GIỚI THIỆU LUẬN ÁN

1. Tính cấp thiết của luận án

Hiện nay giải pháp sử dụng polyme dẫn PANi, sử dụng riêng rẽ phụ phẩm nông nghiệp bã chè, café, bột thực vật, thực vật hay kết hợp PANi với một số loại phụ phẩm nông nghiệp, thực vật và bột thực vật nêu trên để định hướng xử lý môi trường đang được triển khai thực hiện khá mạnh mẽ. Một số nhóm khác định hướng nghiên cứu sử dụng PANi hoặc vật liệu gốc PANi kết hợp phụ phẩm nông nghiệp như mùn cưa, vỏ lạc, vỏ đỗ để xử lý kim loại trong nước thải.

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

2. Mục tiêu của luận án

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

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

3. Nội dung nghiên cứu

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

- Tổng hợp các vật liệu gốc PANi kết hợp chế phẩm bã chè, cành lá cây sim đã được xử lý bằng cách chiết nước, chiết cồn, nghiền mịn, biến tính hoạt hóa bằng dung dịch KOH/H₃PO₄. - Nghiên cứu và khảo sát một số đặc trưng cấu trúc của vật liệu tổng hợp được bằng các phương pháp phổ hồng ngoại (IR), hình thái học SEM/TEM, diện tích bề mặt riêng (BET).

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

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

4. Những đóng góp mới của luận án

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

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

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

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

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

5. Bố cục của luận án

Nội dung chính của luận án gồm 136 trang được chia thành các phần: Mở đầu: 2 trang; Chương 1. Tổng quan: 40 trang; Chương 2. Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu: 22 trang; Chương 3. Kết quả và thảo luận: 56 trang; Kết luận: 2 trang; Những điểm mới của luận án: 1 trang; Các công trình đã công bố liên quan đến luận án: 1 trang; Tài liệu tham khảo: 12 trang. Luận án gồm có 23 bảng, 85 hình vẽ và 114 tài liệu tham khảo.

NỘI DUNG CỦA LUẬN ÁN

CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN

Tổng quan được nghiên cứu trong 114 tài liệu tham khảo.

1.1. Tổng quan về Polyanilin (PANi)

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

1.3. Tổng quan đối tượng kim loại nghiên cứu.

CHƯƠNG 2. THỰC NGHIỆM VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Đối tượng nghiên cứu

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

- Các anion và cation kim loại: As(V), Cu(II), Pb(II), Cr(VI).

- Các chế phẩm thực vật: bã chè (C1÷C6) và cành lá cây sim (S1÷S8).

- Các vật liệu gốc PANi kết hợp chế phẩm bã chè và cành lá cây sim: các vật liệu được tổng hợp từ Ani kết hợp chế phẩm thực vật bằng phương pháp hóa học trong môi trường axit H₂SO₄ 1M. Các mẫu vật liệu được ký hiệu như trong bảng 2.1 dưới đây.

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

STT	Tên vật liệu	Ký hiệu		
I. Mẫu vật liệu gốc PANi kết hợp chế phẩm bã chè				
1	PANi kết hợp với bã chè	PANi-C1		
2	PANi kết hợp với bã chè hóa bằng KOH	PANi-C2		

3	PANi kết hợp với bã chè hoạt hóa bằng H ₃ PO ₄	PANi-C3				
4	PANi kết hợp với bã chè mịn	PANi-C4				
5	PANi kết hợp với bã chè mịn hoạt hóa bằng KOH	PANi-C5				
6	PANi kết hợp với bã chè mịn hoạt hóa bằng H ₃ PO ₄	PANi-C6				
II. Mẫ	II. Mẫu vật liệu gốc PANi kết hợp chế phẩm cành lá cây sim					
7	PANi kết hợp với dịch chiết nước cây sim	PANi-S1				
8	PANi kết hợp với dịch chiết cồn cây sim	PANi-S2				
9	PANi kết hợp với bã cây sim	PANi-S3				
10	PANi kết hợp với bã cây sim hoạt hóa bằng KOH	PANi-S4				
11	PANi kết hợp với bã cây sim hoạt hóa bằng H ₃ PO ₄	PANi-S5				
12	PANi kết hợp với bột cây sim	PANi-S6				
13	PANi kết hợp với bột cây sim hoạt hóa bằng KOH	PANi-S7				
14	PANi kết hợp với bột cây sim hoạt hóa bằng H_3PO_4	PANi-S8				

2.2. Hóa chất và dụng cụ, thiết bị

2.3. Thực nghiệm

- 2.3.1. Tổng hợp vật liệu gốc PANi kết hợp chế phẩm thực vật
- 2.3.1.1. Ngâm chiết, hoạt hóa chế phẩm thực vật

a) Hoạt hóa chế phẩm bã chè



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

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



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

♣Hoạt hóa chế phẩm cành lá cây sim:

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

2.3.1.2. Tổng hợp polyme dẫn điện polyanilin

Polyanilin được tổng hợp bằng phương pháp hóa học trong môi trường H₂SO₄ 1M như sau:

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

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

Tổng hợp vật liệu PANi kết hợp chế phẩm thực vật gồm các bước:

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

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

Quá trình thực hiện sẽ bao gồm các nghiên cứu dưới đây:

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

- Khảo sát ảnh hưởng một số điều kiện thí nghiệm như nồng độ ban đầu C₀ dao động trong khoảng từ 100 mg/l \div 2000 mg/l, môi trường pH trong khoảng từ 1,5 \div 7, khối lượng vật liệu hấp phụ m= 0,5 g \div 5 g đối với các vật liệu và kim loại lựa chọn.

- Nghiên cứu các mô hình đẳng nhiệt hấp phụ của cácvật liệu điển hình.

2.4. Các phương pháp nghiên cứu

2.4.1. Phương pháp hấp phụ

2.4.2. Phương pháp phổ hồng ngoại (IR)

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

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

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

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

CHƯƠNG 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Tổng hợp vật liệu gốc polyanilin (PANi)

3.1.1. Hiệu suất chuyển hóa anilin

Hiệu suất chuyển hóa anilin của các mẫu vật liệu là tương tự nhau và dao động trong khoảng 75 ÷ 83%. Hiệu suất chuyển hóa là khá cao cho thấy việc lựa chọn quy trình và điều kiện tổng hợp vật liệu polyanilin kết hợp chế phẩm thực vật là phù hợp.

3.1.2. Đặc trưng cấu trúc vật liệu

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

a) Phổ hồng ngoại của PANi

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

Trong phổ đồ của mẫu PANi, ta thấy xuất hiện tín hiệu của các nhóm chức trong PANi đã tổng hợp được như vòng benzoit tại 1572 cm⁻¹ và đặc trưng cho vòng quinoit dạng điamin tại dao động 1487 cm⁻¹, các dao động hóa trị của c-H amin bậc 2 tại 3385 cm⁻¹, các dao động hóa trị của C-H vòng benzen tại 2927 cm⁻¹, dao động của nguyên tử nito liên kết đôi với vòng quinoit (N=quinoit=N) tại 1298 cm⁻¹, liên kết giữa nguyên tử cacbon trong vòng thơm với nguyên tử nitơ dạng điamin tại 1246 cm⁻¹ và dao động hóa trị của nhóm C-N⁺ tại 1105 cm⁻¹.

b) Phổ hồng ngoại của chế phẩm bã chè

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

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

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

Kết quả phân tích phổ hồng ngoại cho thấy vật liệu PANi-C5 đã thể hiện được các nhóm chức đặc trưng cho cả PANi và bã chè mịn hoạt hóa KOH, vật liệu PANi-C6 cũng xuất hiện các pic đặc trưng thể hiện cho các nhóm chức có trong cả 2 vật liệu PANi và bã chè mịn được hoạt hóa bằng H₃PO₄ khi kết hợp với nhau. Trên phổ có sự suy giảm và biến đổi so với các pic ban đầu của PANi hoặc các mẫu bã chè mịn hoạt hóa được lý giải là do sự tương tác và che lấp lẫn nhau của một số nhóm chức nhưng có thể kết luận đã tổng hợp thành công vật liệu gốc PANi kết hợp với bã chè mịn hoạt hóa bằng KOH/H₃PO₄. Trên cơ sở phổ hồng ngoại của vật liệu kết hợp PANi-C5, có thể thấy pic đặc trưng cho nhóm –OH đã suy giảm mạnh về cường độ, các pic đặc trưng trong phổ có độ tương đồng cao với phổ hồng ngoại của PANi, có thể do vật liệu PANi đã che phủ trên bề mặt của vật liệu bã chè.

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

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

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

Mẫu vật liệu bột cành lá cây sim hoạt hóa bằng H₃PO₄ (S8) cũng xuất hiện tần số đặc trưng cho các nhóm chức có trong mẫu vật liệu bột cành lá

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

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

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

3.1.2.2. Kết quả nghiên cứu cấu trúc vật liệu

a) Phân tích ảnh SEM của chế phẩm bã chè

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

- Hình ảnh SEM của bã chè mịn: Các vật liệu bã chè sau khi nghiền mịn (C4) và bã chè mịn hoạt hóa KOH (C5) hoặc H_3PO_4 (C6) có kích thước vật liệu từ 50 ÷ 70 µm, số lượng lỗ xốp gia tăng mạnh so với vật liệu không nghiền và có kích thước không đồng đều nằm trong khoảng 100 ÷ 200 nm. Vật liệu bã chè mịn được hoạt hóa bằng KOH hoặc H_3PO_4 thay đổi nhiều trên bề mặt, hình thành các hang hốc, khe với khoảng cách 0,5 ÷ 1 µm, bị chia cắt mạnh hình thành cấu trúc có lỗ xốp lớn (macropore) và lỗ xốp nhỏ. Bề mặt xuất hiện các hạt vật liệu có kích thước 200 nm đan xen ở dạng khối, phân nhánh và dạng sợi ngắn, kết hợp với nhau thành các khu vực có được phân cách bởi các khe rãnh, lỗ xốp cục bộ đồng đều và có kích thước nằm trong khoảng 100 ÷ 150 nm.

- Hình ảnh SEM của vật liệu gốc PANi kết hợp bã chè min: Vật liệu PANi được tổng hợp có màu xanh đen, ở dạng bột mịn. Ánh SEM của vật liệu cho thấy kết cấu hat ở dang san hô, kích thước hat tầm 90 ÷ 100 nm. Các hat liên kết với nhau tao thành các nhánh trong mang không gian lớn hơn với số lượng lỗ trống hình thành lớn. Khoảng cách giữa các nhánh mang tượng đối đồng đều hình thành các lỗ trống đat 200 nm. Bề mặt vật liêu gốc PANi kết hợp với bã chè min hoạt hóa trong KOH (PANi-C5), PANi kết hợp với bã chè min hoạt hóa trong H₃PO₄ (PANi-C6) có kích thước hạt lớn hơn từ $100 \div 200$ nm, các hạt có dạng que, kết hợp với nhau thành dạng san hô. Kích thước lỗ trống giữa các khối hạt tăng lên, mạng lỗ xốp hình thành với kích thước dao động lớn trong khoảng 100 nm ÷ 400 nm. Khi đối chiếu so sánh giữa ảnh SEM của các vật liệu ban đầu PANi, C5, C6 và vật liệu sau khi phối hợp PANi-C5, PANi-C6 cho thấy bề mặt thay đổi lớn, kích thước các hạt vật liệu sau khi phối hợp tăng so với các vật liệu gốc. Điều này cho phép phỏng đoán vật liệu PANi sau khi phủ ra phía ngoài của bã chè mịn đã làm tăng kích thước các nhánh, đồng thời giữ được các tính chất chính như xốp, sợi và tạo thành cấu trúc không gian.

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

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

- Hình ảnh SEM của bột cành lá cây sim: Vật liệu bột sim sau khi nghiền mịn (S6) có kích thước từ 50 \div 70 µm, bề mặt vật liệu ở dạng phiến, vảy với nhiều lớp xếp chồng lên nhau, kích thước các phiến từ 0,5 \div 3 µm. Tương tự như bã chè, sau khi hoạt hóa bằng KOH hoặc H₃PO₄, bề mặt vật liệu thay đổi

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

- Hình ảnh SEM của vật liệu gốc PANi kết hợp bột cành lá cây sim: Ảnh SEM của các vật liệu gốc PANi kết hợp bột cành lá sim hoạt hóa KOH (PANi-S7) và PANi kết hợp bột cành lá sim hoạt hóa H₃PO₄ (PANi-S8) cho thấy, các vật liệu này đều có dạng sợi, các sợi hình thành từ PANi có kích thước lớn hơn, dài hơn và có định hướng hơn. Bề mặt vật liệu PANi-S7 hình thành các nhóm sợi có dạng que dài, hướng ra phía ngoài mặt, kích thước mỗi sợi đạt 200 nm. Giữa các bó sợi hình thành các khe hở, lỗ xốp do sự đan xen của các bó sợi với nhau, kích thước các khe này tương đối đồng đều đạt từ 150 ÷ 300 nm. Với vật liệu PANi-S8, các sợi trên bề mặt vật liệu ngắn hơn, kết khối mạnh hơn và kích thước mỗi sợi nhỏ hơn, chỉ đạt tới 50 nm. Lỗ xốp và khe hở hình thành trên bề mặt không đồng đều, phân chia thành các độ xốp không gian gồm các lỗ xốp lớn hình thành giữa các khối vật liệu và lỗ xốp nhỏ hơn ngay trên vật liệu, kích thước lỗ xốp nhỏ hơn đạt cỡ 100 nm. Khi đối chiếu so sánh giữa ảnh SEM của các vật liệu ban đầu PANi, S7 và vật liệu sau khi phối hợp PANi-S7 cho thấy bề mặt có dạng vẩy của S7 được thay thế bởi bề mặt với các sợi tương tự với dạng của vật liệu PANi, tuy nhiên, kích thước các sợi này tăng mạnh so với PANi. Tương tự với S8 và PANi-S8, vật liệu sau khi phối hợp khác biệt lớn các vật liệu gốc. Điều này cho phép phỏng đoán vật liệu PANi sau quá trình polyme hóa đã phủ ra phía ngoài của bột sim, làm tăng kích cỡ các sợi, đồng thời giữ được các đặc trưng là độ xốp, kết cấu dạng sợi, nhánh và có cấu trúc không gian.

c) Phân tích ảnh TEM của chế phẩm thực vật

Khi nghiên cứu ảnh TEM của hai mẫu vật liệu gốc PANi kết hợp chế phẩm bã chè hoạt hóa H₃PO₄ và thân cành lá cây sim (PANi-C6, PANi-S8) đều cho thấy các vật liệu đều có cấu trúc không gian với các lỗ trống, khe hở hình thành trong quá trình tổng hợp vật liệu. Do cấu trúc rỗng và khe hở giữa các khối vật liệu tạo thành mạng mao quản trên bề mặt. Lớp bề mặt ngoài cùng vật liệu là các khối đồng nhất, không bị pha tạp. Mẫu vật liệu gốc PANi kết hợp với bã chè mịn hoạt hóa H_3PO_4 tồn tại các lớp vật liệu bao phủ đồng nhất. Kết cấu của vật liệu ở dạng khối xếp chồng và có các mầm phát triển theo đa hướng nên tạo nhiều khoảng trống, kích thước các mầm vật liệu trên bề mặt đạt xấp xỉ 50nm. Với sự hình thành bề mặt xốp với cấu trúc không gian nhiều chiều nên có khả năng vật liệu tổng hợp giữ được các đặc trưng về diện tích bề mặt riêng. Tương tự vậy, ta có thể thấy mẫu vật liệu gốc PANi kết hợp bột cành lá sim hoạt hóa H_3PO_4 có dạng san hô đa nhánh, các nhánh vật liệu xếp xen kẽ và chồng lấn nhau, tạo nhiều lỗ trống và độ xốp trên bề mặt vật liệu. Kích thước các nhánh từ 20 nm \div 100 nm. Vật liệu có tính đồng nhất cao, tạo thành khung xương trong không gian với cấu trúc xốp và hình thành các mao quản trên bề mặt.

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

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

Từ kết quả đo diện tích bề mặt riêng của bã chè mịn (C4), bã chè mịn đã hoat hóa KOH (C5), bã chè min đã hoat hóa H₃PO₄ (C6) và các vât liêu gốc PANi kết hợp bã chè min thể hiện tại Bảng 3.10 ta có thể thấy: diện tích bề mặt riêng của bã chè min sau khi hoạt hóa cao hơn của bã chè min chưa hoạt hóa. Diện tích bề mặt riêng của mẫu C6 cao hơn so với mẫu C5, của vật liệu gốc PANi kết hợp chế phẩm bã chè mịn hoạt hóa H₃PO₄ (PANi-C6) cao hơn diện tích bề mặt riêng của vật liệu gốc PANi kết hợp bã chè min hoạt hóa KOH (PANi-C5). Tuy nhiên, diện tích bề mặt riêng của các mẫu vật liệu PANi kết hợp bã chè mịn (PANi-C5 và PANi-C6) giảm so với diện tích bề mặt riêng của vật liệu PANi, và tăng so với diện tích bề mặt riêng của mẫu C5 và C6. Điều này có thể lý giải như sau, khi kết hợp hai loại vật liệu PANi với diện tích bề mặt riêng lớn và chế phẩm bã chè min có diên tích bề mặt riêng nhỏ hơn nhiều lần đã gây ra hiệu ứng kết hợp, lớp PANi được tổng hợp thành có khả năng chỉ phủ bên ngoài chế phẩm bã chè min dẫn đến chỉ số diên tích bề mặt riêng của sản phẩm thay đổi tương ứng, giảm đi so với vật liệu có chỉ số lớn và tăng lên so với vật liệu có chỉ số thấp hơn. Kích thước lỗ mao quản của các vật liệu gốc PANi dao động từ 27,677 nm ÷ 39,932 nm là dạng vật liệu mao quản trung bình (Mesopore) có đường kính mao quản từ 2-50 nm, phù hợp với mục đích sử dụng làm vật liệu hấp phụ.

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

Từ kết quả đo diên tích bề mặt riêng của bột cành lá cây sim (S6), bột cành lá cây sim đã hoat hóa KOH (7), bột cành lá cây sim đã hoat hóa H₃PO₄ (S8) và các vật liệu gốc PANi kết hợp bã chè min thể hiện tại bảng 3.11 ta có thể thấy: diện tích bề mặt riêng của mẫu S7 và S8 cao hơn của mẫu S6. Diện tích bề mặt riêng của mẫu S8 cao hơn so với S7, của mẫu PANi kết hợp chế phẩm bột cành lá cây sim hoạt hóa H₃PO₄ (PANi-S8) cao hơn diện tích bề mặt riêng của vật liệu gốc PANi kết hợp bột cành lá cây sim hoat hóa KOH (PANi-S7). Tuy nhiên, diện tích bề mặt riêng của các mẫu PANi-S7 và PANi-S8 giảm so với diện tích bề mặt riêng của vật liệu PANi, và tăng so với diện tích bề mặt riêng của mẫu S7 và S8. Điều này có thể lý giải tương tự với mẫu vật liệu PANi kết hợp bã chè min đã nêu trên. Khi kết hợp hai loại vật liệu này, một loại có diện tích bề mặt riêng lớn và một loại có diện tích bề mặt riêng nhỏ hơn nhiều lần đã gây ra hiệu ứng kết hợp, sản phẩm tao thành có chỉ số diện tích bề mặt riêng thay đổi tương ứng, giảm đi so với vật liệu có chỉ số lớn và tăng lên so với vật liệu có chỉ số thấp hơn. Kích thước lỗ mao quản của các vật liệu gốc PANi dao động từ 27,677 nm ÷39,932 nm là dạng vật liệu mao quản trung bình (Mesopore) có đường kính mao quản từ 2-50 nm, phù hợp với mục đích sử dụng làm vật liệu hấp phụ.

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

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

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

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

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

Hình 3.8. Dung lượng hấp phụ As(V) của PANi - chế phẩm thực vật

Dung lượng hấp phụ theo thời gian cho thấy khả năng hấp phụ As(V) của các chế phẩm thực vật bã chè, cành lá cây sim và 14 mẫu vật liệu gốc PANi kết hợp chế phẩm bã chè, cành lá cây sim là rất thấp. Sau khoảng thời gian t=360 \div 480 phút tiến hành thí nghiệm quá trình hấp phụ xuất hiện xu thế đạt cân bằng. Dung lượng hấp phụ của các nhóm mẫu vật liệu dao động trong khoảng từ 0,013-0,515 mg/g.

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

Hình 3.10. Dung lượng hấp phụ Cr(VI) của chế phẩm thực vật

Hình 3.11. Dung lượng hấp phụ Cr(VI) của PANi - chế phẩm thực vật Các chế phẩm thực vật bã chè, cành lá cây sim sau khi biến tính bằng phương pháp nghiền mịn hoặc hoạt hóa trong dung dịch KOH, H₃PO₄ có dung lượng hấp phụ cao hơn so với chế phẩm thực vật không qua biến tính.
Bã chè mịn biến tính C5, C6 có dung lượng hấp phụ cao nhất trong số các chế phẩm thực vật bã chè, tại t=480 phút dung lượng hấp phụ của chúng lần lượt là q= 4,53 mg/g và 4,75 mg/g. Bột sim biến tính S7, S8 có dung lượng

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

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

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

Hình 3.12. Dung lượng hấp phụ Cu(II) của chế phẩm thực vật

Hình 3.13. Dung lượng hấp phụ Cu(II) của PANi - chế phẩm thực vật

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

Qua các hình vẽ ở trên cũng có thể thấy các mẫu chế phẩm thực vật có dung lượng hấp phụ cao hơn so với các mẫu vật liệu PANi kết hợp chế phẩm thực vật và chế phẩm thực vật bã chè, cành lá cây sim sau khi biến tính bằng phương pháp nghiền mịn hoặc hoạt hóa trong dung dịch KOH, H₃PO₄ có dung lượng hấp phụ cao hơn so với chế phẩm thực vật không qua biến tính.

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

Hình 3.14. Dung lượng hấp phụ Pb(II) của chế phẩm thực vật

Hình 3.15. Dung lượng hấp phụ Pb(II) của PANi - chế phẩm thực vật

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

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

thế cân bằng của hầu hết các nhóm vật liệu được xác định tại t=120 phút (2 giờ).

Như vậy, qua các kết quả nghiên cứu có thể thấy rằng:

Quá trình hoạt hóa bã chè và bã, bột sim đã làm tăng diện tích bề mặt vật liệu, tao nhiều hang hốc và hiệu suất hấp phụ của vật liệu tăng là do cấu trúc xốp, rỗng gia tăng trong cả khối vật liêu. Khi biến tính chế phẩm thực vật bã chè, cành lá cây sim bằng cách nghiền cơ học, quá trình này phá vỡ cấu trúc thô của vật liệu thành nhiều hạt vật liệu min hơn. Sau khi hoạt hóa trong dung dịch KOH hoặc H₃PO₄, bề mặt của các hạt vật liệu trở nên xốp, nhiều lỗ rỗng nên độ xốp bề mặt của vật liệu gia tăng, tuy nhiên vẫn giữ được cấu trúc sợi của xenluloza. Các nhóm hydroxyl trên xenluloza đóng vai trò quan trọng về khả năng trao đổi ion của vật liệu lignoxenluloza. Bên cạnh đó, quá trình biến tính bã chè, bã/bột cành lá sim đã dẫn đến sự phá vỡ các liên kết ligin trong thực vật làm hoạt hóa, gia tăng khả năng tương tác của xenluloza và hemixenluloza trong vật liệu cho các bước xử lý tiếp theo, độ xốp của vật liệu tăng sau khi dung dịch kiềm phá vỡ các liên kết chéo, giải phóng từ vật liệu các muối của axit cacboxylic và rượu. Theo nội dung nghiên cứu về cấu trúc vật liệu dựa trên phổ hồng ngoại IR, kết quả phân tích hình thái học bề mặt SEM, TEM có thể dự đoán vật liệu bã chè, cành lá cây sim đóng vai trò là một chất mang. Lớp polyme PANi trong quá trình tổng hợp sẽ phủ lên phía bên ngoài bề mặt vật liệu mang là bã chè, cành lá cây sim, quá trình được mô phỏng như sau:

Hình 3.16. Quá trình hình thành vật liệu PANi-bã chè và PANi-bột sim

Hình 3.17. Vật liệu PANi kết hợp bã chè hoặc bột sim

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

- Đối với As(V), Cr(VI): xảy ra quá trình hấp phụ vật lý tương tác tĩnh điện giữa các anion AsO_4^{3-} , CrO_4^{2-} , $Cr_2O_7^{2-}$ và PANi. Các anion AsO_4^{3-} , CrO_4^{2-} , $Cr_2O_7^{2-}$ sẽ cạnh tranh thay thế vào các vị trí của SO_4^{2-} trong muối PANi²⁺/SO₄²⁻.

Hình 3.18. Cơ chế hấp phụ As(V) và Cr(VI)

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

Hình 3.19. Cơ chế hấp phụ ion kim loại Cu(II) và Pb(II)

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

3.3. Nghiên cứu ứng dụng xử lý Cr(VI) và Pb(II) trong môi trường nước *3.3.1. Khả năng hấp phụ Cr(VI) và Pb(II) của vật liệu tại nồng độ cao 3.3.1.1. Đối với Cr(VI)*

Hình 3.20. Dung lượng hấp phụ Cr(VI) của chế phẩm thực vật (C₀₌ 525 mg/l)

Hình 3.21. Dung lượng hấp phụ Cr(VI) của PANi-chế phẩm thực vật (C₀₌ 525 mg/l)

Khả năng hấp phụ Cr(VI) của 14 vật liệu gốc PANi kết hợp chế phẩm bã chè, cành lá cây sim cao hơn khá nhiều so với nhóm mẫu vật liệu thô chế tạo từ chế phẩm bã chè, cành lá cây sim. 04 mẫu vật liệu gốc PANi kết hợp kết hợp chế phẩm bã chè, cành lá cây sim hoạt hóa trong dung dịch KOH/H₃PO₄ cho hiệu suất và dung lượng hấp phụ cao nhất. Các mẫu vật liệu PANi-C5, PANi-C6, PANi-S7, PANi-S8 có dung lượng hấp phụ tại t=480 phút lần lượt là 25,90 mg/g; 26,12 mg/g; 25,24 mg/g và 25,92 mg/g (tương đương với hiệu suất đạt trên 99%). Thời gian xuất hiện xu thế cân bằng của hầu hết các nhóm vật liệu được xác định tại t=120 phút (2 giờ).

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

Hình 3. 22. Dung lượng hấp phụ Cr(VI) của chế phẩm thực vật (C₀₌ 1075 mg/l)

Hình 3. 23. Dung lượng hấp phụ Cr(VI) của PANi - thực vật (C₀₌ 1075 mg/l)

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

3.3.1.2. Đối với ion kim loại Pb(II)

a) Tại nồng độ ban đầu $C_0 = 553 \text{ mg/l}$

Hình 3. 24. Dung lượng hấp phụ Pb(II) của chế phẩm thực vật (C₀₌ 553 mg/l)

Hình 3.25. Dung lượng hấp phụ Pb(II) của PANi - chế phẩm (C₀₌ 553 mg/l)

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

Hình 3.26. Dung lượng hấp phụ Pb(II) của chế phẩm thực vật (C₀₌996 mg/l)

Hình 3.27. Dung lượng hấp phụ Pb(II) của PANi - thực vật (C₀₌ 996 mg/l)

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

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

3.3.2.1. Ảnh hưởng của nồng độ a) Đối với Cr(VI)

Hình 3.28. Ảnh hưởng của nồng độ ban đầu tới khả năng hấp phụ Cr(VI)

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

b) Đối với ion kim loại Pb(II)

Hình 3.29. Ảnh hưởng của nồng độ ban đầu tới khả năng hấp phụ Pb(II)

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

3.3.2.2. Ånh hưởng của môi trường pH

Hình 3.30. Ảnh hưởng của môi trường pH tới khả năng hấp phụ Cr(VI)

- Đối với ion kim loại Pb(II)

Hình 3.31. Ảnh hưởng của môi trường pH tới khả năng hấp phụ Pb(II)

Dựa trên đồ thị tại hình 3.30, có thể thấy rằng hiệu suất hấp phụ Cr(VI) tăng khi tăng pH. Hiệu suất hấp phụ đạt giá trị cao nhất ở khoảng pH = $5 \div$ 7,5, với nhiều vật liệu, hiệu suất hấp phụ Cr(VI) đạt trên 95%. Ở khoảng pH < 5 trong môi trường axit thì hiệu suất hấp phụ kém hơn, chỉ đạt từ 60-70% đối với các vật liệu hấp phụ sử dụng. Tương tự vậy, Hình 3.31 ta có thể thấy rằng tại dải pH = 4,5 ÷ 6,5 hiệu suất hấp phụ các Pb(II) đạt giá trị cao nhất, khi pH nằm tại dải pH < 4 môi trường axit mạnh thì hiệu suất hấp phụ kém hơn.

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

Hình 3.32. Đồ thị xác định điểm đẳng điện của vật liệu gốc PANI

Từ Hình 3.32 có thể thấy rằng điểm đẳng điện của hai mẫu vật liệu hấp phụ PANi-S8 và PANi-C6 dao động trong khoảng từ 4,6-5,1. Cụ thể điểm đẳng điện của vật liệu PANi-S8 là pH_{pzc}=4,6 và của vật liệu PANi-C6 là pH_{pzc}=5,1. Điều này cho thấy khi pH < pH_{pzc} thì bề mặt hấp phụ điện tích dương, khi pH > pH_{pzc} thì bề mặt hấp phụ sẽ tích điện tích âm. Điều này phù hợp với kết quả khảo sát ảnh hưởng của pH tới khả năng hấp phụ Pb(II), Cr(VI) của hai mẫu vật liệu. Khi pH<4,5 vật liệu gốc PANi mang điện tích dương nên hiệu quả hấp phụ thấp và khi giá trị pH tăng lên bề mặt vật liệu tổng hợp PANI-S8, PANi-C6 bị tích điện âm dần dần, dẫn đến tăng hiệu quả hấp phụ.

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

^{3.3.2.3.} Ånh hưởng của khối lượng vật liệu hấp phụa) Đối với Cr(VI)

Hình 3.33. Ảnh hưởng của khối lượng vật liệu tới khả năng hấp phụ Cr(VI)

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

b) Đối với ion kim loại Pb(II)

Hình 3.34. Ảnh hưởng của khối lượng vật liệu tới khả năng hấp phụ Pb(II)

Tương tư như đối với Cr(VI), hiệu suất hấp phụ Pb(II) tăng khi tăng khối lượng vật liệu hấp phụ từ 0,5 g \div 2 g. Khi tiếp tục tăng khối lượng vật liệu từ 2 g \div 5 g ta thấy hiệu suất hấp phụ không tăng lên nhiều, điều này cho thấy quá trình hấp phụ đã đạt đến trạng thái cân bằng và khi tiếp tục tăng khối lượng của vật liệu hấp phụ lên thì hiệu suất của quá trình hấp phụ sẽ không tăng lên nhiều. Khối lượng vật liệu vật dao động trong khoảng m = 1 \div 2 g là lựa chọn tối ưu để thực hiện quá trình hấp phụ Pb(II) sử dụng các vật liệu PANi kết hợp chế phẩm tại điều kiện tương tự như điều kiện thí nghiệm.

3.4. Nghiên cứu mô hình hấp phụ đẳng nhiệt của vật liệu lựa chọn 3.4.1. Mô hình đẳng nhiệt Langmuir

a) Đối với Cr(VI)

Hình 3. 34. Mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir của PANi-C5/Cr(VI)

Hình 3. 36. Mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir của PANi-S7/Cr(VI)

Hình 3. 35. Mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir của PANi-C6/Cr(VI)

Hình 3. 37. Mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir của PANi-S8/Cr(VI)

		,	,	9		,
$D^{2} - 2 - 2 - 1$	Cás Al ân a	~^ ^ h h	h h h h h h h h h h			d^{1}
вяпд э.г.	Cac mong	so mo ninn	nan nni	i dang nniel		aoi voi (.r(v i)
Dung Cill	cuc mong		map pmy		Langman	

Vêt liên	Phương trình	R ²	q _{max}	KL	D -
vật nệu	dạng tuyến tính		(mg/g)	(l/mg)	KL
PANi-C5	y = 0,011x + 0,146	0,999	90,91	0,075	0,006÷0,1035
PANi-C6	y = 0,0079x + 0,1514	0,9735	126,58	0,052	0,0094÷0,1428
PANi-S7	y = 0.01x + 0.682	0,975	100,0	0,015	0,0322÷0,3728
PANi-S8	y = 0,008x + 0,1374	0,9404	125,0	0,058	0,0085÷0,1299

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

b) Đối với ion kim loại Pb(II)

Hình 3. 38. Mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir của PANi-C5/Pb(II)

C (mg/L) Hình 3.39. Mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir của PANi-C6/Pb(II)

50

y = 0.010x + 0.087

 $R^2 = 0.993$

Pb(II)

150

100

2

1.5

1

0.5

0

0

C/q (g/L)

Langmuir

Hình 3.40. Mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir của PANi-S7/Pb(II)

Hình 3. 41. Mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir của PANi-S8/Pb(II)

Các thông số liên quan tới mô hình được trình bày trong Bảng 3.13.

Bảng 3.2. Các giá trị thông số mô hình đẳng nhiệt Langmuir đối với Pb(II)

Vật liên	Phương trình	D ²	q _{max}	KL	D-	
vật nệu	dạng tuyến tính	Γ	(mg/g)	(L/mg)	N L	
PANi-C5	y = 0,009x + 0,557	0,985	111,11	0,016	0,0298÷0,349	
PANi-C6	y = 0,010x + 0,087	0,993	100,0	0,115	0,0043÷0,0703	
PANi-S7	y = 0,010x + 0,653	0,974	100,0	0,015	0,0314÷0,362	
PANi-S8	y = 0,009x + 0,101	0,993	111,11	0,089	0,0055÷0,0889	

Các phương trình dạng tuyến tính với hệ số xác định R² khá cao đạt từ 0,974 \div 0,993. Từ các dữ liệu của phương trình tuyến tính, xác định được các giá trị thông số của mô hình đẳng nhiệt Langmuir như dung lượng hấp phụ cực đại q_{max} = 100,0 \div 111,11 mg/g, hằng số cân bằng Langmuir K_L = 0,016 \div 0,115 L/mg, giá trị tham số cân bằng R_L = 0,0043 \div 0,362 đều nằm trong

khoảng thuận lợi và phù hợp cho mô hình đẳng nhiệt Langmuir, $0 < R_L < 1$ [111]. Điều này chứng tỏ quá trình hấp phụ Cr(VI) và Pb(II) của các vật liệu gốc PANi nghiên cứu ở đây phù hợp và tuân theo mô hình đẳng nhiệt Langmuir.

3.4.2. Mô hình đẳng nhiệt Freundlich

Hình 3.42. Mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Freundlich của PANi-C5/Cr(VI)

Hình 3.44. Mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Freundlich của PANi-S7/Cr(VI)

Hình 3.43. Mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Freundlich của PANi-C6/Cr(VI)

Hình 3.45. Mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Freundlich của PANi-S8/Cr(VI)

Hình 3. 49. Mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Freundlich của PANi-S8/Pb(II)

Các Hình từ 3.50 ÷ hình 3.57 là các đồ thị biểu diễn mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Freundlich dưới dạng:

 $ln \; q = ln \; K_F + 1/n. \; ln \; C$

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

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

Bảng 3.3. Các giá trị thông số mô hình đẳng nhiệt Freundlich

Từ các giá trị thông số thu được tại bảng 3.13 ta có thể kết luận rằng: mặc dù các giá trị các hệ số n nằm trong khoảng 1 < n < 10 đây là khoảng thuận lợi cho mô hình đẳng nhiệt Freundlich [112, 113]. Nhưng do các hệ số xác định tuyến tính R² nằm trong khoảng từ 0,799 $\leq R^2 \leq 0,945$ là không cao, hầu hết các giá trị $R^2 < 0.9$. Các thông số K_F đặc trưng cho khả năng hấp phụ của hệ lại có giá trị nhỏ $2.6143 \le K_F \le 10.8482 \text{ (mg/g)}$ nên quá trình hấp phụ Cr(VI) và Pb(II) của các vật liệu gốc PANi nghiên cứu ở đây không phù hợp với mô hình đẳng nhiệt Freundlich.

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

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

Thí nghiệm được tiến hành ở điều kiện nhiệt độ phòng t= 25° C, môi trường được điều chỉnh từ môi trường axit về môi trường trung tính pH \approx 7. Để tiến hành thí nghiệm, sử dụng 100 gam vật liệu gốc PANi kết hợp chế phẩm bã chè mịn/bột sim hoạt hóa trong dung dịch H₃PO₄ (PANi-C6/PANi-S8) xử lý 5 lít nước thải mạ lấy tại ngăn thứ nhất của bể lắng (NT1), nước thải lấy tại ngăn thứ 2 của bể lắng (NT2), nước thải lấy tại ngăn thứ 3 của bể lắng (NT3). Sau khoảng thời gian 240 phút lọc lấy 10 ml dịch lọc đem phân tích nồng độ còn lại của Cr(VI), xác định khả năng xử lý ô nhiễm của vật liệu lựa chọn. Kết quả nghiên cứu khả năng hấp phụ Cr(VI) được thể hiện tại bảng 3.4:

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

Bảng 3.4. Kết quả phân tích nồng độ Cr(VI) trước và sau hấp phụ

Như vậy, nếu sử dụng hai loại vật liệu hấp phụ lựa chọn khả năng có thể xử lý ô nhiễm Cr(VI) của nước thải mạ phát sinh bởi Công ty 19/5 là rất cao. 100g vật liệu hấp phụ trong khoảng thời gian 02 giờ có thể xử lý 51 nước thải gần đạt ngưỡng giới hạn cho phép theo mức B của Quy chuẩn Việt Nam QCVN 40:2011/BTNMT - Quy chuẩn kỹ thuật quốc gia về nước thải công nghiệp. Đây là một tín hiệu rất khả quan do thực tế công ty vẫn đang xử lý nước thải có nồng độ Cr(VI) vượt ngưỡng cho phép bằng cách khử Cr(VI) về Cr(III) bằng FeSO₄, NaHSO₃, Na₂SO₃ tại môi trường axit mạnh pH=2-3 và qua một hệ thống lắng, lọc có kích thước tương đối lớn sử dụng kiềm NaOH,

Ca(OH)₂ để kết tủa ion kim loại nặng Cr(III). Quá trình này rất mất thời gian, khó thực hiện, cần kiểm soát nghiêm ngặt các điều kiện phản ứng khi vận hành hệ thống xử lý, hệ thống cồng kềnh cần diện tích đất để xây dựng hệ thống lớn, phát sinh lượng lớn bùn thải chứa ion kim loại cần xử lý và thu gom bằng cách ép bã, thuê đơn vị thu gom xử lý nên trong trường hợp nghiên cứu được phương án mới phần nào có thể giúp khắc phục được các nhược điểm nêu ra.

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

Đề xuất một số giải pháp nghiên cứu ứng dụng chuyên sâu hơn nữa nhằm đánh giá một cách chắc chắn về tính khả thi và các điều kiện ứng dụng thực tế của vật liệu lựa chọn:

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

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

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

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

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

KÉT LUÂN

1. Đã thu thập, xử lý và ứng dụng trong nghiên cứu này các mẫu chế phẩm thực vật bã chè và cành lá cây sim. Riêng đối với cành lá cây sim sau khi thu hái mẫu, một phần được ngâm chiết bằng nước cất và cồn 96°C để thu được dịch chiết nước, dịch chiết cồn cành lá cây sim (S1, S2).

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

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

4. Đã khảo sát, đánh giá khả năng hấp phụ của các chế phẩm thực vật $(S3 \div S8, C1 \div C6)$ và 14 mẫu vật liệu gốc PANi kết hợp chế phẩm thực vật bã chè, cành lá cây sim đối với As(V), Cr(VI), Cu(II), Pb(II) theo thời gian. Dựa trên các kết quả thu được, 04 mẫu vật liệu PANi-C5, PANi-C6, PANi-S7, PANi-S8 có khả năng hấp phụ cao nhất đối Cr(VI), Pb(II) được lựa chọn để nghiên cứu. Ảnh hưởng của một số yếu tố như nồng độ ban đầu, khối lượng vật liệu hấp phụ, môi trường pH đến hiệu suất hấp phụ của 04 mẫu vật liệu lựa chọn đối với Cr(VI), Pb(II) dao động từ 90÷99%. Để hấp phụ hiệu quả dung dịch Cr(VI), Pb(II) có nồng độ khoảng 1000mg/l thì lượng vật liệu sử dụng tối ưu cho 100ml nước ô nhiễm là khoảng m = 1÷2 g vật liệu, môi trường pH thuận lợi là môi trường trung tính và axit yếu pH = 5,5 ÷ 7,5.

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

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

DANH MỤC CÁC CÔNG TRÌNH KHOA HỌC ĐÃ CÔNG BỐ

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