

**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**

Đến tòa soạn 12-12-2016

Trần Thị Hà

Viện Kỹ thuật Hóa Học, Sinh Học và Tài liệu Nghiệp vụ

Vũ Minh Tân

Trường Đại học Công nghiệp Hà Nội

Đỗ Thị Việt Hương

Trường Đại học Khoa học Tự Nhiên, Đại học Quốc Gia Hà Nội

Lê Xuân Quế

Viện Kỹ thuật Nhiệt đới, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

SUMMARY

**STUDYING KINETICS AND MECHANISM OF Cr(VI) ABSORPTION BY
PANi MATERIALS SYNTHESIZED WITH RHODOMYRTUS TOMENTOSA
WATER EXTRACTS**

*In this study, the aqueous Cr(VI) absorption on modified polyaniline materials (MPM) were investigated. The MPM was synthesized between Aniline and Ammonium persulfate (APS) as an oxidant in acidic medium H_2SO_4 1M/HCl 1M with *Rhodomyrtus tomentosa*'s extraction in water and *Rhodomyrtus tomentosa*'s extraction residues using as adsorbent, respectively. The mechanism of Cr(VI) absorption ions on the MPM were compared and discussed herein.*

Keyword(s): *Cr(VI) absorption, PANi, *Rhodomyrtus tomentosa*.*

1. MỞ ĐẦU

Việc nghiên cứu khả năng hấp thu kim loại nặng số loại phụ phẩm nông nghiệp như mùn cưa, vỏ lạc, vỏ đỗ v.v... tuy đã được một số nhóm tác giả nghiên cứu nhưng vẫn còn đang rất mới ở Việt

Nam [7,8]. Trên thế giới, các nhóm tác giả M.S.Masour, M.E.Ossman, H.A.Farag nghiên cứu khả hấp thu kim loại Cd(II), R. Ansari and F. Raofie nghiên cứu khả năng hấp thu chì, Renjie Li, Lifan Liu, Fenglin Yang nghiên cứu

khả năng hấp thu Hg(II), Cr(VI) trong môi trường nước bằng vật liệu gốc PANi [1,3,4,5]. Bên cạnh đó một số tác giả như Djati Utomo H, Hunter KA và W.T. TAN đã nghiên cứu và cho thấy kết quả khá khả thi khi sử dụng bã Chè và bã Café để hấp thu kim loại nặng có trong nước thải [2,6]. Cây Sim là loài cây quen thuộc ở khắp các vùng trung du và núi thấp ở Việt Nam, có một số đặc trưng tương tự như cây Chè. Bên cạnh đó, ô nhiễm Cr(VI) cần có giải pháp xử lý đang là vấn đề cấp thiết do đó nhóm tác giả chọn hướng nghiên cứu sử dụng vật liệu gốc Polyanilin tổng hợp với dịch chiết nước, bã chiết nước và bột cây Sim định hướng hấp thu kim loại nặng Cr(VI).

2. HÓA CHẤT VÀ PHƯƠNG PHÁP

2.1. Hóa chất

Các hóa chất chính được sử dụng trong nghiên cứu là: Anilin ($C_6H_5NH_2$, Merck), amoni pesunfat ($(NH_4)_2S_2O_8$, Merck), Kalidicromat ($K_2Cr_2O_7$, Merck), axit sunforic (H_2SO_4 , Merck), axit clohidric (HCl, Merck), nước cất 2 lần.

2.2. Lấy mẫu nghiên cứu và chuẩn bị mẫu Sim

Nguyên liệu thực vật là búp non và lá cây Sim được thu thập ở thị trấn Xuân Mai, huyện Chương Mỹ, Hà Nội. Mẫu được hái trực tiếp vào buổi sáng, rửa sạch và bảo quản trong tủ bảo quản mẫu (nhiệt độ khoảng $4^{\circ}C$) trong thời gian ngắn từ 1-2 ngày. Các phần nguyên liệu sau khi thu hái theo đúng quy trình nêu trên được đem đi đun chiết nước, sấy khô, nghiền nhỏ thu được các dịch chiết nước, bã chiết và bột chiết cây Sim theo các bước dưới đây:

- Dịch chiết nước: 1,0 kg nguyên liệu thêm vào 5 lít nước, đun nhỏ lửa sau 6 giờ thu được khoảng 1 lít dịch chiết nước.
- Bã cây Sim: 1,0 kg nguyên liệu đem

băm, chặt cỡ khoảng 1-2cm, thêm vào 5 lít nước đun nhỏ lửa sau 15 phút, lọc bỏ nước thu được phần bã cây Sim.

- Bột cây Sim: 1,0 kg nguyên liệu được sấy khô, nghiền nhỏ thu được bột cây Sim.

2.3. Tổng hợp vật liệu gốc PANi kết hợp với cây Sim

Vật liệu gốc PANi được tổng hợp bằng phương pháp hóa học dựa trên phương trình phản ứng giữa Anilin (ANi) 0,43M và Amoni pesunphat (APS) 0,43M trong môi trường axit H_2SO_4 1M (HCl 1M) ở điều kiện làm lạnh dưới $0^{\circ}C$. Các điều kiện tổng hợp PANi trong môi trường axit khác nhau được sàng lọc qua các thí nghiệm ban đầu và tham khảo tại các tài liệu khoa học đã nghiên cứu trước đó [9]. Trong quá trình polyme hóa Anilin, dịch chiết nước, bã chiết nước, bột cây Sim được thêm vào để tạo thành các vật liệu gốc PANi tương ứng PANi-dịch chiết nước, PANi-bã chiết nước, PANi-bột trong các môi trường axit H_2SO_4 1M hoặc HCl 1M. Kết thúc thí nghiệm, lọc sản phẩm bằng máy lọc hút chân không, làm sạch bằng cách ngâm, khuấy và rửa bằng nước cất nhiều lần. Kiểm tra pH bằng giấy quỳ tới môi trường trung tính, đem sấy khô vật liệu thu được và bảo quản cẩn thận trong các lọ thủy tinh kín và đặt trong bình hút ẩm.

2.4. Hấp thu kim loại Cr(VI) bằng vật liệu tổng hợp được

- Dùng bình định mức pha các dung dịch Cr(VI) có nồng độ ban đầu 100mg/l, 500mg/l, 1000 mg/l, 2000mg/l.
 - Cân chính xác vật liệu gốc PANi (5g) tổng hợp được vào các bình tam giác.
 - Thêm vào bình tam giác chứa vật liệu 100ml dung dịch chuẩn Cr(VI) để đánh giá khả năng hấp thu của từng loại vật liệu theo gian.
- Hàm lượng Cr(VI) được đo bằng máy

đo phổ hấp phụ nguyên tử AAS-6800 Shimadzu - Nhật Bản.

2.5. Phương pháp xử lý số liệu thực nghiệm hợp vật liệu

- Tính toán động học theo công thức:

$$V_{tb} = (C_i - C_0) / (t_i - t_0)$$

- Dung lượng hấp phụ tính theo công thức:

$$q = \frac{(C_0 - C_{cb}) * V}{m}$$

Trong đó: + V là thể tích dung dịch (l)

+ m là khối lượng chất hấp phụ (g)

+ C₀ là nồng độ dung dịch ban đầu (mg/l)

+ C_{cb} là nồng độ dung dịch khi đạt cân bằng hấp phụ (mg/l)

+ q là dung lượng hấp phụ tại thời điểm cân bằng (mg/g)

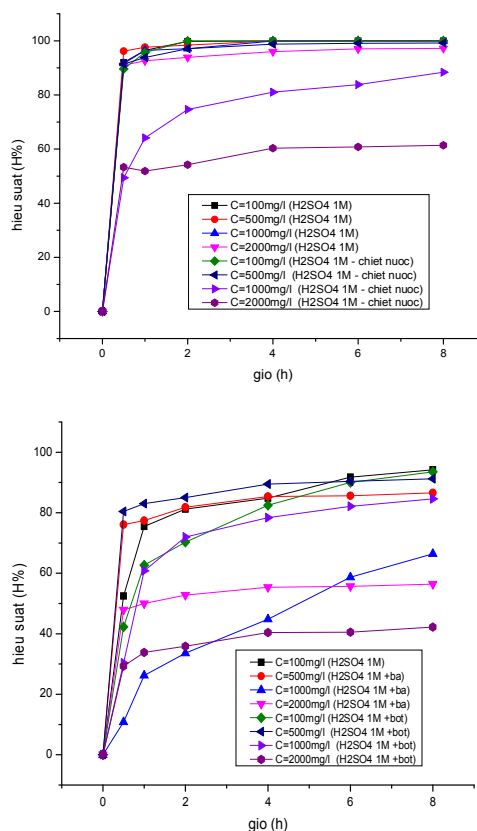
3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Khảo sát ảnh hưởng của nồng độ Cr(VI) ban đầu đến khả năng hấp thu của vật liệu

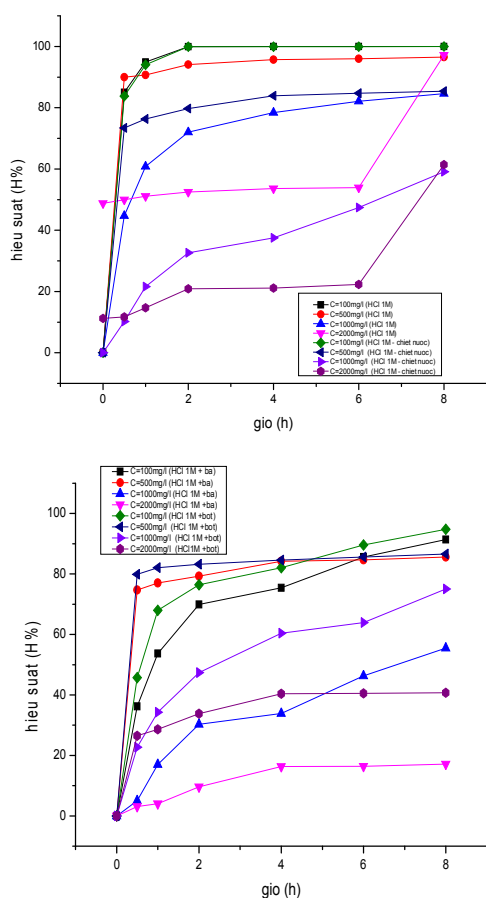
Kết quả khảo sát ảnh hưởng của các nồng độ Cr(VI) ban đầu đến khả năng hấp thu của vật liệu gốc PANi được thể hiện tại Hình 1 và Hình 2. Các nồng độ ban đầu Cr(VI) được lựa chọn là C=100mg/l, C=500mg/l, C=1000mg/l, C=2000mg/l. Kết quả thu được cho thấy hiệu suất hấp thu tại hai nồng độ Cr(VI) ban đầu C=100mg/l, C=500mg/l của các loại vật liệu là gần tương tự nhau. Hiệu suất hấp thu sau khi đã đạt trạng thái cân bằng (t=6h) của nồng độ Cr(VI) lựa chọn ban đầu C=100mg/l dao động từ 85,6% đến 99,99%. Hiệu suất hấp thu sau khi đã đạt trạng thái cân bằng (t=6h) của nồng độ Cr(VI) lựa chọn ban đầu C=500mg/l dao động từ 84,7% đến 99,99%.

Tại hai nồng độ Cr(VI) ban đầu là C=1000mg/l, C=2000mg/l cho thấy khả năng hấp thu của các loại vật liệu gốc PANi tổng hợp được giảm đáng kể.

Hiệu suất hấp thu sau khi đã đạt trạng thái cân bằng (t=6h) của nồng độ Cr(VI) lựa chọn ban đầu C=1000mg/l dao động từ 47,4% đến 99,99%. Hiệu suất hấp thu sau khi đã đạt trạng thái cân bằng (t=6h) của nồng độ Cr(VI) lựa chọn ban đầu C=2000mg/l dao động từ 16,4% đến 97%. Các vật liệu gốc PANi tổng hợp trong môi trường HCl 1M cho hiệu suất kém hơn hẳn trong môi trường H₂SO₄ 1M. Duy nhất chỉ có dạng vật liệu gốc PANi trong môi trường H₂SO₄ 1M tại nồng độ 2000mg/l hiệu suất hấp thu không thay đổi đáng kể, tại t=6h, hiệu suất hấp thu đạt 97%.



Hình 1. Đánh giá ảnh hưởng của nồng độ Cr(VI) ban đầu đến khả năng hấp thu của 5(g) vật liệu gốc PANi trong môi trường H₂SO₄ 1M

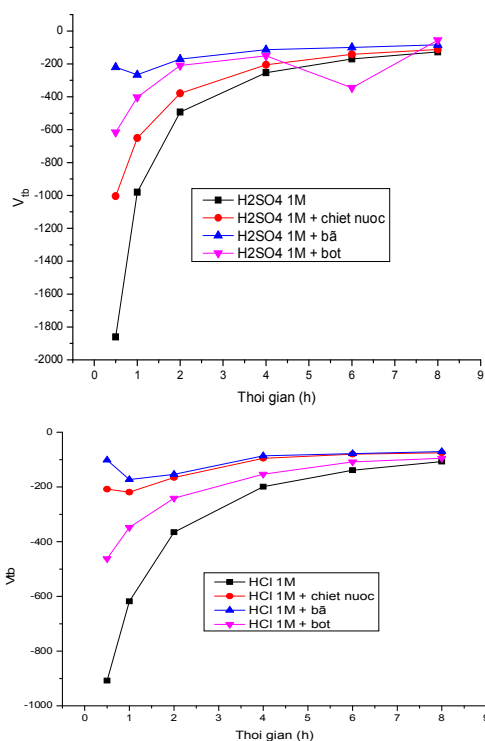


Hình 2. Đánh giá ảnh hưởng của nồng độ Cr(VI) ban đầu đến khả năng hấp thu của 5(g) vật liệu gốc PANi trong môi trường HCl 1M

3.2. Động học hấp thu

Xét riêng động học trường hợp nồng độ ban đầu của Cr(VI) là 1000mg/l ta được các biểu đồ tương quan theo thời gian như ở Hình 3. Từ biểu đồ tương quan cho thấy tốc độ hấp thu Cr(VI) của hầu hết các vật liệu gốc PANi kết hợp với dịch chiết nước, bã chiết nước và bột cây Sim trong cả 2 môi trường H_2SO_4 1M và HCl 1M đều lớn nhất trong thời gian từ $t=0 \div 0,5h$. Để lý giải điều này nhóm tác giả cho rằng Cr(VI) hấp thu lên bề mặt vật liệu tuân theo cơ chế hấp phụ, tốc độ hấp phụ của vật liệu gốc PANi đối với ion kim Cr(VI) trong khoảng thời gian này là cao nhất do nồng độ Cr(VI) trong dung dịch là lớn

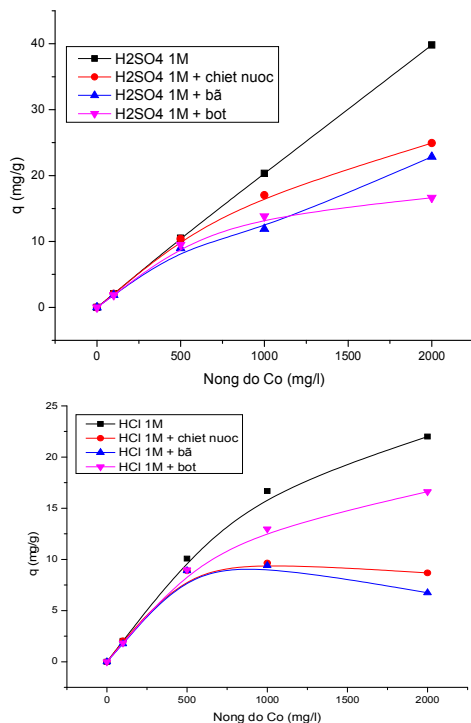
nhất, vật liệu gốc PANi tổng hợp có diện tích bề mặt riêng lớn nhất, bề mặt hấp thu chưa bị lấp đầy bởi các ion kim loại, đa dạng về lỗ trống, lỗ xốp trong vật liệu gốc PANi tổng hợp được nên tại thời điểm này tốc độ hấp thu là cao nhất. Sau 0,5h các ion kim loại Cr(VI) đã hấp thu gần hết trên bề mặt của vật liệu. Từ $t=0,5h \div 4h$, tốc độ hấp thu của mỗi vật liệu gốc đều giảm dần theo thời gian, do trong dung dịch lúc này nồng độ Cr(VI) đã giảm nhiều. Từ $t=4h \div 8h$ tốc độ hấp thu của vật liệu với ion kim loại Cr(VI) không thay đổi đáng kể. Riêng đối với vật liệu gốc PANi kết hợp với bột cây Sim có thể đã xảy ra quá trình cân bằng ngược, trong đó một phần Cr(VI) hấp phụ vào bột sim đã bị giải hấp và quay ngược trở lại dung dịch trong khoảng thời gian $t=4 \div 8h$.



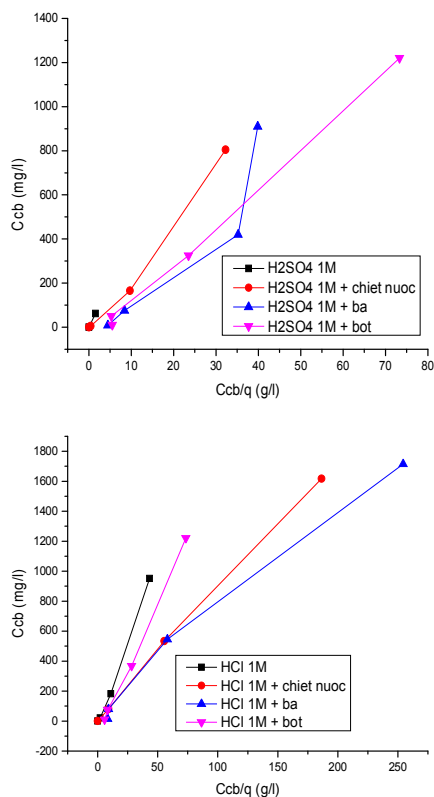
Hình 3. Động học hấp thu của vật liệu gốc PANi kết hợp với dịch và bã chiết nước cây Sim trong môi trường H_2SO_4 1M /HCl 1M

3.3. Mô hình hấp thụ

Kết quả khảo sát cân bằng hấp phụ theo mô hình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir của vật liệu gốc PANi kết hợp với dịch chiết nước, bã chiết nước và bột cây Sim được thể hiện trong Hình vẽ 4-5 cho thấy mô hình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir mô tả khá tốt sự hấp phụ của vật liệu. Khi tăng nồng độ chất bị hấp phụ thì dung lượng hấp phụ (q) tăng, riêng đối với vật liệu gốc PANi kết hợp với dịch chiết nước và bã cây Sim thì dung lượng hấp phụ trong khoảng nồng độ Cr(VI) từ 0÷1000mg/l, giảm trong khoảng nồng độ Cr(VI) từ 1000÷2000mg/l. Hình vẽ tương quan giữa C_{cb} và C_{cb}/q phù hợp với mô hình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir càng khẳng định rõ hơn giả thiết của nhóm tác giả rằng Cr(VI) hấp thu lên bề mặt vật liệu gốc PANi tuân theo cơ chế hấp phụ đã nêu ở phần trên.



Hình 4. Mô hình hấp thụ của vật liệu gốc PANi kết hợp với dịch và bã chiết nước cây Sim trong môi trường H_2SO_4 1M/HCl 1M



Hình 5. Sự phụ thuộc của C_{cb}/q vào C_{cb} của vật liệu gốc PANi kết hợp với dịch và bã chiết nước cây Sim trong môi trường H_2SO_4 1M/HCl 1M

4. KẾT LUẬN

1. Khảo sát được ảnh hưởng của nồng độ Cr(VI) ban đầu đến khả năng hấp thụ của vật liệu, xác định được thời điểm đạt cân bằng chung của hầu hết các vật liệu gốc PANi kết hợp với dịch chiết nước và bã, bột chiết cây sim là tại thời gian $t=6h$.
2. Mô tả một cách tương đối tốc độ hấp thụ của các vật liệu gốc PANi thu được đối với ion kim loại nặng Cr(VI). Tốc độ hấp thụ của vật liệu khá lớn trong khoảng thời gian $t=0\div0,5h$ sau đó giảm dần. Từ $t=4h\div8h$ tốc độ hấp thụ của vật liệu với ion kim loại Cr(VI) không thay đổi đáng kể.
3. Quá trình hấp thụ ion kim loại Cr(VI) trên các vật liệu gốc PANi tổng hợp được khá phù hợp với giả thiết cho rằng

“Cơ chế hấp thu Cr(VI) trong môi trường nước của vật liệu polyanilin tổng hợp với dịch chiết nước và bã chiết Sim” tuân theo phương trình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir. Bên cạnh đó, dung lượng hấp phụ (q) tăng khi tăng nồng độ chất bị hấp thu.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Bhadra S, Singha NK, Khastgir D (2006), *Polyaniline by new miniemulsion polymerization and the effect of reducing agent on conductivity*, Synth Met, 156, pp.1148-1154.
2. Djati Utomo H, Hunter KA (2006), *Adsorption of divalent copper, zinc, cadmium and lead ions from aqueous solution by waste tea and coffee adsorbents*, Environ technol 27(1), pp.25-32.
3. M.S.Masour, M.E.Ossman, H.A.Farag (2011), *Removal of Cd(II) in from wast water by adsorption onto polyaniline coated on sawdust*, Desalintion 272, pp.301-305.
4. R. Ansari and F. Raofie (2006), *Removal of Lead Ion from Aqueous Solutions Using Sawdust Coated by Polyaniline*, E-Journal of Chemistry, Vol. 3, No.10, pp.49-59.
5. Renjie Li, Lifen Liu, Fenglin Yang (2014), *Removal of aqueous Hg(II) and Cr(VI) using phytic acid doped polyaniline/cellulose acetate composite membrane*, Journal of Hazardous Materials 280, pp.20-30.
6. W.T.TAN (1995), *Copper(II) Adsorption by waste tea leaves and coffee powder*, Pertanika 8(2), pp.223-230 .
7. Bùi Minh Quý (2015), *Luận án tiến sĩ Hóa học*, Viện Hóa Học
8. Dương Quang Huân (2012), *Luận án tiến sĩ Hóa học*, Viện Hóa học công nghiệp Việt Nam
9. Đỗ Thị Thêu (2016), *Luận án thạc sỹ*, Trường Đại học công nghiệp Hà Nội
10. Trần Thị Hà (2005), *Luận án thạc sỹ*, Trường Đại học Khoa học tự nhiên – Đại học Quốc gia Hà Nội