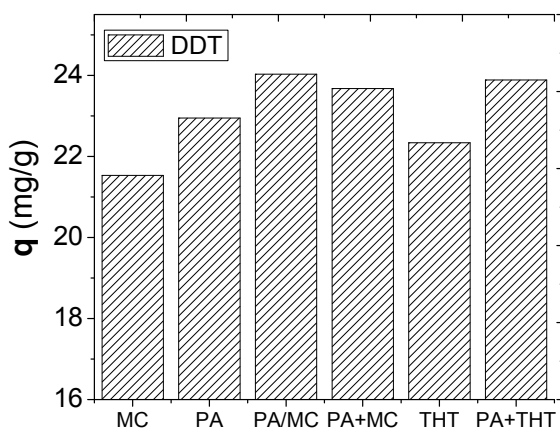
Điều kiện thí nghiệm:

Nồng độ DDD ban đầu $C_{o(DDD)} = 314,85$ mg/L, thể tích dung dịch hấp phụ $V = 20$ mL, khối lượng vật liệu hấp phụ $m = 0,5$ gam và tiến hành trong thời gian 15 giờ, ở nhiệt độ phòng 25°C , áp suất 1 atm.

Hình 3.39. Khả năng hấp phụ DDD của các vật liệu gốc PANi và mùn cưa

Từ hình 3.39 ta thấy, khả năng hấp phụ hợp chất DDD của các vật liệu là không thay đổi nhiều có dung lượng nằm trong khoảng $8,8 \div 9,8$ mg/g. Cũng tương tự như trên, các mẫu vật liệu riêng lẻ đơn thuần (mùn cưa, PANi, than hoạt tính) có khả năng hấp phụ DDD kém hơn so với các mẫu vật liệu gốc PANi phối trộn kết hợp với mùn cưa và than hoạt tính.

➤ Khả năng hấp phụ hợp chất DDT



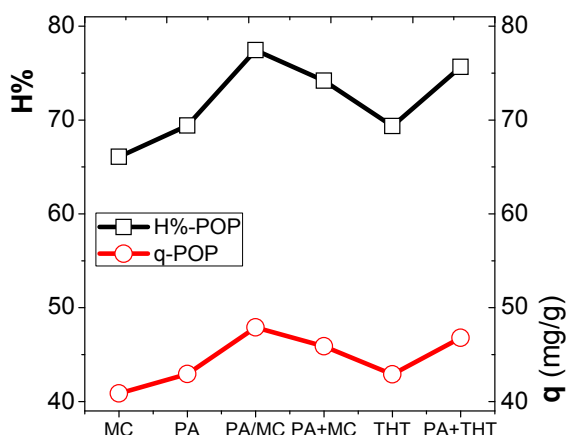
Điều kiện thí nghiệm:

Nồng độ DDT ban đầu $C_{o(DDT)} = 755,25$ mg/L, thể tích dung dịch hấp phụ $V = 20$ mL, khối lượng vật liệu hấp phụ $m = 0,5$ gam và tiến hành trong thời gian 15 giờ, ở nhiệt độ phòng 25°C , áp suất 1 atm.

Hình 3.40. Khả năng hấp phụ DDT của các vật liệu gốc PANi và mùn cưa

Khả năng hấp phụ hợp chất DDT của các vật liệu gốc PANi và mùn cưa thể hiện trên hình 3.40 cho thấy quy luật cũng gần giống với quy luật hấp phụ các hợp chất DDD và DDE ở trên. Các mẫu vật liệu mùn cưa, PANi, than hoạt tính (có dung lượng $q = 21,5 \div 22,9$ mg/g) có khả năng hấp phụ hợp chất DDT kém hơn các mẫu vật liệu gốc PANi phối trộn với mùn cưa, có dung lượng trong khoảng từ $23,7 \div 24,1$ mg/g.

➤ Khả năng hấp phụ DDT tổng



Điều kiện thí nghiệm:

Nồng độ DDT tổng ban đầu là $C_o(DDT \text{ tổng}) = 1546,3$ mg/L, thể tích dung dịch hấp phụ $V = 20$ mL, khối lượng vật liệu hấp phụ $m = 0,5$ gam và được tiến hành trong thời gian 15 giờ, ở nhiệt độ phòng 25°C , áp suất 1 atm.

Hình 3.41. Khả năng hấp phụ DDT tổng của vật liệu PANi và 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%.

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.

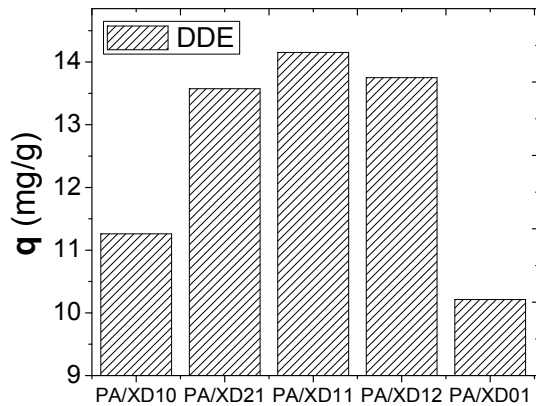
3.3.2. Ảnh hưởng của tỉ lệ monome ANi với xơ dừa và mùn cưa ban đầu

Để đánh giá khả năng hấp phụ các hợp chất DDT, DDD, DDE bằng các vật liệu gốc PANi trên chất mang là xơ dừa và mùn cưa với các tỉ lệ của monome ANi/ xơ dừa, ANi/ mùn cưa khác nhau. Các vật liệu được tổng hợp với các tỉ lệ ANi/ (xơ dừa, mùn cưa) là 1/0, 2/1, 1/1, 1/2, và 0/1 đã được nghiên cứu sử dụng để hấp phụ các hợp chất DDT, DDD, DDE và kết quả hấp phụ các hợp chất DDT được thể hiện bằng các phân tích, đánh giá dưới đây.

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

➤ Khả năng hấp phụ hợp chất DDE

Đối với các vật liệu hấp phụ gốc PANi tổng hợp với tỉ lệ monome ANi và chất mang xơ dừa ban đầu khác nhau đều có khả năng hấp phụ hợp chất hữu cơ khó phân hủy DDE với các dung lượng khác nhau (hình 3.42). Trong đó, khả năng hấp phụ hợp chất DDE của PA/XD01 là kém nhất chỉ đạt dung lượng hấp phụ $q = 10,2 \text{ mg/g}$, tiếp theo là PA/XD10 đạt dung lượng $q = 11,26 \text{ mg/g}$. Trong khi đó, các vật liệu của gốc PANi được tổng hợp trên chất mang xơ dừa (PA/XD21, PA/XD11, PA/XD12) thì có khả năng hấp phụ hợp chất DDE tốt hơn với dung lượng trong khoảng $q = 13,6 \div 14,15 \text{ mg/g}$.



Hình 3.42. Khả năng hấp phụ DDE của các vật liệu gốc PANi/ xơ dừa với các tỉ lệ ban đầu monome ANi và xơ dừa

Trong đó: PA/XD10 là mẫu PANi tổng hợp không có xơ dừa.

PA/XD21 là mẫu PANi/ xơ dừa với tỉ lệ ANi/ xơ dừa = 2/1.

PA/XD11 là mẫu PANi/ xơ dừa với tỉ lệ ANi/ xơ dừa = 1/1.

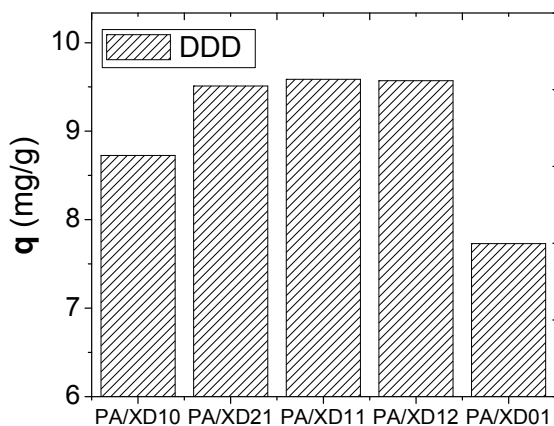
PA/XD12 là mẫu PANi/ xơ dừa với tỉ lệ ANi/ xơ dừa = 1/2.

PA/XD01 là mẫu xơ dừa không có PANi.

Điều kiện thí nghiệm:

Nồng độ DDE ban đầu $C_{o(DDE)} = 476,2 \text{ mg/L}$, thể tích dung dịch hấp phụ $V = 20 \text{ mL}$, khối lượng vật liệu hấp phụ $m = 0,5 \text{ gam}$ và tiến hành trong thời gian 15 giờ, ở nhiệt độ phòng 25°C , áp suất 1 atm .

➤ Khả năng hấp phụ hợp chất DDD



Hình 3.43. Khả năng hấp phụ DDD của các vật liệu gốc PANi/ xơ dừa với các tỉ lệ ban đầu monome ANi và xơ dừa

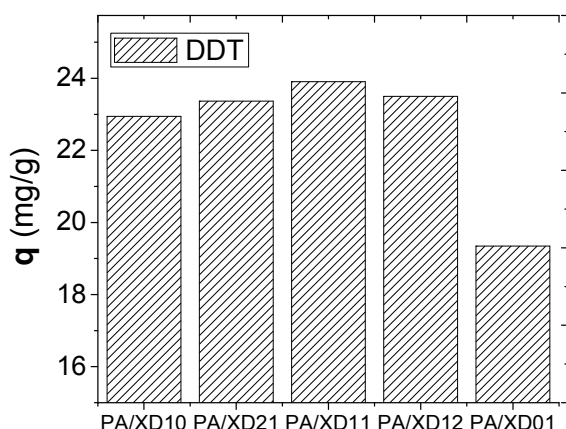
Điều kiện thí nghiệm:

Nồng độ DDD ban đầu $C_{o(DDD)} = 314,85 \text{ mg/L}$, thể tích dung dịch hấp phụ $V = 20 \text{ mL}$, khối lượng vật liệu hấp phụ $m = 0,5 \text{ gam}$ và tiến hành trong thời gian 15 giờ, ở nhiệt độ phòng 25°C , áp suất 1 atm .

Hợp chất DDD được hấp phụ bởi các vật liệu gốc PANi/ xơ dừa với các tỉ lệ ban đầu monome ANi và xơ dừa được thể hiện trong hình 3.43. Cũng giống

như hợp chất DDE, ta thấy hợp chất DDD đều được các vật liệu gốc PANi và xơ dừa hấp phụ với dung lượng $q = 7,73 \div 9,57$ mg/g, chúng có xu hướng tăng khả năng hấp phụ khi tăng tỉ lệ của ANi và xơ dừa trong các mẫu vật liệu, tức khi có sự kết hợp giữa monome ANi và xơ dừa thì khả năng hấp phụ hợp chất DDD tốt hơn khi không có sự kết hợp giữa chúng.

➤ Khả năng hấp phụ hợp chất DDT



Điều kiện thí nghiệm:

Nồng độ DDT ban đầu $C_{o(DDT)} = 755,25$ mg/L, thể tích dung dịch hấp phụ $V = 20$ mL, khối lượng vật liệu hấp phụ $m = 0,5$ gam và tiến hành trong thời gian 15 giờ, ở nhiệt độ phòng 25°C , áp suất 1 atm.

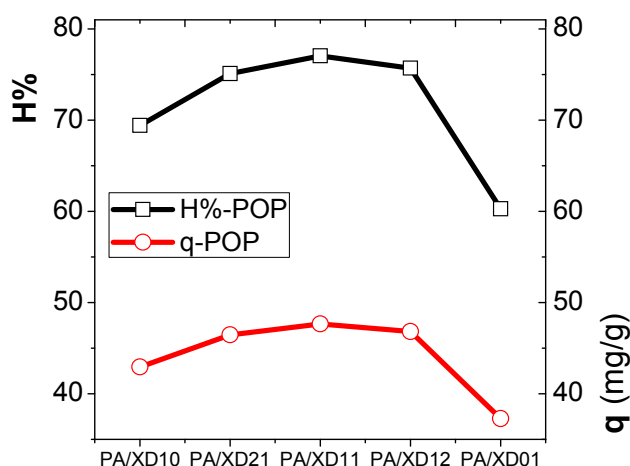
Hình 3.44. Khả năng hấp phụ DDT của các vật liệu gốc PANi/ xơ dừa với các tỉ lệ ban đầu monome ANi và xơ dừa

Khả năng hấp phụ hợp chất DDT bằng các vật liệu với các tỉ lệ khác nhau của monome ANi và xơ dừa được thể hiện trong hình 3.44. Ta thấy, khả năng hấp phụ DDT là rất cao và cao hơn khoảng từ 2 đến 3 lần so với DDE và DDD. Đối với hợp chất DDT có sự khác biệt hơn, chỉ có vật liệu PA/XD01 (có $q = 19,3$ mg/g) là có khả năng hấp phụ kém hơn so với 4 vật liệu còn lại (có $q = 23 \div 23,9$ mg/g), điều này cũng chứng tỏ các vật liệu polyme gốc PANi và xơ dừa có khả năng hấp phụ tốt hợp chất DDT hơn so với hợp chất DDE và DDD.

➤ Khả năng hấp phụ chất DDT tổng

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%.



Điều kiện thí nghiệm:

Nồng độ DDT tổng ban đầu là $C_{o(DDT \text{ tổng})} = 1546,3$ mg/L, thể tích dung dịch hấp phụ $V = 20$ mL, khối lượng vật liệu hấp phụ $m = 0,5$ gam và tiến hành trong thời gian 15 giờ, ở nhiệt độ phòng 25°C , áp suất 1 atm.

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:

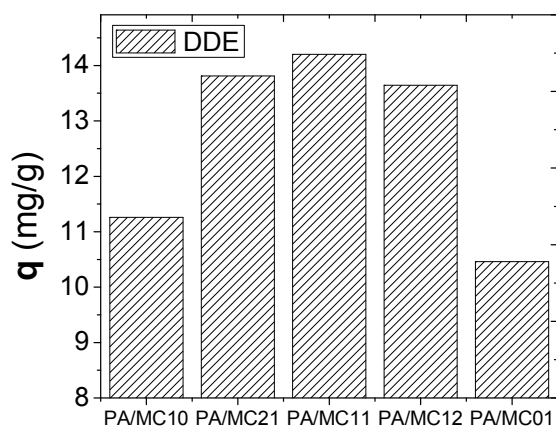
- Các vật liệu hấp phụ gốc PANi và xơ dừa với các tỉ lệ của monome anilin với xơ dừa ban đầu khác nhau đều có khả năng hấp phụ các hóa chất BVTV hữu cơ khó phân hủy gây ô nhiễm môi trường là DDT, DDD, DDE. Từ đó, có thể sử dụng các vật liệu hấp phụ gốc PANi/ xơ dừa để xử lý ô nhiễm môi trường các hóa 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 $H\% = 53,6 \div 72,2\%$), 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 của tỉ lệ monome anilin với mùn cưa

➤ Khả năng hấp phụ hợp chất DDE



Điều kiện thí nghiệm:

Nồng độ DDE ban đầu là $C_{o(DDE)} = 476,2$ mg/L, thể tích dung dịch hấp phụ $V = 20$ mL, khối lượng vật liệu hấp phụ $m = 0,5$ gam và tiến hành trong thời gian 15 giờ, ở nhiệt độ phòng 25°C , áp suất 1 atm.

Hình 3.46. Khả năng hấp phụ DDE của các vật liệu gốc PANi/ mùn cưa với các tỉ lệ ban đầu monome ANi và mùn cưa

Trong đó:

PA/MC10 là mẫu PANi không có mặt mùn cưa.

PA/MC21 là mẫu PANi/ mùn cưa với tỉ lệ ANi/ mùn cưa = 2/1.

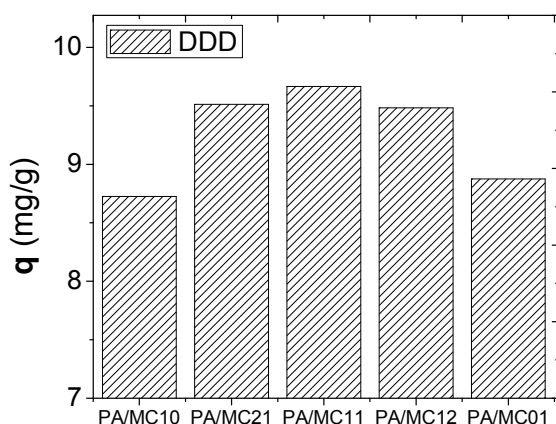
PA/MC11 là mẫu PANi/ mùn cưa với tỉ lệ ANi/ mùn cưa = 1/1.

PA/MC12 là mẫu PANi/ mùn cưa với tỉ lệ ANi/ mùn cưa = 1/2.

PA/MC01 là mẫu mùn cưa không có mặt PANi.

Khả năng hấp phụ hợp chất DDE của các mẫu vật liệu gốc PANi/ mủn cưa với các tỉ lệ ANi và mủn cưa khác nhau được thể hiện trong hình 3.46. Ta thấy, những vật liệu gốc PANi và mủn cưa đều có khả năng hấp phụ tốt hợp chất DDE trong mẫu nước ban đầu, trong đó hai mẫu vật liệu với tỉ lệ ANi/ mủn cưa có khả năng hấp phụ kém nhất là PA/MC10 và PA/MC01 (tỉ lệ ANi/ mủn cưa: 1/0 và 0/1) nhưng PA/MC10 ($q = 11,26 \text{ mg/g}$) lớn hơn PA/MC01 ($10,46 \text{ mg/g}$) do có mặt gốc PANi trong vật liệu hấp phụ. Khi thay đổi tỉ lệ của ANi và mủn cưa (1/2, 1/1, 2/1), tức vật liệu gốc PANi được phủ trên chất mang mủn cưa trong quá trình tổng hợp thì khả năng hấp phụ hợp chất DDE được cải thiện đáng kể, có dung lượng trong khoảng $q = 13,6 \div 14,2 \text{ mg/g}$.

➤ Khả năng hấp phụ hợp chất DDD



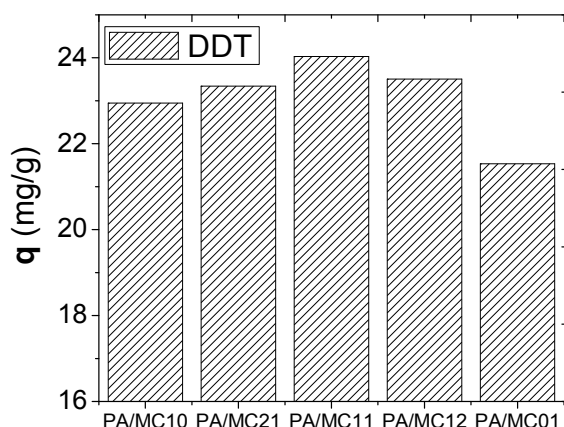
Điều kiện thí nghiệm:

Nồng độ DDD ban đầu là $C_{o(DDD)} = 314,85 \text{ mg/L}$, thể tích dung dịch hấp phụ $V = 20 \text{ mL}$, khối lượng vật liệu hấp phụ $m = 0,5 \text{ gam}$ và tiến hành trong thời gian 15 giờ, ở nhiệt độ phòng 25°C , áp suất 1 atm .

Hình 3.47. Khả năng hấp phụ DDD của các vật liệu gốc PANi/ mủn cưa với các tỉ lệ ban đầu monome ANi và mủn cưa

Các vật liệu gốc PANi và mủn cưa được tổng hợp với các tỉ lệ monome ANi và mủn cưa khác nhau đều có khả năng hấp phụ hợp chất hữu cơ khó phân hủy DDD trong các mẫu dung dịch nước ban đầu (hình 3.47). Quy luật hấp phụ hợp chất DDD cũng giống với hợp chất DDE, trong đó vật liệu PA/MC10 và PA/MC01 (tỉ lệ ANi/ mủn cưa: 1/0 và 0/1) có dung lượng hấp phụ $q \approx 8,8 \text{ mg/g}$, còn đối với các vật liệu PA/MC21, PA/MC11, PA/MC12 (tỉ lệ ANi/ mủn cưa: 2/1, 1/1, 1/2) có dung lượng hấp phụ lớn hơn đạt $q \approx 9,48 \div 9,67 \text{ mg/g}$.

➤ Khả năng hấp phụ hợp chất DDT



Điều kiện thí nghiệm:

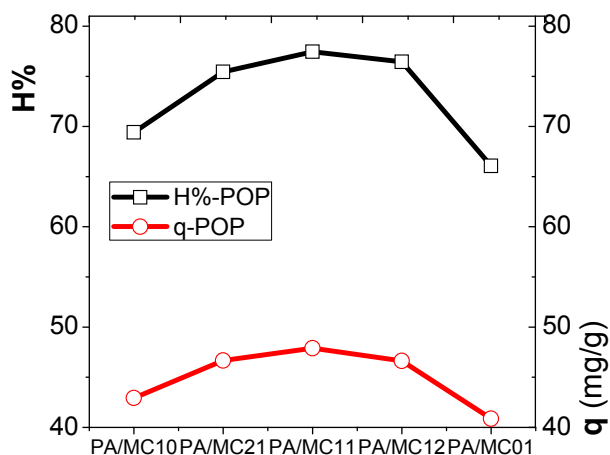
Nồng độ DDT ban đầu là $C_{o(DDT)} = 755,25 \text{ mg/L}$, thể tích dung dịch hấp phụ $V = 20 \text{ mL}$, khối lượng vật liệu hấp phụ $m = 0,5 \text{ gam}$ và tiến hành trong thời gian 15 giờ, ở nhiệt độ phòng 25°C , áp suất 1 atm.

Hình 3.48. Khả năng hấp phụ DDT của các vật liệu gốc PANi/ mùn cưa với các tỉ lệ ban đầu monome ANi và mùn cưa

Hợp chất hữu cơ khó phân hủy DDT được hấp phụ bằng các vật liệu gốc PANi và mùn cưa với các tỉ lệ ban đầu khác nhau của monome anilin và mùn cưa (hình 3.48). Đối với hợp chất DDT chỉ có vật liệu không có mặt gốc PANi (PA/MC01) là khả năng hấp phụ kém hơn cả với dung lượng $q = 21,5 \text{ mg/g}$. Còn lại, các vật liệu khác đều có khả năng hấp phụ hợp chất DDT cao hơn, với dung lượng hấp phụ đạt trong khoảng $q = 22,95 \div 24,10 \text{ mg/g}$. Đặc biệt, vật liệu PA/MC11 hấp phụ được hợp chất DDT với dung lượng cao nhất, khác biệt so với các hợp chất DDE và DDD là thấp hơn so với các vật liệu có sự phối trộn, biến tính của gốc PANi và mùn cưa trong quá trình tổng hợp (PA/MC21, PA/MC11 và PA/MC21).

➤ Khả năng hấp phụ chất DDT tổng

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.



Điều kiện thí nghiệm:

Nồng độ DDT tổng ban đầu là $C_{o(DDT \text{ tổng})} = 1546,3 \text{ mg/L}$, thể tích dung dịch hấp phụ $V = 20 \text{ mL}$, khối lượng vật liệu hấp phụ $m = 0,5 \text{ gam}$ và tiến hành trong thời gian 15 giờ, ở nhiệt độ phòng 25°C , áp suất 1 atm.

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 $q = 43 \text{ mg/g}$ đạt hiệu suất 69,4%) có dung lượng hấp phụ cao hơn vật liệu không có mặt gốc PANi (PA/MC01 có $q = 40,9 \text{ mg/g}$ 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 $q = 45,9 \div 46,7 \text{ mg/g}$ 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:

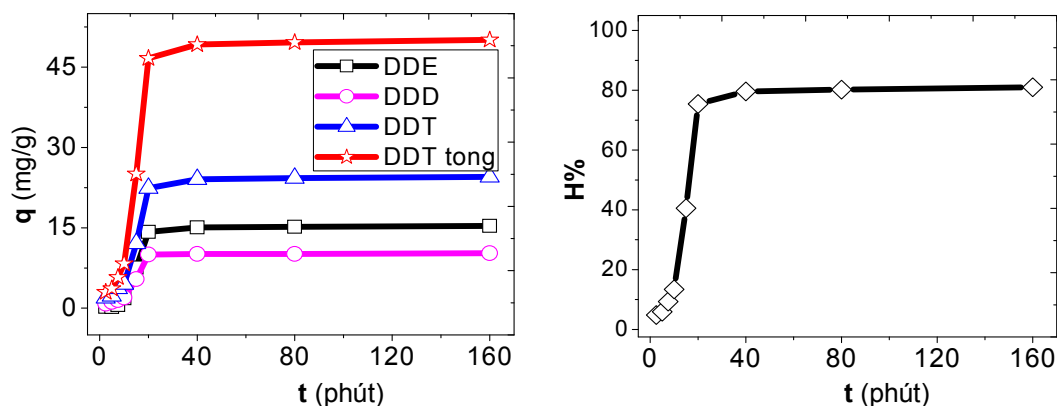
- Trong các mẫu vật liệu polyme dẫn điện gốc PANi/ xơ dừa và PANi/ mùn cưa, đều có khả năng hấp phụ xử lý các hợp chất DDT, DDD, DDE từ dung dịch tách chiết đất ô nhiễm hóa chất BVTV với hiệu suất cao từ $60,3 \div 77,53\%$ với dung lượng hấp phụ DDT tổng đạt từ $37,3 \div 47,9$ mg/g.
- Các vật liệu 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

Để xác định được chính xác thời gian đạt cân bằng của quá trình hấp phụ các hóa chất BVTV hữu cơ khó phân hủy bằng vật liệu gốc PANi/ xơ dừa, cần phải tiến hành nghiên cứu sự ảnh hưởng của thời gian đến khả năng hấp phụ các hợp chất DDT, DDD, DDE. Kết quả được thể hiện qua các phân tích sau:

Các hóa chất BVTV hữu cơ khó phân hủy (DDE, DDD, DDT) được hấp phụ bằng vật liệu gốc PANi/ xơ dừa trong thời gian từ 0 ÷ 160 phút được thể hiện trong hình 3.50. Ta thấy, khả năng hấp phụ các hợp chất DDT tăng dần khi thời gian hấp phụ tăng tương ứng và được thể hiện thông qua dung lượng hấp phụ và hiệu suất hấp phụ. Trong đó, hợp chất DDD có dung lượng hấp phụ là nhỏ nhất trong thời gian hấp phụ tương ứng là từ 1,51 ÷ 10,26 mg/g, hợp chất DDE có dung lượng hấp phụ cao hơn từ 0,57 ÷ 15,34 mg/g và cao nhất là hợp chất DDT có dung lượng hấp phụ từ 3,67 ÷ 24,5 mg/g. Phần biểu diễn các hợp chất DDT tổng là sự tổng hợp của các hợp chất riêng rẽ có dung lượng hấp phụ cao hơn nhiều (từ 5,75 ÷ 50,1 mg/g và tương ứng với hiệu suất hấp phụ đạt $H\% = 9,3 \div 81\%$).



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

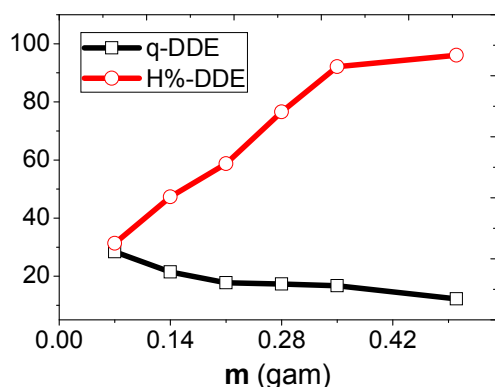
Điều kiện thí nghiệm: Nồng độ DDT ban đầu $C_0 = 1030,8$ mg/L, thể tích dung dịch $V = 30$ ml và khối lượng vật liệu $m = 0,5$ gam tiến hành trong các thời gian là 2,5; 5,0; 7,5; 10; 15; 20; 40; 80 và 160 phút, ở nhiệt độ phòng 25°C , áp suất 1 atm.

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.

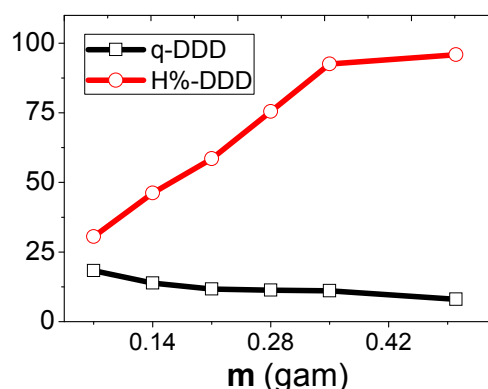
3.3.4. Ảnh hưởng của khối lượng vật liệu hấp phụ

Để có thể xác định được chính xác dung lượng hấp phụ cực đại của một vật liệu hấp phụ, ta cần phải nghiên cứu sự ảnh hưởng của khối lượng vật liệu hấp phụ đến khả năng hấp phụ và thu được các kết quả như sau:

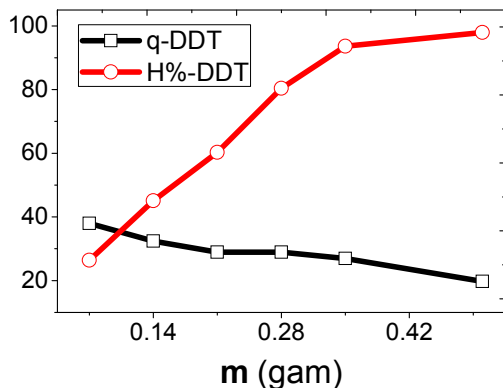
Từ kết quả của các hình 3.51 đến 3.54 ta thấy, khi thay đổi khối lượng của vật liệu hấp phụ thì có sự ảnh hưởng tới khả năng hấp phụ của các hợp chất hữu cơ khó phân hủy DDE, DDD, DDT. Chúng đều có chung quy luật là khi khối lượng của vật liệu hấp phụ gốc PANi/ xơ dừa tăng thì hiệu suất hấp phụ cũng tăng lên, nhưng dung lượng hấp phụ lại giảm xuống. Điều này phù hợp với công thức tính dung lượng hấp phụ của vật liệu hấp phụ và hiệu suất hấp phụ (mục 1.4.1, chương 1).



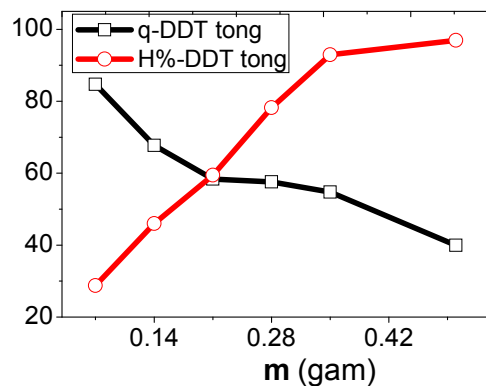
Hình 3.51. Khả năng hấp phụ hợp chất DDE khi thay đổi khối lượng của vật liệu hấp phụ



Hình 3.52. Khả năng hấp phụ hợp chất DDD khi thay đổi khối lượng của vật liệu hấp phụ



Hình 3.53. Khả năng hấp phụ hợp chất DDT khi thay đổi khối lượng của 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

Điều kiện thí nghiệm: Nồng độ DDT tổng ban đầu $C_0 = 1030,8 \text{ mg/L}$, thể tích dung dịch $V = 15 \text{ mL}$, thời gian hấp phụ $t = 1 \text{ giờ}$, khối lượng của vật liệu là 0,07, 0,14, 0,21, 0,28, 0,35 và 0,50 (gam), ở nhiệt độ phòng 25°C , áp suất 1 atm .

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

Trong kết quả phân tích, đánh giá thí nghiệm nghiên cứu sự ảnh hưởng của nồng độ chất bị hấp phụ ban đầu là dung dịch nước chứa các hợp chất hữu cơ khó phân hủy DDT, DDD, DDE (hóa chất BVTV) để có thể đánh giá được chính xác khả năng và quy luật hấp phụ của vật liệu đối với các hợp chất hữu cơ khó

phân hủy. Vì vậy, các hợp chất DDT được tách riêng rẽ từng đồng phân của mỗi chất bao gồm có 05 chất sau:

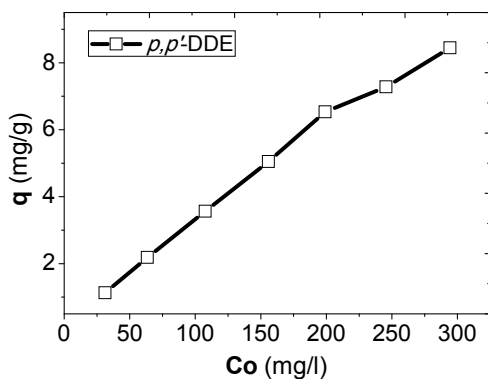
1. *p,p'*-DDE

4. *o,p'*-DDT

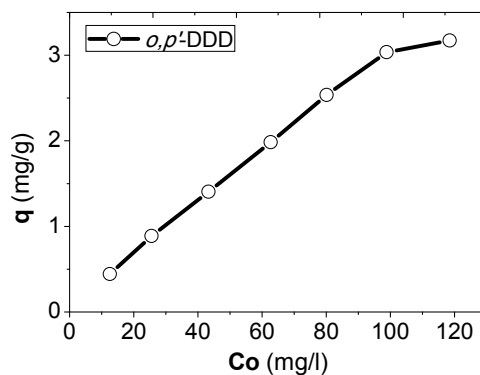
2. *o,p'*-DDD

5. *p,p'*-DDT

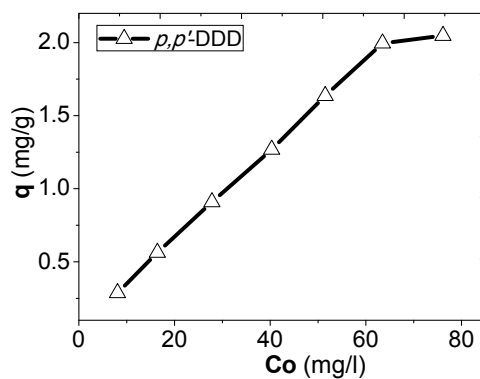
3. *p,p'*-DDD



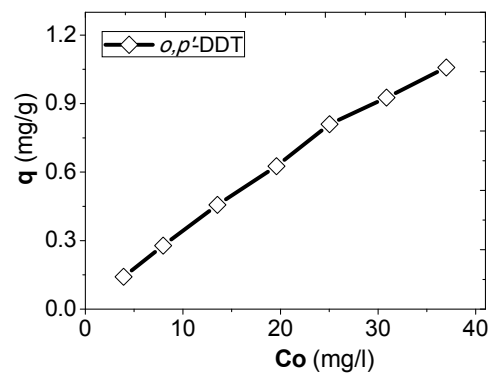
Hình 3.55. Ảnh hưởng của nồng độ chất bị hấp phụ ban đầu đến dung lượng hấp phụ *p,p'*-DDE



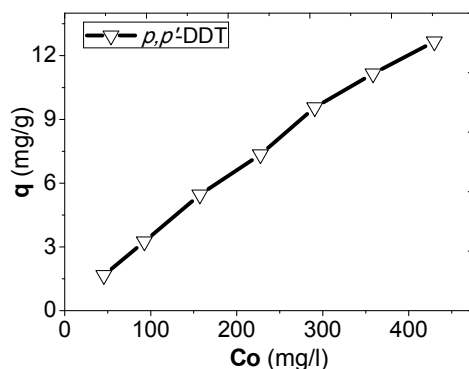
Hình 3.56. Ảnh hưởng của nồng độ chất bị hấp phụ ban đầu đến dung lượng hấp phụ *o,p'*-DDD



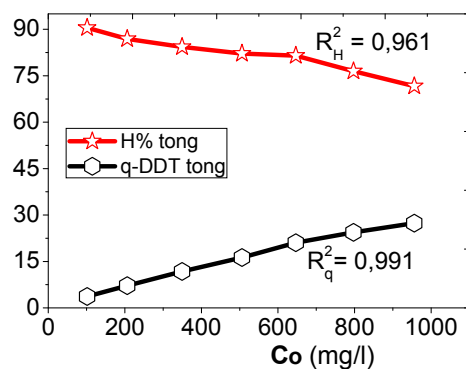
Hình 3.57. Ảnh hưởng của nồng độ chất bị hấp phụ ban đầu đến dung lượng hấp phụ *p,p'*-DDD



Hình 3.58. Ảnh hưởng của nồng độ chất bị hấp phụ ban đầu đến dung lượng hấp phụ *o,p'*-DDT



Hình 3.59. Ảnh hưởng của nồng độ chất bị hấp phụ ban đầu đến dung lượng hấp phụ p,p' -DDT



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

Điều kiện thí nghiệm: Thể tích dung dịch $V = 15 \text{ mL}$, thời gian hấp phụ $t = 1$ giờ, khối lượng của vật liệu $m = 0,5 \text{ gam}$, các nồng độ DDT tổng ban đầu là $C_{01} = 101,4 \text{ mg/L}$, $C_{02} = 206,17 \text{ mg/L}$, $C_{03} = 349,59 \text{ mg/L}$, $C_{04} = 506,1 \text{ mg/L}$, $C_{05} = 646,6 \text{ mg/L}$, $C_{06} = 797,2 \text{ mg/L}$ và $C_{07} = 955,86 \text{ mg/L}$, ở nhiệt độ phòng 25°C , áp suất 1 atm .

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

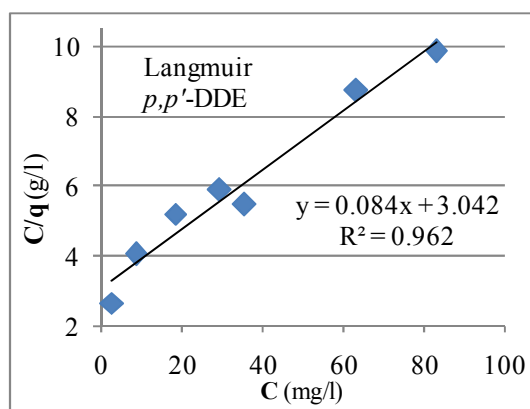
3.60) từ khoảng nồng độ ban đầu $C_{01} = 101,4 \text{ mg/L}$ (có $q = 3,7 \text{ mg/g}$ và $H\% = 90,5\%$) đến nồng độ $C_{07} = 955,86 \text{ mg/L}$ (với $q = 27,4 \text{ mg/g}$ và $H\% = 71,7\%$).

3.4. Mô hình hấp phụ đẳng nhiệt

3.4.1. Mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir

3.4.1.1. Đối với hợp chất p,p' -DDE

Từ hình 3.61 ta thấy, khả năng hấp phụ p,p' -DDE bằng vật liệu gốc PANi/ xơ dừa tuân theo mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir dạng tuyến tính có hệ số xác định khá cao $R^2 = 0,962$. Từ các dữ kiện trên, xác định được các thông số của mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir như dung lượng hấp phụ cực đại $q_{\max} = 11,9 \text{ mg/g}$ và hằng số cân bằng Langmuir $K_L = 0,0276 \text{ l/mg}$, giá trị K_L thu được nằm trong khoảng thuận lợi cho quá trình hấp phụ [101], cho thấy vật liệu hấp phụ gốc PANi/ xơ dừa là vật liệu có khả năng hấp phụ hợp chất hữu cơ khó phân hủy p,p' -DDE gây ô nhiễm trong môi trường trong dung dịch.

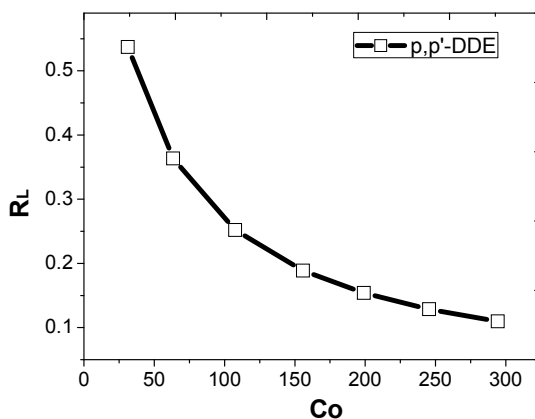


Hình 3.61. Phương trình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir của vật liệu hấp phụ gốc PANi/ xơ dừa đối với hợp chất p,p' -DDE

Từ các giá trị nồng độ chất bị hấp phụ ban đầu (C_0) của hợp chất o,p' -DDD và giá trị hằng số cân bằng Langmuir K_L , ta xác định được các giá trị tham số cân bằng R_L tương ứng cho mô hình và được thể hiện trong bảng 3.9.

Bảng 3.9. Các thông số của mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir của vật liệu hấp phụ gốc PANi/ xơ dừa đối với p,p' -DDE

C_0 (mg/l)	K_L (l/mg)	R_L
31,22724	0,0276	0,537094
63,49138		0,363324
107,6601		0,251799
155,8282		0,188649
199,1275		0,153943
245,5003		0,128604
294,3675		0,109595



Hình 3.62. Mối quan hệ giữa R_L với nồng độ của p,p' -DDE ban đầu

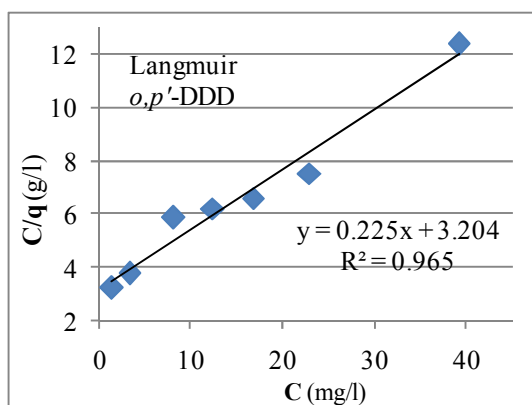
Từ kết quả trong bảng 3.7, xây dựng được đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc giữa R_L và C_0 của hợp chất p,p' -DDE, được thể hiện trên hình 3.62. Ta thấy, tham số cân bằng R_L có sự phụ thuộc nhất định vào nồng độ chất bị hấp phụ ban đầu C_0 , khi C_0 càng tăng thì R_L càng tiến dần về 0, tức là khi nồng độ ban đầu chất bị hấp phụ tăng thì mô hình càng có xu thế tiến dần đến mô hình không thuận lợi [2]. Kết quả này cho thấy mô hình hoàn toàn phù hợp với kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của nồng độ ban đầu chất bị hấp phụ (mục 3.3.5), khi

nồng độ ban đầu của chất bị hấp tăng thì dung lượng hấp phụ tại thời điểm cân bằng có xu hướng giảm dần.

3.4.1.2. Đối với hợp chất *o,p'*-DDD

Từ hình 3.63 ta thấy, hợp chất *o,p'*-DDD cũng được hấp phụ bằng vật liệu gốc PANi/ xơ dừa tuân theo mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir với các thông số đặc trưng đã tính toán được phù hợp với mô hình như dung lượng hấp phụ cực đại $q_{\max} = 4,45 \text{ mg/g}$ và $K_L = 0,07 \text{ l/mg}$.

Từ các kết quả đó, làm các tính toán giống như với hợp chất *p,p'*-DDE (mục 3.4.1.1), đối với hợp chất *o,p'*-DDD ta cũng có kết quả về mối quan hệ giữa C_0 và K_L được thể hiện trong bảng 3.8 và hình 3.64.

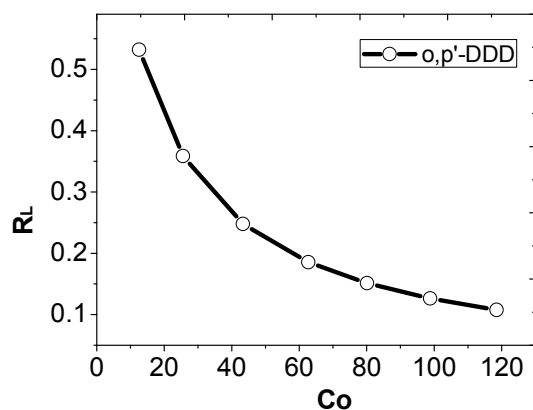


Hình 3.63. Phương trình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir của vật liệu hấp phụ gốc PANi/ xơ dừa đối với *o,p'*-DDD

Từ bảng 3.10 và hình 3.64 ta thấy, đối với hợp chất hữu cơ khó phân hủy *o,p'*-DDD cũng tuân theo mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir, thể hiện bằng các giá trị thông số phù hợp với mô hình như $C_0 = 12,57 \div 118,5 \text{ mg/L}$, $q_{\max} = 4,45 \text{ mg/g}$, $K_L = 0,07 \text{ l/mg}$ và $R_L = 0,532 \div 0,108$ giảm tương ứng với các giá trị của C_0 .

Bảng 3.10. Các thông số của mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir của vật liệu hấp phụ gốc PANi/ xơ dừa đối với o,p'-DDD

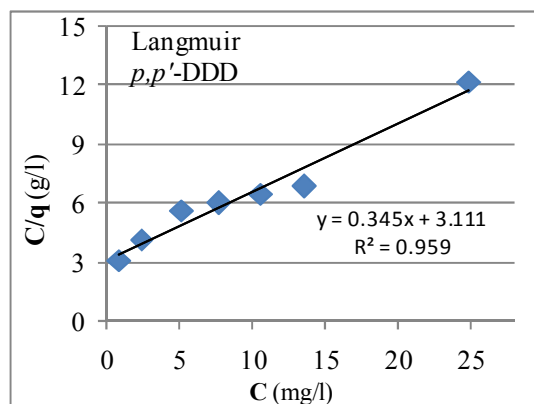
C_0 (mg/l)	K_L (l/mg)	R_L
12,5709	0,07	0,531925
25,55921		0,358533
43,33985		0,247906
62,73052		0,18549
80,16117		0,151257
98,82908		0,126294
118,5012		0,107584



Hình 3.64. Mối quan hệ giữa R_L với nồng độ của o,p'-DDD ban đầu

3.4.1.3. Đối với hợp chất p,p'-DDD

Từ hình 3.65 ta thấy, hợp chất p,p'-DDD cũng được hấp phụ bằng vật liệu gốc PANi/ xơ dừa tuân theo mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir với các thông số tính toán được phù hợp với mô hình như dung lượng hấp phụ cực đại $q_{\max} = 2,9$ mg/g và $K_L = 0,110$ l/mg.

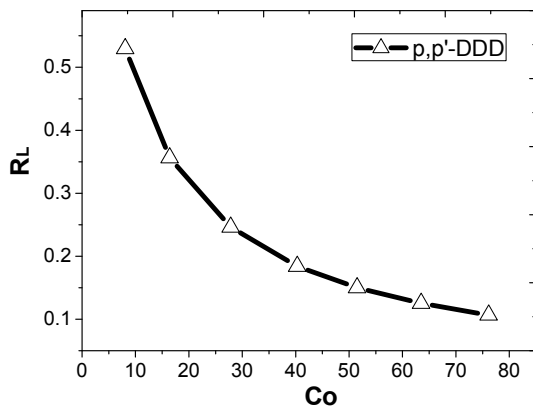


Hình 3.65. Phương trình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir của vật liệu hấp phụ gốc PANi/ xơ dừa đối với p,p' -DDD

Bảng 3.11. Các thông số của mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir của vật liệu hấp phụ gốc PANi/ xơ dừa đối với hợp chất p,p' -DDD

C_0 (mg/l)	K_L (l/mg)	R_L
8,07567	0,110	0,52957
16,4195		0,356361
27,84195		0,246147
40,29871		0,184065
51,49634		0,150047
63,48879		0,125254
76,12634		0,106679

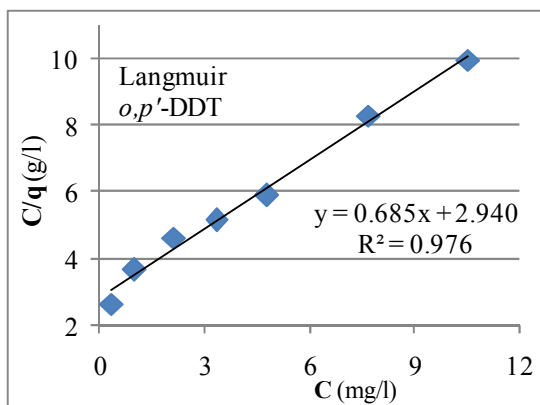
Từ các kết quả đó, làm các tính toán giống như với các hợp chất p,p' -DDE và o,p' -DDD ở trên (các mục 3.4.1.1 và 3.4.1.2), đối với hợp chất p,p' -DDD ta cũng có kết quả về mối quan hệ giữa C_0 và K_L được thể hiện trong bảng 3.11 và hình 3.66.



Hình 3.66. Mối quan hệ giữa R_L với nồng độ của p,p' -DDD ban đầu

Trong bảng 3.9 và hình 3.66 ta thấy, đối với hợp chất p,p' -DDD cũng tuân theo mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir, thể hiện bằng các giá trị thông số phù hợp với mô hình như $C_0 = 8,08 \div 76,13$ mg/L, $q_{\max} = 2,9$ mg/g, $K_L = 0,110$ l/mg và $R_L = 0,529 \div 0,1067$ giảm tương ứng với các giá trị của C_0 .

3.4.1.4. Đối với hợp chất o,p' -DDT

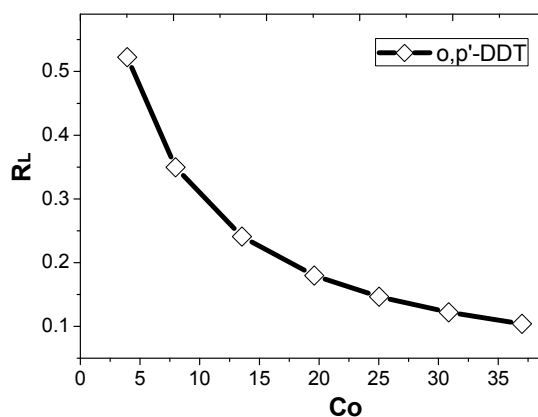


Hình 3.67. Phương trình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir của vật liệu hấp phụ gốc PANi/ xơ dừa đối với o,p' -DDT

Từ hình 3.67 ta thấy, hợp chất o,p' -DDT cũng được hấp phụ bằng vật liệu gốc PANi/ xơ dừa tuân theo mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir với các thông số tính toán được phù hợp với mô hình như dung lượng hấp phụ cực đại $q_{\max} = 1,46$ mg/g và $K_L = 0,233$ l/mg.

Bảng 3.12. Các thông số của mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir của vật liệu hấp phụ gốc PANi/ xơ dừa đối với *o,p'*-DDT

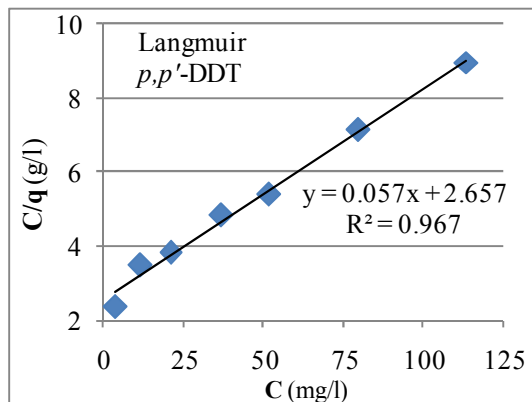
C_0 (mg/l)	K_L (l/mg)	R_L
3,92472	0,233	0,522341
7,97975		0,349738
13,53098		0,240806
19,58488		0,17975
25,02684		0,146386
30,85509		0,122112
36,99684		0,103947



Hình 3.68. Mối quan hệ giữa R_L với nồng độ của *o,p'*-DDT ban đầu

Từ bảng 3.12 và hình 3.68 ta thấy, đối với hợp chất *o,p'*-DDT cũng tuân theo mô hình đẳng nhiệt Langmuir, thể hiện bằng các giá trị thông số đặc trưng phù hợp với mô hình như $C_0 = 3,9 \div 37$ mg/L, $q_{\max} = 1,46$ mg/g, $K_L = 0,233$ l/mg và $R_L = 0,522 \div 0,1039$ giảm tương ứng với các giá trị của C_0 .

3.4.1.5. Đối với hợp chất p,p' -DDT

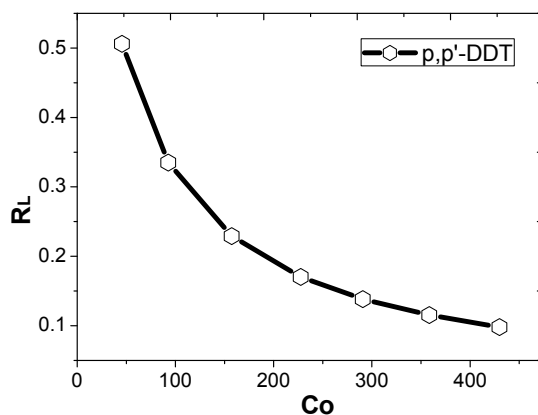


Hình 3.69. Phương trình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir của vật liệu hấp phụ gốc PANi/ xơ dừa đối với p,p' -DDT

Từ hình 3.69 ta thấy, hợp chất p,p' -DDT cũng được hấp phụ bằng vật liệu gốc PANi/ xơ dừa tuân theo mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir với các thông số tính toán được phù hợp với mô hình như dung lượng hấp phụ cực đại $q_{\max} = 17,54$ mg/g và $K_L = 0,0214$ l/mg. Từ kết quả đó, tính toán cho hợp chất p,p' -DDT ta cũng có kết quả về mối quan hệ giữa C_0 và K_L được thể hiện trong bảng 3.13 và hình 3.70.

Bảng 3.13. Các thông số của mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir của vật liệu hấp phụ gốc PANi/ xơ dừa đối với p,p' -DDT

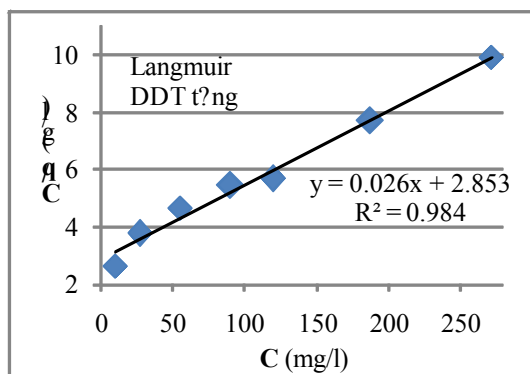
C_0 (mg/l)	K_L (l/mg)	R_L
45,60147	0,0214	0,506106
92,71715		0,335104
157,2172		0,229124
227,5577		0,170365
290,7881		0,138449
358,5067		0,115313
429,8681		0,098047



Hình 3.70. Mối quan hệ giữa R_L với nồng độ của p,p' -DDT ban đầu

Từ bảng 3.13 và hình 3.70 ta thấy, đối với hợp chất hữu cơ khó phân hủy o,p' -DDT cũng tuân theo mô hình đẳng nhiệt Langmuir, thể hiện bằng các giá trị thông số phù hợp với mô hình như $C_0 = 45,6 \div 429,9$ mg/L, $q_{\max} = 17,54$ mg/g, $K_L = 0,0214$ l/mg và $R_L = 0,506 \div 0,098$ giảm tương ứng với các giá trị của C_0 .

3.4.1.6. Đối với các hợp chất DDT tổng



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

Đối với khả năng hấp phụ của các hợp chất hữu cơ khó phân hủy POP tổng bằng vật liệu gốc PANi/ xơ dừa cũng tuân theo mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir dạng tuyến tính như các hợp chất riêng rẽ đã nghiên cứu thì các hợp chất POP tổng có hệ số xác định khá cao $R^2 = 0,984$. Từ các dữ kiện của hình 3.71, xác định được các giá trị thông số của mô hình đẳng nhiệt Langmuir như

dung lượng hấp phụ cực đại $q_{\max} = 38,46 \text{ mg/g}$ và hằng số cân bằng Langmuir $K_L = 0,009 \text{ l/mg}$, giá trị K_L này nằm trong khoảng thuận lợi cho sự hấp phụ ($0 < K_L < 1$) [101]. Từ đó cho thấy vật liệu hấp phụ gốc PANi/ xơ dừa có khả năng hấp phụ các hợp chất hữu cơ khó phân hủy POP gây ô nhiễm trong môi trường trong dung dịch.

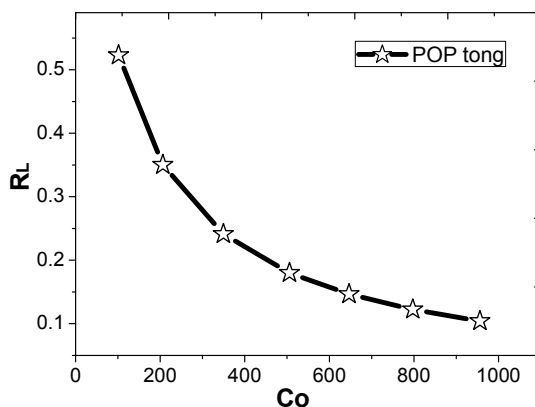
Tương tự, từ các giá trị nồng độ chất bị hấp phụ ban đầu (C_0) của các hợp chất POP tổng và giá trị hằng số cân bằng Langmuir K_L , ta xác định được các giá trị tham số cân bằng R_L tương ứng cho mô hình và được thể hiện trong bảng 3.14.

Bảng 3.14. Các thông số của mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir của vật liệu hấp PANi/ xơ dừa đối với các hợp chất DDT tổng

$C_0 \text{ (mg/l)}$	$K_L \text{ (l/mg)}$	R_L
101,40	0,009	0,52285
206,17		0,35020
349,59		0,24118
506,00		0,18005
646,60		0,14664
797,18		0,12233
955,86		0,10414

Từ bảng 3.14, vẽ đồ thị thể hiện mối quan hệ giữa nồng độ chất bị hấp phụ ban đầu (C_0) với tham số cân bằng Langmuir R_L của các hợp chất POP tổng (hình 3.72). Ta thấy, các hợp chất hữu cơ khó phân hủy DDT, DDD, DDE cũng giống như các hợp chất được phân tích đánh giá riêng rẽ, các hợp chất POP tổng tuân theo mô hình đẳng nhiệt Langmuir và được thể hiện bằng các giá trị thông số phù hợp với mô hình như $C_0 = 101,4 \div 955,86 \text{ mg/L}$, dung lượng hấp phụ cực

đại $q_{\max} = 38,46 \text{ mg/g}$, hằng số cân bằng Langmuir $K_L = 0,009 \text{ l/mg}$ và tham số cân bằng $R_L = 0,5228 \div 0,10414$ giảm tương ứng với các giá trị của C_0 .



Hình 3.72. Mối quan hệ giữa tham số R_L với nồng độ chất bị hấp phụ ban đầu (C_0) của các hợp chất POP tổng

Tổng kết lại quá trình hấp phụ các hợp chất DDT bằng vật liệu PANi/ xơ dừa đối với mô hình đẳng nhiệt Langmuir được thể hiện trong bảng 3.15.

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)
<i>p,p'</i> -DDE	$y = 0,084x + 3,042$	0,962	11,9	0,0276
<i>o,p'</i> -DDD	$y = 0,225x + 3,204$	0,965	4,45	0,07
<i>p,p'</i> -DDD	$y = 0,345x + 3,111$	0,959	2,9	0,110
<i>o,p'</i> -DDT	$y = 0,685x + 2,940$	0,976	1,46	0,233
<i>p,p'</i> -DDT	$y = 0,057x + 2,657$	0,967	17,54	0,0214
DDT 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:

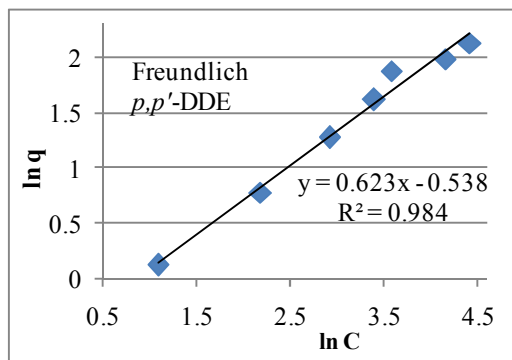
- Các hóa chất BVTV - DDT đều có khả năng bị hấp phụ tuân theo mô hình đẳng nhiệt Langmuir bằng vật liệu hấp phụ gốc PANi/ xơ dừa, quá trình

hấp phụ có sự phù hợp giữa lý thuyết và thực nghiệm đối với mô hình đẳng nhiệt Langmuir.

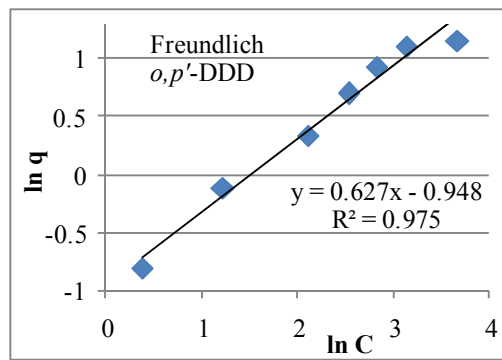
- Hệ số xác định R^2 của mô hình đối với từng hợp chất riêng rẽ và DDT tổng đều khá cao, thuộc trong khoảng từ $0,959 \div 0,984$. Trong đó, mô hình của POP tổng là sự phù hợp lớn nhất ($R^2 = 0,984$).
- Tham số cân bằng Langmuir R_L nằm trong khoảng $0 < R_L < 1$ là giá trị thuận lợi và phù hợp cho mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir [101].
- Giá trị dung lượng hấp phụ cực đại $q_{\max \text{ DDT tổng}} = 38,46 \text{ mg/g}$ 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 [11].

3.4.2. Mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Freundlich

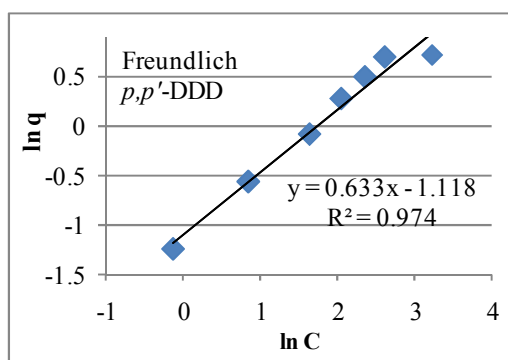
Tương tự như mô hình đẳng nhiệt Langmuir, xét quá trình hấp phụ các hợp chất của DDT, DDD, DDE bằng vật liệu polyme gốc PANi/ xơ dừa cho mô hình đẳng nhiệt Freundlich như sau:



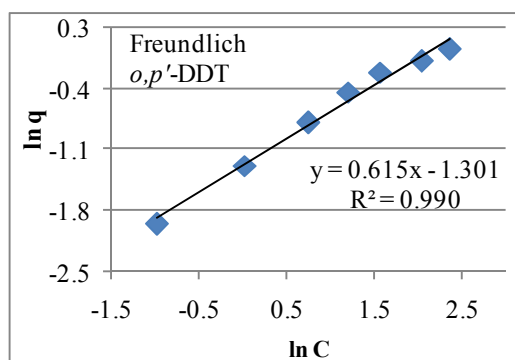
Hình 3.73. Phương trình đẳng nhiệt Freundlich của vật liệu hấp phụ gốc PANi/ xơ dừa đối với chất p,p' -DDE



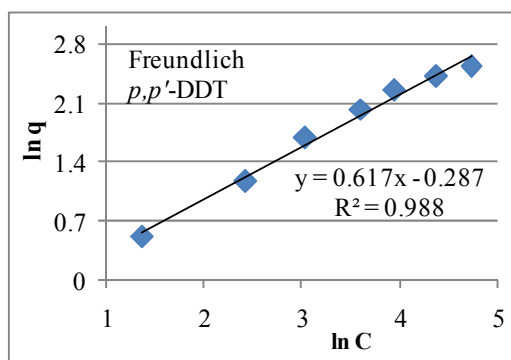
Hình 3.74. Phương trình đẳng nhiệt Freundlich của vật liệu hấp phụ gốc PANi/ xơ dừa đối với chất o,p' -DDD



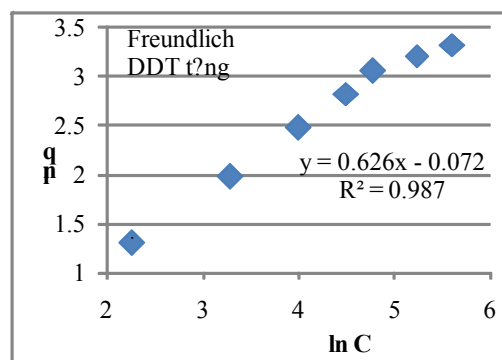
Hình 3.75. Phương trình đẳng nhiệt Freundlich của vật liệu hấp phụ gốc PANi/ xơ dừa đối với chất p,p' -DDD



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 $q_{max} = 38,46 \text{ mg/g}$ và hằng số $K_L = 0,009 \text{ l/mg}$.

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 ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{CaCl}_2$) 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 BVTN, 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 $60,3 \div 77,53\%$.
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 40 ÷ 60 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 Lân, 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 ĐHSP 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, International Edition, **55** (5): 609-613.

*** 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.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Neha V. Nerkar, Snehal R. Kargirwar, S. B. Kondawar, D. V. Burghate, P. D. Burghate, (2013), "Ultrasonicated Organic Acid Doped Polyaniline Nanotubes for Anionic Dyes Detection in Waste Water", *International Journal of Science and Research (IJSR)*. Impact Factor (2013): 4.438, tr. 195-198.
2. M. S. Mansour, M. E. Ossman, H. A. Farag (2011), "Removal of Cd (II) ion from waste water by adsorption onto polyaniline coated on sawdust", *Journal Metrics*, tr. 301-305.
3. R. Ansari, A. Pornahad, (2010), "Removal of Ce (IV) ions from aqueous solutions using sawdust coated by electroactive polymers", *Separation Science and Technology*. Vol. 45, tr. 2376-238.
4. R. Ansari, F. Raofie, (2006), "Removal of lead ion from aqueous solutions using sawdust coated by polyaniline", *E-Journal of Chemistry*. Vol. 3, No. 10, tr. 49-59.
5. Dan Du, Xiaoxue Ye, Jie Cai, Juan Liu, Aidong Zhang, (2010), "Acetylcholinesterase biosensor design based on carbon nanotube-encapsulated polypyrrole and polyaniline copolymer for amperometric detection of organophosphates", *Biosensors and Bioelectronics*. 25, tr. 2503-2508.
6. Namasivayam C., Sureshkumar M.V., (2008), "Removal of chromium (VI) from water and wastewater using surfactant modified coconut coir pith as a biosorbent", *Bioresource Technology*. Volume 99, Issue 7, tr. 2218–2225.
7. Lê Xuân Quế, Bùi Thị Thu Hà và Đặng Đình Bạch (2002), "Nghiên cứu xử lý nâng cao hiệu quả bảo vệ của màng PANi bằng phương pháp điện hoá", *Tạp chí Hoá học*. T.40 (1), tr. 49-53.
8. Nguyễn Văn Thanh (2012), "Nghiên cứu biến tính xơ dừa Tam Quan để ứng dụng làm vật liệu hấp phụ một số hợp chất hữu cơ trong nước", *Luận văn Thạc sĩ Hóa hữu cơ - Đại học Đà Nẵng*.

9. Yasemin BULUT, Zeki TEZ, (2007), "Removal of heavy metals from aqueous solution by sawdust adsorption", *Journal of Environmental Sciences*. Volume 19, Issue 2, tr. 160-166.
10. U.B. Deshannavar, G.M. Ratnamala, P.B. Kalburgi, Mohanad El-Harbawi, Ankit Agarwal, Manjunath Shet, Mahantesh Teli, Pratik Bhandare, (2014), "Optimization, kinetic and equilibrium studies of disperse yellow 22 dye removal from aqueous solutions using Malaysian teak wood sawdust as adsorbent", *Indian Chem. Eng.* Volume 58, tr. 12-28.
11. Rachdi Boussahel, Hassiba Irinislimane, Djamila Harik, Khadija Meriem Moussaoui, (2009), "Adsorption, Kinetics, and Equilibrium Studies on Removal of 4,4-DDT from Aqueous Solutions Using Low-Cost Adsorbents", *Chemical Engineering Communications*. 196 (12), tr. 1547-1558.
12. "Công ước Stockholm về các chất ô nhiễm hữu cơ khó phân hủy - POP" (2011).
13. Dự án quản lý PCB tại Việt Nam (2012), "Tài liệu tập huấn giảng viên về kỹ năng truyền thông PCB", *Hà Nội*.
14. Julie Louise Gerberding (2002), "Toxicological Profile for DDT, DDE and DDD", *Agency for Toxic Substances & Disease Registry, USA*.
15. C. C. Rimayi (2011), "Influence of matrix effect on selected organochlorine pesticide residues in water from the jukskei river catchment: Gauteng, South Africa ", *Vaal University of Technology*.
16. Bộ Tài nguyên và Môi trường (2015), "Báo cáo đánh giá 5 năm thực hiện Quyết định 1946/QĐ-TTG của Thủ tướng chính phủ".
17. Tổng cục Môi trường (2015), "Hiện trạng ô nhiễm môi trường do hóa chất BVTX tồn lưu thuộc nhóm chất hữu cơ khó phân hủy tại Việt Nam", *Hà Nội*.
18. Bộ Nông nghiệp và Phát triển nông thôn (2014), " Báo cáo Thực trạng và giải pháp quản lý thuốc bảo vệ thực vật".

19. Tổng cục Môi trường (2015), "Báo cáo kết quả điều tra, khảo sát 100-150 điểm ô nhiễm môi trường do hóa chất BVTV POP tồn lưu tại Việt Nam", *Ban Quản lý dự án POP Pesticides*.
20. Tổng cục Môi trường - Bộ Tài nguyên và Môi trường (2014), "Báo cáo kỷ yếu 10 năm thực hiện công ước Stockholm về các chất ô nhiễm hữu cơ khó phân hủy tại Việt Nam".
21. Le Thi Bich Thuy (1999), "Persistent Organic Pollutants in Vietnam", *UNEP Proceedings of the Regional Workshop on the Management of Persistent Organic Pollutants*, tr. 377-379.
22. Nguyễn Hoài Nam, Nguyễn Quang Hợp, Lê Xuân Quế, Dương Quang Huân, Trần Quang Thiện, (2014), "Báo cáo Thuyết minh dự án Xây dựng năng lực nhằm loại bỏ hóa chất BVTV - POP tồn lưu tại Việt Nam bằng một số công nghệ không đốt", *Viện Hàn lâm KH&CN Việt Nam*.
23. Tổng cục Môi trường - Bộ Tài nguyên và Môi trường, "Báo cáo kết thúc dự án "Xây dựng năng lực nhằm loại bỏ hóa chất BVTV - POP tồn lưu tại Việt Nam"", *Hà Nội tháng 12/2015*.
24. Rupa Lamsal, Margaret E. Walsh, Graham A. Gagnon, (2011), "Comparison of advanced oxidation processes for the removal of natural organic matter", *Water Research*. Volume 45, Issue 10, tr. 3263-3269.
25. Nguyễn Thị Thúy Hằng, Nguyễn Khánh Huyền và Nguyễn Văn Lâm, "Quy trình phân hủy thuốc bảo vệ thực vật tại chỗ bằng phương pháp hóa học kết hợp sinh học", *Viện nghiên cứu KHKT Bảo Hộ Lao Động*.
26. Nguyễn Thị Thúy Hằng, Nguyễn Khánh Huyền và Nguyễn Văn Lâm, "Quy trình phân hủy thuốc bảo vệ thực vật tại chỗ bằng phương pháp hóa học kết hợp sinh học", *Viện nghiên cứu KHKT Bảo Hộ Lao Động*.
27. De Veer I, Moriske HJ, Rüden H., (1994), "Photochemical decomposition of organic compounds in water after UV-irradiation: investigation of positive mutagenic effects.", *Toxicology Letters*. 72(1-3), tr. 113-119.

28. Mosier AR, Guenzi WD, Miller LL, (1969), "Photochemical decomposition of DDT by a free-radical mechanism", *Science*. 164(3883), tr. 1083-1085.
29. E.E. Kalmaz, N.M. Trieff, (1986), "Kinetics of ozone decomposition and oxidation of a model organic compound in water", *Chemosphere*. Volume 15, Issue 2, tr. 183-194.
30. Environment Australia, "Appropriate Technologies for the Treatment of Scheduled Wastes", *Review Report Number 4 - November 1997*. Available at www.environment.gov.au.
31. National Research Council (1993), "Alternative technologies for the Destruction of Chemical agents and Munitions", *Washington, D.C.: National Academy of Sciences*.
32. Các biện pháp xử lý đất bị ô nhiễm thuốc bảo vệ thực vật (2016), <http://mtvinaxanh.vn/XL-nuoc-thai/Cac-bien-phap-xu-ly-dat-bi-o-nhiem-thuoc-bao-ve-thuc-vat/31c31.html>.
33. Subba-Rao R. V., Alexander M., (1985), "Bacterial and fungal cometabolism of 1,1,1-trichloro-2,2-bis(pchlorophenyl)ethane (DDT) and its reakdown products", *Appl Environ Microbiol* 49, tr. 509-516.
34. Subba-Rao R. V., Alexander M., (1985), "Bacterial and fungal cometabolism of 1,1,1-trichloro-2,2-bis(pchlorophenyl)ethane (DDT) and its reakdown products", *Appl Environ Microbiol* 49, tr. 509-516.
35. Trần Thị Hồng, Nguyễn Thị Kim Cúc, Phạm Việt Cường, Phạm Thị Thuý Hoài, (2014), "Phân lập vi sinh vật đối kháng một số nguồn bệnh nấm thực vật và đánh giá hoạt tính của chúng in vitro và in vivo", *Tạp chí khoa học & công nghệ*. T. 52 (5), tr. 32-38.
36. Ban Quản lý dự án POP-Pesticides, "Kế hoạch thi công chi tiết Dự án "Xây dựng năng lực nhằm loại bỏ hóa chất BVTV - POP tồn lưu tại Việt Nam"", *Hà Nội, tháng 2 năm 2015*.

37. Phillips. T., Bell. G., Raymond. D., Shaw. K., Seech. A., (2001), "DARAMEND® technology for in situ bioremediation of soil containing organochlorine pesticides".
38. PATENT NOTICE: DARAMEND® is a patented technology with U.S. Patent, "Bioremediation Using DARAMEND® for Treatment of POPs in Soils and Sediments".
39. Shivam Singh, S. M. Ali Jawaaid và Shipra Deep (2014), "Haeavy metal removal from contaminated soil by soil washing - A review", *Gjesr review paper*. 1(8), tr. 11-15.
40. on Hubler and Ken Metz, "Soil Washing", *The International Information Center for Geotechnical Engineers*.
41. Yasuhiro SHIMIZU, Mitsuo MOURI, Shinichi OZAKI, Masashi TANAKA, Akihiko OHASHI, (2015), "Công nghệ xử lý đất nhiễm dioxin Shimizu", *Tạp chí Môi trường*. số 12/2015, tr. 29-32.
42. Luis Eglinton Rios (2010), "Removal of DDT from Soil using Combinations of Surfactants", *Master thesis, University of Waterloo - Canada*.
43. Griffiths, Richard A., (1995), "Soil-washing technology and practice", *Journal of Hazardous Materials*. 40 (2), tr. 175-189.
44. Terje A. Skotheim, John R. Reynolds, (1997), "Handbook of Conducting Polymers", *Second Edition*. Taylor & Francis.
45. Trương Văn Tân, "Polymer dẫn điện và những áp dụng thực tiễn", <http://www.erct.com/2-ThoVan/TruongVTan/Polymer.htm>.
46. Trương Văn Tân (2007), "Polyme cách điện và polyme dẫn điện", <http://vietsciences.free.fr/inventions/polymercachdienvapolymerdandien.htm>.
47. V. V. Walatka, M. M. Labes, J. H. Perlstein, (1973), "Polysulfurnitride, a one-dimensional chain with a metallic ground state", *Phys. Rev. Lett.* Vol. 31, tr. 1139.

48. Ciaran Smyth, Yanzhe Wu, King-Tong Lau, Rodrick Shepherd, Geoffrey Spinks, Gordon Wallace, Dermot Diamond, (2008), "Self-Maintained Colorimetric Acid/Base Sensor Using Polypyrrole Actuator", *Sensors and Actuators B: Chemical*. 129 (2), tr. 518-524.
49. Hideki Shirakawa, Edwin J. Louis, Alan G. MacDiarmid, Chwan K. Chiang, Alan J. Heeger, (1977), "Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, $(CH)_x$ ", *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* Issue 16, tr. 578-580.
50. "Chemistry 2000". http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/.
51. R. Ansari, Samaneh Alaie, Ali Mohammad-khah, (2011), "Application of polyaniline for removal of acid green 25 from aqueous solutions", *Journal of Scientific & Industrial Research*. Vol. 70, tr. 804-809.
52. Nguyễn Thị Hiệp, Lê Viết Hải và Nguyễn Thị Phương Thoa (2008), "Nghiên cứu chế tạo pin sạc kẽm - polyanilin", *Tạp chí phát triển KH&CN*. 11 (6), tr. 85-91.
53. B. N. Grgur, V. Ristic, M. M. Gvozdenovic, M.D. Maksimovic, B.Z. Jugovic, (2008), "Polyaniline as possible anode materials for the lead acid batteries", *Journal of Power Sources*. 180, tr. 635-640.
54. J.E. de Albuquerque, L.H.C. Mattosob, R.M. Fariac, J.G. Mastersd, A.G. MacDiarmidd, (2004), "Study of the interconversion of polyaniline oxidation states by optical absorption spectroscopy", *J. Synth Metal*. 146, tr. 1-10.
55. Yanzhe Wu, Gursel Alici, Geoffrey Spinks, Gordon Wallace, (2006), "Fast trilayer polypyrrole bending actuators for high speed applications", *Synthetic Metals*. Vol. 156, tr. 1017-1022.
56. Wei-Kang Lu, Snay Basak, Ronald L. Elsenbaumer, (1997), "Corrosion Inhibition of Metals by Conductive Polymers", *The Univ. Texas at Arlington - Texas. Handbook of Conducting Polymers*, tr. 881-920.
57. Dan Du, Xiaoxue Ye, Jie Cai, Juan Liu, Aidong Zhang, (2010), "Acetylcholinesterase biosensor design based on carbon nanotube-

- encapsulated polypyrrole and polyaniline copolymer for amperometric detection of organophosphates", *Biosensors and Bioelectronics*. 25, tr. 2503-2508.
58. Eliton S. Medeiros, Rinaldo Gregório, Jr., Rodrigo A. Martinez, Luiz H. C. Mattoso, (2009), "A taste sensor array based on polyaniline nanofibers for orange juice quality assessment", *Sensor Lett.* 7, tr. 24-30.
 59. Dương Quang Huân, Trần Huy Tiến và Lê Xuân Quế (2009), "Tổng hợp điện cực màng polyme dẫn polyanilin nhạy với oxi hóa khử $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ ", *Tạp chí Hóa học*. T. 47 (4A), tr. 96-100.
 60. M.Wan, J.Yang, (1995), "Mechanism of proton doping in polyaniline", *Journal of Applied polymer Science*. Vol. 55, tr. 399-405.
 61. Mu Shaolin, Chen Chuanxiang, Shi Yujun (2001), "Green sythesis of polyaniline", *Chemical Journal on Internet*. Vol. 3, No. 6, tr. 35-50.
 62. Dương Quang Huân (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.
 63. Hoàng Thị Ngọc Quyên, Lê Xuân Quế và Đặng Đình Bạch (2004), "Nghiên cứu polyme hoá anilin bằng phân cực điện hoá", *Tạp chí Hoá học*. T.42 (1), tr. 52-56.
 64. J.L. Brédas, D. Boudreaux, R. Chance, R. Silbey, (1985), "Theoretical Investigations of a New Class of Soliton Supporting Conjugated Polymers: Polyarenemethides", *Mol. Cryst.-Liq. Cryst.* 118, tr. 323.
 65. Đình Văn Dũng, Lê Xuân Quế, (2007), "Phương pháp xác định điện thế polyme hoá ANi trong hệ điện hoá SS/PANi/H₂SO₄", *Tạp chí khoa học và Công nghệ*. T.45, tr. 368-374.
 66. Đình Văn Dũng, Bùi Thị Thoa, Nguyễn Quang Hùng, Hứa Thị Ngọc Thoan, Lê Xuân Quế, (2007), "Xác định điện thế oxi hoá anilin trên thép không gỉ trong axit sunfuric tạo màng PANi chống ăn mòn kim loại", *Tuyển tập các công trình khoa học Hội nghị toàn quốc lần thứ 2 "Ăn mòn và bảo vệ kim loại với hội nhập kinh tế"-Đà Nẵng*, tr. 228-233.

67. Dương Quang Huân, Lê Xuân Quế, Hoàng Văn Hoan, Ngô Thị Dung, Nguyễn Huy Anh, Mai Thanh Nga, Trần Văn An, (2011), "Nghiên cứu động học quá trình polyme hoá điện hoá anilin trong H₂SO₄ có mặt FeSO₄", *Tạp chí Hoá học*. T. 49 (6), tr. 743-747.
68. J. Stejskal (2002), "Polyaniline. Preparation of conducting polyme", *Pure & Applied Chemistry*. Vol. 74, tr. 857-867.
69. Nguyen Duc Nghia, C. Y. Kim, J. I. Lee, (1998), "Synthesis and characterization of polyaniline by chemical oxidative polymeization", *J. Chemistry*. Vol. 36 (2), tr. 87-90.
70. Phan Thế Anh và Nguyễn Đình Lâm (2011), "Tổng hợp polyaniline theo phương pháp trùng hợp nhũ tương đảo", *Tạp chí khoa học và công nghệ, Đại học Đà Nẵng*. 3(44), tr. 12-19.
71. Seong Gi Kim, Jae Yun Lim, Jun Hee Sung, Hyoung Jin Choi, Yongsok Seo, (2007), "Emulsion polymerized polyaniline synthesized with dodecylbenzene-sulfonic acid and its electrorheological characteristics: Temperature effect", *Polymer*. Vol. 48 (22), tr. 6622-6631.
72. Phạm Đình Đạo, Trần Kim Oanh và Lê Xuân Quế (2000), "Kết tủa điện hoá PANi trong axit sunphuric", *Tạp chí khoa học công nghệ*. Tập 38-3B, tr. 87-91.
73. Lê Xuân Quế, Bùi Thị Thu Hà và Đặng Đình Bạch (2002), "Nghiên cứu xử lý nâng cao hiệu quả bảo vệ của màng PANi bằng phương pháp điện hoá", *Tạp chí Hoá học*. T.40 (1), tr. 49-53.
74. B. A. Bolto, D. E. Weiss, D. Willis (1965), "Electronic conduction in polymes: V. Aromatic semiconducting polymes", *Australian Journal of Chemistry*. Vol. 18, tr. 487-491.
75. Weidlich C., Mangold K.M., Juttner K. (2001), "Conducting polymers as ion-exchanger for water purification", *Electrochem. Acta*. Vol. 47, tr. 741-745.

76. W.M.Sayed, T.A. Salem, (2000), "Preparation of polyaniline and studying its electrical conductivity", *Journal of Applied Polyme Science*. Vol. 77, tr. 1658-1665.
77. P. J. Kinlen, Y. Ding, D.C. Silverman, (2002), "Corrosion protection of mild steel using sulfonic and phosphonic acid - doped polyaniline", *Corrosion Online*. Vol. 58, tr. 490-497.
78. Đặng Đình Bạch, Phạm Việt Hùng, Nguyễn Thị Hải Vân (2007), "Tổng hợp và nghiên cứu nanocomposit polipyrrol/TiO₂ bằng phương pháp hóa học", *Tạp chí khoa học ĐHSP Hà Nội*. số 1, tr. 35-38.
79. Bhadra S., Singha N. K., Khastgir D. (2006), "Polyaniline by new miniemulsion polymerization and the effect of reducing agent on conductivity", *Synth Met*. Vol. 156, tr. 1148-1154.
80. J. Stejskal, M. Trchova, J. Kovarova, L. Brozova, J. Prokes (2009), "The reduction of silver nitrate with various polyaniline salts to polyaniline-silver composites", *Reactive & Functional Polymers*. Vol. 69, tr. 86-90.
81. Phan Thi Binh (2006), "Characterization of polyaniline powder synthesized by serrated potential pulse", *Journal Chemistry*. Vol. 44 (4), tr. 520-523.
82. S. Sathiyarayanan, S. Syed Azim, G. Venkatachari, (2007), "Preparation of polyaniline-Fe₂O₃ composite and its anticorrosion performance", *Synthetic Metals*. 157, tr. 751-757.
83. Yongli Li, Chunxia Zhu, Jinqing Kan, (2015), "Preparation and Characteristics of γ -Fe₂O₃/Polyaniline-Curcumin Composites", *Metals* 2015. 5, tr. 2401-2412.
84. Gao-Ren Li, Xue-Feng Lu, Xiao-Yan Chen, Wen Zhou, Ye-Xiang Tong, (2015), " α -Fe₂O₃/PANI Core-Shell Nanowire Arrays as Negative Electrodes for Asymmetric Supercapacitors", *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 7 (27), tr. 14843-14850.
85. Karuppannan Mohanraju, Louis Cindrella (2015), "Electrocatalytic activity of Mn/Cu doped Fe₂O₃-PANI-rGO composites for fuel cell applications", *RSC Advances*. 49 (5), tr. 39455-39463

86. Sadia Ameen, M. Shaheer Akhtar, Hyung ShikShin, (2012), "Hydrazine chemical sensing by modified electrode based on in situ electrochemically synthesized polyaniline/graphene composite thin film", *Sensors and Actuators B: Chemical*. 173, tr. 177-183.
87. Mai Thanh Nga, Mai Tuyên, Lê Xuân Quế (2014), "Nghiên cứu tương tác PANi/EGCG trong quá trình polyme hóa điện hóa, Phần 3:Tương tác EGCG/PANi", *Tạp chí Hóa học*. 52(1), tr. 1-5.
88. Trần Văn An, Lê Xuân Quế, Uông Văn Vỹ (2015), "Tác động tỉ lệ monome (ANi/o-Tol) đến một số tính chất của nanocompozit copolyme (ANi/o-Tol)/Fe₂O₃ nano", *Tạp chí Hoá học*. 53 (3), tr. 265-272.
89. 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*.
90. Trương Minh Tú (2013), "Một số tính chất và thành phần hóa học của mụn xơ dừa", *Trung tâm Ứng dụng Tiến bộ KH&CN - Sở KH&CN tỉnh Bến Tre*.
91. Eakkachai Khngkasem, Nuthakarn Khlongkarnpanich, Watchara Weangkaeww, Kitirote Wantala, (2010), "Effect on adsorption of Cd(II) ions by modified coir pith as agricultural waste", *Journal of Metals, Materials and Minerals*. Vol.20, No.3, tr. 73-76.
92. Lê Thanh Hưng, Phạm Thành Quân, Lê Minh Tâm, Nguyễn Xuân Thom (2008), "Nghiên cứu khả năng hấp phụ và trao đổi ion của xơ dừa và vỏ trấu biến tính", *Tạp chí Phát triển KH&CN - ĐHQG TP.HCM*, Tập 11, Số 8, tr. 5-12.
93. Vũ Anh Tuấn (2011), "Nghiên cứu tạo dầu sinh học từ phế thải nông nghiệp (rơm rạ) bằng phương pháp nhiệt phân", *Báo cáo đề tài hợp tác quốc tế Việt Nam- Belarus, Viện Hóa học*.
94. Hồ Sĩ Tráng (2006), "Cơ sở hóa học gỗ và xenluloza", *NXB Khoa Học và Kỹ Thuật - Hà Nội*.
95. Bin Yua, Y Zhang, Alka Shukla, Shyam S Shukla, Kenneth L Dorris, (2000), "The removal of heavy metal from aqueous solutions by sawdust

- adsorption - removal of copper", *Journal of Hazardous Materials*. Volume 80, Issues 1-3, tr. 33-42.
96. G. M. Ratnamala, U. B. Deshannavar, Sunil Munyal, Kushal Tashildar, Suraj Patil, Amar Shinde, (2016), "Adsorption of Reactive Blue Dye from Aqueous Solutions Using Sawdust as Adsorbent: Optimization, Kinetic, and Equilibrium Studies", *Arabian Journal for Science and Engineering*(Volume 41, Issue 2), tr. 333-344.
 97. Farah Kanwal, Rabia Rehman, Tariq Mahmud, Jamil Anwar, Rabia Ilyas, (2012), " Isothermal and thermodynamical modeling of chromium (III) adsorption composites of polyaniline with rice husk and sawdust", *J.Chil.Chem.Soc.* 57(1), tr. 1058-1063.
 98. Nguyễn Hữu Phú (2006), "Hóa lý và hóa keo", *NXB Khoa Học và Kỹ Thuật - Hà Nội*.
 99. Trần Văn Nhân, Nguyễn Thạc Sửu, Nguyễn Văn Tuế, (2006), "Giáo trình Hóa lý", *NXB Giáo Dục*.
 100. Yuh-Shan Ho, Augustine E. Ofomaja (2006), "Pseudo-second-order model for lead ion sorption from aqueous solutions onto palm kernel fiber", *Journal of Hazardous Materials*. 129, (1–3), tr. 137-142.
 101. Y.S. Ho, C.C. Wang, (2004), "Pseudo-isotherms for the sorption of cadmium ion onto tree fern", *Process Biochemistry*. 39, tr. 759-763.
 102. Ali Kara, Emel Demirbel, (2012), "Kinetic, Isotherm and Thermodynamic Analysis on Adsorption of Cr (VI) Ions from Aqueous Solutions by Synthesis and Characterization of Magnetic-Poly (divinylbenzene-vinylimidazole) Microbeads", *Water Air Soil Pollut.* Vol. 223, tr. 2387-2403.
 103. K. B. Hardiljeet et al (2010), "Kinetics and thermodynamics of cadmium removal by adsorption onto nano Zerovalent iron particles", *Journal of Hazardous Materials*. 186, tr. 458 - 465.

104. Mohammad Soleimani Lashkenari, Behzad Davodi, Hossein Eisazadeh, (2011), "Removal of arsenic from aqueous solution using polyaniline/rice husk nanocomposite", *Korean J. Chem. Eng.* Vol. 28(7), tr. 1532-1538.
105. Y.S. Ho, G. McKay, (1998), "A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents", *Process Saf. Environ. Protect.* 76B, tr. 332-340.
106. Y.S. Ho, G. McKay, (1998), "Sorption of dye from aqueous solution by peat", *Chem. Eng. J.* 70, tr. 115-124.
107. Fredrick Okumu, Mangaka Matoetoe, Olalekan Fatoki, (2013), "A novel polyaniline titanium oxide sawdust composite adsorbent for polychlorinated biphenyls", *Science Journal of Chemistry.* 1 (3), tr. 29-37.
108. R. Karthik, R. Muthezhilan, A. Jaffar Hussain, K. Ramalingam, V. Rekha, (2015), "Effective removal of Methylene Blue dye from water using three different low-cost adsorbents", *Desalination and Water Treatment*, tr. 1-6.
109. Quyết định số 1946/QĐ-TTg của Thủ tướng Chính phủ về, "Quyết định phê duyệt Kế hoạch xử lý, phòng ngừa ô nhiễm môi trường do hóa chất bảo vệ thực vật tồn lưu trên phạm vi cả nước" ngày 21/10/2010".
110. Bộ Khoa học và Công Nghệ (2005), "TCVN 7538-2:2005 - Chất lượng đất - Lấy mẫu - Phần 2: Hướng dẫn kỹ thuật lấy mẫu đất".
111. Bộ Khoa học Công nghệ và Môi trường (1995), "TCVN 5297:1995 - Chất lượng đất - Lấy mẫu - Yêu cầu chung".
112. D. N. Jadhav & A. K. Vanjara (2004), "Removal of phenol from wastewater using sawdust, polymerized sawdust and sawdust carbon", *Indian Journal of Chemical Technology.* Vol. 11, tr. 35-41.
113. Phạm Luận (2014), *Phương pháp phân tích sắc ký và chiết tách*, NXB Bách khoa Hà Nội.
114. Nguyễn Thượng Dong (chủ biên) (2006), "Nghiên cứu thuốc từ thảo dược", *NXB Khoa Học và Kỹ Thuật*.
115. Nguyễn Đình Triệu (2006), "Các phương pháp vật lý ứng dụng trong hóa học", *NXB Đại học Quốc gia - Hà Nội*.

116. Phạm Luận (2006), "Phương pháp phân tích phổ nguyên tử", *NXB Đại học Quốc gia Hà Nội*.
117. R. F. Egerton (2016), "Physical principles of electron microscopy: an introduction to TEM, SEM, and AEM", *Second Edition*. Springer.
118. Albert Juhasz, Euan Smith, Julie Smith, Ravi Naidu (2003), "Development of Two-Phase Cosolvent Washing-Fungal Biosorption Process for the Remediation of DDT-Contaminated Soil", *Water, Air, and Soil Pollution*. 146, tr. 111-126.
119. Mao YE, Xing-Lun YANG, Ming-Ming SUN, Yong-Rong BIAN, Fang WANG, Cheng-Gang GU, Hai-Jiang WEI, Yang SONG, Lei WANG, Xin JIN, Xin JIANG (2013), "Use of Organic Solvents to Extract Organochlorine Pesticides (OCPs) from Aged Contaminated Soils", *Pedosphere*. 23(1), tr. 10-19.

PHỤ LỤC



Ảnh vệ tinh của khu vực Hòn Trơ, chụp năm 2014



Định vị và khoanh vùng đất bị ô nhiễm nặng



Khảo sát và thăm dò thực tế trước khi lấy mẫu đất



Lấy mẫu đất nền cùng với chuyên gia và nhóm nghiên cứu



Lấy mẫu đất nền cùng với chuyên gia nước ngoài và nhóm nghiên cứu



Chuyên gia nước ngoài lấy mẫu đất nền



Lấy mẫu đất để so sánh (tại cửa ra cống của mương thoát nước)



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