Nghiên cứu khả năng hấp phụ Cu²⁺ trong môi trường nước của composite polyaniline-gương sen

Đặng Kim Tại^{1*}, Nguyễn Thị Mộng Tuyền^{1, 2}

¹Khoa Sư phạm Lý - Hóa - Sinh, Trường Đại học Đồng Tháp ²Trường THPT Long Xuyên, An Giang

Ngày nhận bài 1/6/2020; ngày chuyển phản biện 5/6/2020; ngày nhận phản biện 9/7/2020; ngày chấp nhận đăng 17/7/2020

<u>Tóm tắt:</u>

Composite polyaniline-gương sen (PANi-gương sen) được tổng hợp bằng phương pháp hóa học trong môi trường acid clohydric với sự có mặt của chất oxy hóa amoni persunfate. Đặc trưng cấu trúc vật liệu được đánh giá thông qua kết quả phân tích phổ hồng ngoại FTIR, hình thái học bề mặt vật liệu được phân tích qua ảnh SEM, diện tích bề mặt riêng được xác định bằng phương pháp BET. Nồng độ của ion Cu²⁺ trước và sau hấp phụ được xác định bằng phương pháp BET. Nồng độ của ion Cu²⁺ trước và sau hấp phụ được xác định bằng phương pháp BET. Nồng độ của thực nghiệm cho thấy pH thích hợp cho sự hấp phụ Cu²⁺ là 5,0; thời gian đạt cân bằng hấp phụ là 90 phút. Sự hấp phụ được mô tả khá tốt theo mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir với dung lượng hấp phụ cực đại là 25,91 mg/g. Động học hấp phụ Cu²⁺ của PANi-gương sen tuân theo phương trình biểu kiến bậc hai của Lagergren.

Từ khóa: composite, Cu2+, hấp phụ, mô hình hấp phụ Langmuir, polyaniline-gương sen.

Chỉ số phân loại: 1.4

Đặt vấn đề

Đồng là kim loại điển hình có mặt ở hầu hết các loại nước thải của ngành công nghiệp hoá chất, luyên kim, điên tử và xi ma. Do có độc tính cao và khả năng tích luỹ lâu dài trong cơ thể, gây ra những tác động hết sức nguy hiểm cho sức khoẻ con người và hệ sinh vật nên việc xử lý loại bỏ đồng khỏi nước và nước thải là rất cần thiết, và đòi hỏi phải có những phương pháp thích hợp, hiệu quả [1]. Một trong các phương pháp đang được nhiều người quan tâm hiện nay là sử dụng vật liệu composite tổng hợp từ polyaniline với phụ phẩm nông nghiệp để làm vật liệu hấp phụ. Hướng nghiên cứu này có nhiều ưu điểm là tân dung được nguồn nguyên liêu rẻ tiền, dễ kiếm, phương pháp tổng hợp đơn giản, đặc biệt không phát sinh bùn thải và không đưa thêm các tác nhân độc hại khác vào môi trường [2, 3]. Ngoài các phu phẩm nông nghiệp như mùn cưa, vỏ đỗ, vỏ trấu, rơm, vỏ lạc đã được nghiên cứu [4] thì gương sen là một trong các nguồn phụ phẩm nông nghiệp có khối lượng lớn ở nước ta chưa được nghiên cứu trong tổng hợp vật liệu composite polyaniline hấp phu. Ở Việt Nam, cây sen được trồng phổ biến từ Bắc vào Nam, trong đó tập trung nhiều ở các tỉnh Đồng bằng sông Cửu Long. Gương sen sau khi tách lấy hạt, chỉ một phần rất nhỏ được sử dung làm dược phẩm, phần lớn bỏ đi nên gây lãng phí một nguồn tương đối lớn cenlulose. Do đó việc sử dụng nguồn phụ phẩm nông nghiệp (gương sen) để tổng hợp ra vật liệu hấp phụ ion kim loại nặng vừa có ý nghĩa về mặt khoa học, vừa góp phần tận dụng tốt nguồn phụ phẩm sẵn có.

Trong nghiên cứu này, chúng tôi trình bày kết quả tổng hợp vật liệu composite polyaniline-gương sen (PANi-gương sen) bằng

KHOA HỌC V: CÔNG NGHỆ Việt Nam 62(11) 11.2020 phương pháp hoá học và nghiên cứu khả năng hấp phụ ion Cu²⁺ trong nước của vật liệu.

Nội dung và phương pháp nghiên cứu

Nguyên liệu

Gương sen lấy ở tỉnh Đồng Tháp (sau khi tách lấy hạt) được rửa sạch bùn, đất, cát bằng nước và được phơi ngoài trời, sấy khô ở 60°C trong 24 giờ. Sau đó sản phẩm được nghiền nhỏ đến cỡ hạt khoảng $100\div200 \ \mu m$ thu được nguồn nguyên liệu gương sen ban đầu (GS0) để điều chế vật liệu composite polyaniline-gương sen.

Các hóa chất khác được sử dụng trong nghiên cứu đều ở dạng hóa chất tinh khiết (phân tích) như: aniline, amoni persunfat $[(NH_4)_2S_2O_8]$, axit clohydric, acetone, methanol, natri hydroxyt...

Phương pháp tổng hợp vật liệu composite PANi-gương sen

Cho 10 ml aniline và 10 ml dung dịch HCl 1 M vào cốc rồi làm lạnh trong tủ lạnh 30 phút. Sau đó đặt cốc vào trong chậu thủy tinh đựng hỗn hợp đá muối để làm lạnh (0-5°C) và khuẩy trộn hỗn hợp trên với 150 ml nước cất trong 30 phút. Tiếp tục cho thêm 6,7 g gương sen (GS0) và một lượng amonium persunfat (APS) sau khi hòa tan trong 30 ml nước cất vào cốc phản ứng (với tỷ lệ mol APS:aniline tương ứng là 1:1) và tiếp tục khuẩy liên tục trong 150 phút ở 0-5°C. Sau đó để yên hỗn hợp trong 1 giờ để quá trình polymer hóa được xảy ra hoàn toàn.

Sản phẩm được lọc rửa bằng nước cất trên máy bơm hút chân không đến pH=7, rồi rửa lại bằng dung dịch hỗn hợp acetone và methanol (tỷ lệ thể tích acetone:methanol là 1:1) để loại bỏ hết

7

^{*}Tác giả liên hệ: kimtai81@gmail.com

Investigation of the adsorption abilities of Cu²⁺ in aqueous media by polyaniline-lotus seed pod composite

Kim Tai Dang^{1*}, Thi Mong Tuyen Nguyen^{1, 2}

¹Department of Education of Physics - Chemistry - Biology, Dong Thap University ²Long Xuyen High School, An Giang

Received 1 June 2020; accepted 17 July 2020

<u>Abstract:</u>

Composites based on polyaniline (PANI) and lotus seed pod (PANI-lotus seed pod) were synthesised by a chemical method in a hydrochloric acid environment with the presence of persulfate ammonium oxidant. Material structure characteristics were evaluated through FTIR analysis, material surface morphology was analysed by SEM image, the specific surface area was determined by BET method. The concentration of Cu²⁺ ions before and after adsorption was determined by atomic absorption spectrometry (AAS). Experimental results showed that the appropriate pH for adsorption of Cu²⁺ was 5.0. Time to reach the adsorption equilibrium of Cu²⁺ was 90 minutes. The adsorption was well described by the isothermal adsorption model Langmuir with the maximum adsorption capacity of 25.91 mg/g. PANI-lotus seed pod of adsorption kinetics Cu²⁺ followed pseudo-second order kinetics of Lagergren.

<u>Keywords:</u> adsorption, composite, Cu²⁺, Langmuir adsorption model, polyaniline-lotus seed pod.

Classification number: 1.4

aniline dư. Sau đó, ngâm sản phẩm trong dung dịch NH₃ 0,5 M trong 2 giờ. Sấy khô sản phẩm ở nhiệt độ 50-60°C trong thời gian 12 giờ, sau đó đem nghiền mịn rồi đưa vào bảo quản trong bình hút ẩm.

Các phương pháp xác định đặc tính của vật liệu

Cấu trúc của vật liệu được xác định bằng phổ FTIR và nhiễu xạ tia X (XRD), thành phần hóa học của vật liệu được xác định bằng EDX, hình thái học bề mặt vật liệu được phân tích qua ảnh SEM, diện tích bề mặt riêng được xác định bằng BET.

Đánh giá hoạt tính xúc tác của vật liệu điều chế

Hiệu quả xúc tác của vật liệu composite PANi-gương sen được đánh giá bởi quá trình hấp phụ ion Cu²⁺ trong nước bằng cách lấy một lượng nhất định vật liệu composite PANi-gương sen (0,3 g) cho vào 100 ml dung dịch Cu²⁺ 50 ppm. Nồng độ Cu²⁺ sau khi hấp phụ được phân tích trên máy quang phổ hấp thụ nguyên tử (AAS).

Hiệu suất hấp phụ H(%) và dung lượng hấp phụ q_e (mg/g) được tính theo các công thức sau:

$$H(\%) = \frac{C_o - C_e}{C_o} .100; \quad q_e = \frac{(C_o - C_e) .1}{m}$$

Trong đó: C_o , C_o lần lượt là nồng độ ban đầu và nồng độ sau khi hấp phụ (mg/l), V là thể tích đung dịch chất bị hấp phụ (lít), m là khối lượng chất hấp phụ (g).

Kết quả và thảo luận

Đánh giá một số đặc tính của vật liệu

Kết qua phân tích phổ hồng ngoại (FTIR): phổ FTIR của gương sen, PANi, PANi-gương sen được trình bày ở hình 1.



Hình 1. Phổ FTIR của gương sen (A), PANi (B), composite PANigương sen (C).

Từ hình 1 cho thấy, PANi-gương sen tồn tại trong composite với các dao động của nhóm chức N-H tại pic 3422 cm⁻¹, dao động của nhóm C=N tại pic 2360 cm⁻¹, dao động của nhóm chức benzoide và quinoide tại pic 1600 và 1499 cm⁻¹, dao động của



nhóm -N=quinoide=N- tại pic 1383 và 1301 cm⁻¹, dao động của nhóm C-N⁺ tại pic 1247 và 1145 cm⁻¹. Bên cạnh đó, trên phổ hồng ngoại của vật liệu composite PANi-gương sen cũng tồn tại các dao động đặc trưng cho gương sen như dao động của nhóm O-H kéo dài, nhóm này có thể tồn tại trong liên kết -OH liên phân tử, nội phân tử cenlulose, hemicenlulose và lignin tại pic 3420 cm⁻¹ và 3422 cm⁻¹; nhóm C=C vòng thơm tại pic 1457 và 1442 cm⁻¹; nhóm C-O tại khoảng vân phổ 1063-1104 cm⁻¹ [5-12]. Do đó vật liệu tổng hợp tồn tại ở dạng composite polyaniline với gương sen.

Kết quả phân tích ảnh SEM: kết quả phân tích ảnh SEM của gương sen, PANi, composite PANi-gương sen được trình bày ở hình 2.



Hình 2. Ảnh SEM của gương sen (A), PANi (B) và composite PANigương sen (C).

Quan sát ảnh SEM cho thấy, gương sen (hình 2A) sau khi nghiền mịn có dạng thớ, kích thước không đồng đều. Cấu trúc này là do thành phần chính của gương sen gồm lignin, cenlulose và hemicenlulose. PANi (hình 2B) có hình dạng các lỗ xốp với kích thước lớn. Vật liệu composite PANi-gương sen (hình 2C) sau khi tổng hợp có dạng sợi với kích thước khá đồng đều, có chứa các lỗ xốp dạng lớp xếp chồng lên nhau một cách gồ ghề, tạo ra nhiều khoảng trống trên bề mặt hơn, do đó làm tăng khả năng hấp phụ của vật liệu.

Đường đẳng nhiệt hấp phụ - khử hấp phụ nitrogen: đường đẳng nhiệt hấp phụ - khử hấp phụ N_2 của mẫu composite PANigương sen được chỉ ra trong hình 3A và phân bố kích thước lỗ xốp được trình bày trong hình 3B.



Hình 3. Đường đẳng nhiệt hấp phụ - khử hấp phụ (A) và đường phân bố kích thước lỗ xốp (B) của vật liệu PANi-gương sen.

Từ kết quả phân tích BET (hình 3) cho thấy, phân bố đường kính mao quản (hình 3B) chủ yếu nằm trong khoảng 0÷60 nm và đạt cực đại ở 58 nm thuộc dạng đường loại III (theo phân loại của IUPAC), đường kính lỗ xốp (mao quản) trung bình là 21,8314 nm (2 < d < 50). Như vậy, theo lý thuyết thì vật liệu compsite này thuộc vật liệu có cấu trúc lỗ xốp dạng marco với đường kính mao quản trung bình. Diện tích bề mặt riêng của vật liệu composite PANigương sen tổng hợp được là 50,901 (m²/g) so với diện tích bề mặt riêng của polyaniline tinh khiết (30,1 m²/g) [13] thì tăng lên khá nhiều. Thể tích lỗ xốp của vật liệu PANi-gương sen là 0,020513 (cm³/g) giảm so với thể tích lỗ xốp của polyaniline tinh khiết là 0,080 (cm³/g) [13]. Từ số liệu đã phân tích cho thấy, tuy kích thước lỗ xốp giảm nhưng diện tích bề mặt riêng vẫn tăng, bởi vì diện tích bề mặt riêng của vật liệu chính là tổng diện tích bề mặt bên ngoài và diện tích các mao quản bên trong. Mặt khác, vì các phân tử cenlulose trong gương sen có độ xốp cao đã bao phủ lên hệ thống mao quản của polyaniline nên hình thành vật liệu composite PANi-gương sen có khả năng hấp phụ tốt.

Đánh giá khả năng hấp phụ Cu²⁺ trên vật liệu composite PANi-gương sen

Thời gian đạt cân bằng hấp phụ - giải hấp: kết quả phân tích sự phụ thuộc dung lượng hấp phụ Cu^{2+} vào thời gian hấp phụ được trình bày ở hình 4.



Hình 4. Sự phụ thuộc của dung lượng hấp phụ Cu²⁺ theo thời gian hấp phụ.

Từ kết quả thu được ở hình 4 cho thấy, khi thời gian hấp phụ tăng thì hiệu suất hấp phụ và dung lượng hấp phụ tăng lên. Tuy nhiên, từ thời điểm 90 phút trở về sau dung lượng hấp phụ tăng không đáng kể, đường hấp phụ gần như nằm ngang. Như vậy, quá trình hấp phụ đạt cân bằng hay phản ứng kết thúc được chọn ở thời điểm 90 phút là thích hợp nhất.

Ành hưởng của lượng chất hấp phụ: kết quả phân tích sự phụ thuộc hiệu suất hấp phụ Cu²⁺ vào khối lượng chất hấp phụ được trình bày ở hình 5.



Hình 5. Đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc giữa hiệu suất và khối lượng chất hấp phụ Cu²⁺ của PANi-gương sen.



Từ hình 5 cho thấy, khi tăng dần lượng composite PANi-gương sen thì hiệu suất hấp phụ ion Cu^{2+} trên vật liệu này tăng (giá trị q_e giảm). Mặc dù mẫu composite PANi-gương sen 0,1 g có dung lượng hấp phụ q_e lớn nhất nhưng hiệu suất hấp phụ chỉ đạt khoảng 66,66% nên hiệu quả loại bỏ ion Cu^{2+} ra khỏi môi trường nước chưa cao. Vì thế, khối lượng composite PANi-gương sen là 0,3 g được chọn làm điều kiện thích hợp và giữ cố định cho các khảo sát tiếp theo (hiệu suất hấp phụ Cu^{2+} khoảng 91,04%).

Ảnh hưởng của pH dung dịch: kết quả phân tích sự phụ thuộc dung lượng hấp phụ Cu²⁺ vào pH của dung dịch được trình bày ở hình 6.



Hình 6. Sự phụ thuộc của dung lượng hấp phụ vào pH dung dịch.

Từ hình 6 cho thấy, composite PANi-gương sen hấp phụ ion Cu^{2+} đạt dung lượng hấp phụ cao nhất ở môi trường pH=5. Nguyên nhân là do trong dung dịch, ion Cu^{2+} tồn tại ở dạng cation nên ở môi trường acid yếu (pH=5÷6) khả năng tạo phức chelat của cặp electron tự do trong nhóm amin hay imin của composite với các cation kim loại lớn, do đó khả năng hấp phụ cation kim loại tăng lên. Còn ở môi trường acid mạnh, PANi chuyển về dạng không có các electron tự do nên không có khả năng tạo phức với cation kim loại, vì vậy mà khả năng hấp phụ kém [4]. Nhưng nếu pH quá cao sẽ xảy ra phản ứng tạo kết tủa Cu(OH)₂, không đánh giá đúng hiệu quả hấp phụ Cu²⁺ trên vật liệu: $Cu^{2+} + 2OH^- \rightarrow Cu(OH)_2$. Như vậy, môi trường pH=5 là thích hợp cho quá trình hấp phụ ion Cu²⁺ trên vật liệu composite PANi-gương sen.

Ảnh hưởng của nồng độ dung dịch Cu^{2+} *ban đầu:* kết quả phân tích sự phụ thuộc dung lượng hấp phụ vào nồng độ dung dịch Cu^{2+} ban đầu được trình bày ở hình 7.



Hình 7. Sự phụ thuộc của dung lượng hấp phụ vào nồng độ dung dịch Cu²⁺.

Kết quả ở hình 7 cho thấy, khi tăng dần nồng đô ban đầu của chất bị hấp phụ thì hiệu suất hấp phụ đều giảm nhưng dung lượng hập phụ (q) lại tăng. Nguyên nhân là khi nông độ ban đầu của các cation kim loai còn thấp, tức là dung dịch càng loãng thì sư tương tác giữa các phân tử bi hấp phu (cation kim loai) lên các trung tâm hấp phụ trên bề mặt của vật liệu hấp phụ càng thấp nên dung lượng hập phụ thập. Hơn nữa, khi nông độ cation kim loại tăng lên thì sư tương tác giữa các phân tử bị hập phu (cation kim loại) lên các trung tâm hấp phu trên bề mặt của vật liêu hấp phu càng cao nên dung lượng hấp phụ tăng là nhờ cấu trúc xốp của lignin và cenlulose có mặt trong vật liệu hập phụ. Ngoài ra, khi nông độ cation kim loai tăng có khả năng tao dang "keo cation kim loai", ngăn cản quá trình tập hợp cation kim loại lên trung tâm bề mặt vật liệu hấp phụ, nên làm giảm hiệu suất hấp phụ của nó. Từ các kết quả trên, chúng tôi lựa chọn nồng độ Cu2+ 50 mg/l và giữ cố định cho các thí nghiêm tiếp theo (hiệu suất >85%).

Khảo sát đẳng nhiệt hấp phụ ion Cu²⁺trên vật liệu composite PANi-gương sen

Để khảo sát khả năng hập phụ ion Cu^{2+} của vật liệu PANigương sen theo hai mô hình đẳng nhiệt Langmuir và Freundlich bằng cách thay đổi nồng độ ban đầu của Cu^{2+} lần lượt là 30, 50, 70, 90 và 100 mg/l. Đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc của C_e/q_e vào C_e theo phương trình đẳng nhiệt Langmuir và đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc của log(q_e) vào log(C_e) theo phương trình đẳng nhiệt Freundlich cho kết quả như trong hình 8. Các thông số hấp phụ Cu²⁺ trên vật liệu PANi-gương sen theo mô hình Langmuir và Freundlich được liệt kê ở bảng 1.



Hình 8. Đẳng nhiệt hấp phụ ion Cu²⁺ trên vật liệu composite PANigương sen theo phương trình Langmuir (A) và theo phương trình Freundlich (B).

Bảng 1. Các thông số hấp phụ Cu²⁺ trên vật liệu PANi-gương sen theo mô hình Langmuir và Freundlich.

Mô hình Langmuir	Mô hình Freundlich
y=0,0386x + 0,1559	y=0,3424x + 0,8829
R^2 =0,9946; q _m =25,91 (mg/g)	$R^2 = 0,9241; n_F = 2,92$
K _L =0,25	<i>K_F</i> =7,64

Từ kết thu được ở bảng 1 và hình 8 cho thấy, dung lượng hấp phụ Cu²⁺ cực đại của composite PANi-gương sen theo mô hình Langmuir là q_{max}=25,91 (mg/g), hằng số Langmuir K₁=0,25 (l/ mg), hằng số Freundlich K_F=7,64, hệ số n_F=2,92. Quá trình hấp phụ Cu²⁺ thuộc dạng hấp phụ vật lý vì n_F>1. Thông số R₁ tính toán Kết quả này hoàn toàn phù hợp với các nghiên cứu về hấp phụ ion kim loại nặng trong môi trường nước bằng vật liệu hấp phụ nói chung hay chế tạo từ composite polyaniline với phụ phẩm nông nghiệp nói riêng (hầu hết đều tuân theo mô hình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir) [4, 8-12].

Khảo sát động học hấp phụ ion Cu²⁺ trên vật liệu composite PANi-gương sen

Để khảo sát yếu tố động học hấp phụ ion Cu^{2+} trên vật liệu composite PANi-gương sen bằng cách đánh giá sự thay đổi của dung lượng hấp phụ theo sự thay đổi của thời gian hấp phụ từ 0 đến 150 phút. Từ đó xây dựng đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc của $ln(q_e - q_i)$ vào t theo phương trình động học biểu kiến bậc 1 và đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc của giá trị t/q_i vào t theo phương trình động học biểu kiến bậc 2 cho kết quả như trong hình 9.





Khảo sát phương trình động học hấp phụ ion Cu^{2+} trên vật liệu hấp phụ composite PANi-gương sen, qua tính toán thu được các giá trị như sau: đối với động học biểu kiến bậc 1 tính được q_e (tt)=5,7858 (mg/g); R^2 =0,9369; k_1 =0,0648 (phút⁻¹). Đối với động học biểu kiến bậc 2 tính được $q_e(tt)$ =13,4228 (mg/g); R^2 =0,9908; k_2 =0,0923 (g.mg⁻¹.phút⁻¹). Khi so sánh giá trị dung lượng hấp phụ cân bằng tính toán từ phương trình động học q_e(tt) với dùng lượng hấp phụ cân bằng theo thực nghiệm (q_e(tn)=15,82) nhận thấy, q_e theo mô hình động học bậc 2 có giá trị gần với các giá trị thực nghiệm hơn q_e tính theo mô hình động học bậc 1. Từ đó khẳng định rằng quy luật động học hấp phụ ion Cu²⁺ trong môi trường nước bằng vật liệu hấp phụ chế tạo từ composite PANi-gương sen tuân theo phương trình biểu kiến bậc 2. Do đó, cả lượng chất hấp phụ và nồng độ chất hấp phụ đều ảnh hưởng đến quá trình hấp phụ.

Kết luận

Vật liệu composite polyaniline-gương sen (PANi-gương sen) được điều chế bằng phương pháp hóa học, trong đó PANi tồn tại ở dạng trung hòa. Vật liệu có cấu trúc lỗ xốp dạng marco, đường kính mao quản trung bình (d=21,8314 nm) và có diện tích bề mặt riêng là 59,901 (m²/g). Khả năng hấp phụ Cu²⁺ của composite phụ thuộc vào pH môi trường và đạt hiệu quả tốt nhất ở pH=5. Thời gian đạt cân bằng hấp phụ là 90 phút. Lượng chất hấp phụ là 0,3 g, nồng độ Cu²⁺ là 50 mg/l. Quá trình hấp phụ Cu²⁺ trên vật liệu composite PANi-gương sen nghiệm đúng theo mô hình Langmuir. Quy luật động học hấp phụ tuân theo phương trình động học biểu kiến bậc hai. Dung lượng hấp phụ Cu²⁺ cực đại của composite PANi-gương sen đạt 25,91 mg/g.

Qua nghiên cứu nhận thấy, vật liệu composite PANi-gương sen có khả năng hấp phụ tốt Cu²⁺ trong nước. Điều này mở ra triển vọng sử dụng vật liệu hấp phụ composite PANi-gương sen để xử lý một số kim loại nặng khác trong nước cũng như có khả năng ứng dụng vật liệu này để xử lý một số nguồn nước ô nhiễm kim loại nặng trong thực tiễn.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1] Trịnh Thị Thanh (2001), Độc học, môi trường và sức khỏe con người, Nxb Đại học Quốc gia Hà Nội.

[2] Lê Văn Cát (2002), Hấp phụ và trao đổi ion trong kỹ thuật xử lý nước và nước thải, Nxb Thống kê.

[3] Lâm Minh Triết, Diệp Ngọc Sương (2000), Các phương pháp phân tích kim loại trong nước và nước thải, Nxb Khoa học và Kỹ thuật.

[4] Bùi Minh Quý (2016), Nghiên cứu tổng hợp compozit 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 hoá học, Đại học Thái Nguyên.

[5] Phạm Luận (2003), *Phương pháp phân tích phổ nguyên tử*, Nxb Đại học Quốc gia Hà Nội.

[6] Sambhu Bhadra, Dipak Khastgir, Nikhil K. Singh, Joong Hee Lee (2009), "Progress in preparation, processing and applications of polyaniline", *Progress in Polymer Science*, **34**, pp.783-810.

[7] E.T. Kang, K.G. Neoh, K.L. Tan (1998), "Polyaniline: A polymer with many interesting intrinsic redox states", *Progress in Polymer Science*, **23**, pp.277-324.

[8] 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 (IV) on polyaniline modified with activated tea residue", *Vietnam. J. Chem.*, **56(5)**, pp.559-563.

[9] Thi Tot Pham, Thi Thanh Thuy Mai, Minh Quy Bui, Thi Xuan Mai, Thi Binh Phan (2014), "Synthesis of absorbent materials based on polyaniline and agriculture waste by soaking method for removal heavy metal ions from solution", *ChemExpress*, **3(1)**, pp.1-10.

[10] Nguyễn Tuấn Dung, Hồ Thu Hương, Vũ Kế Oánh, Tô Thị Xuân Hằng (2009), "Tổng hợp hóa học polyanilin hoạt hóa bằng camphosulfonic axit", *Tạp chí H*óa học, **47(4A)**, tr.44-48.

[11] S.B. Daffalla, H. Mukhatar, M.S. Shaharun (2010), "Characterization of adsorpbent developed from rice husk: effect of surface functional group on phenol adsorption", J. Appl. Sci., 10(12), pp.1060-1067.

[12] Niladri Ballav, Sushanta Debnath, Kriveshini Pillay, Arjun Maity (2015), "Efficient removal of Reactive Black from aqueous solution using polyaniline coated ligno-cellulose composite as a potential adsorbent", *Journal of Molecular Liquids*, 209, pp.387-396.

[13] M.V. Lebedeva, A.B. Ayupov, P.M. Yeletsky, V.N. Parmon (2018), "Rice husk derived activated carbon/polyaniline composites as active materials for supercapacitors", *Int. J. Electrochem. Sci.*, **13**, pp.3674-3690.

