

BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO BỘ KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ
VIỆN NĂNG LƯỢNG NGUYÊN TỬ VIỆT NAM
-----o0o-----

HỒ THỊ YÊU LY

**NGHIÊN CỨU ĐIỀU CHẾ VÀ SỬ DỤNG MỘT SỐ HỢP
CHẤT CHITOSAN BIẾN TÍNH ĐỂ TÁCH VÀ LÀM
GIÀU CÁC NGUYÊN TỐ HÓA HỌC
(U(VI), Cu(II), Pb(II), Zn(II) và Cd(II))**

Chuyên ngành: Hóa Phân tích

Mã số ngành: 62.44.29.01

TÓM TẮT LUẬN ÁN TIÊN SĨ HÓA HỌC

ĐÀ LẠT - NĂM 2014

a) Công trình được hoàn thành tại:

TRƯỜNG ĐẠI HỌC SƯ PHẠM KỸ THUẬT TP.HCM

b) Tập thể hướng dẫn khoa học:

1. PGS.TS. NGUYỄN MỘNG SINH

2. PGS.TS. NGUYỄN VĂN SỨC

c)Phản biện luận án:

Phản biện 1:

Phản biện 2:

Phản biện 3:

Luận án sẽ được bảo vệ tại Hội đồng chấm luận án cấp nhà nước họp tại:

**VIỆN NGHIÊN CỨU HẠT NHÂN, VIỆN NĂNG LƯỢNG NGUYÊN TỬ VIỆT
NAM**

Vào hồi giờ phút, ngày tháng năm

d)Có thể tìm hiểu luận án tại:

- Thư viện Quốc gia Việt Nam
- Thư viện Viện năng lượng nguyên tử Việt Nam

ĐÀ LẠT – NĂM 2014

MỞ ĐẦU

1. Tính cấp thiết của luận án

Tận dụng những phế thải từ thủy sản hay các phụ phẩm nông nghiệp để điều chế một vật liệu hấp phụ sinh học, thân thiện với môi trường, có khả năng hấp phụ các ion kim loại là việc làm cần được quan tâm. Trong số các vật liệu hấp phụ sinh học, chitosan là một loại vật liệu polymer không độc, có khả năng phân hủy sinh học. Chitosan chưa được ghép mạch có khả năng hấp phụ tốt một số các ion kim loại từ dung dịch có pH trung tính, ở pH thấp dễ bị hòa tan gây khó khăn cho quá trình hấp phụ, đây chính là điều không thuận lợi khi sử dụng chitosan để hấp phụ các ion kim loại cho mục đích làm giàu hay tái sử dụng vật liệu. Chitosan đã được ghép mạch bền trong môi trường acid nhưng làm giảm đáng kể khả năng hấp phụ ion kim loại. Do vậy, việc không ngừng tạo ra những vật liệu trên cơ sở chitosan biến tính có độ bền cao trong môi trường acid nhưng vẫn giữ nguyên được tính chất hấp phụ của nó là rất cần thiết.

Nhằm đáp ứng yêu cầu nêu trên chúng tôi đã tiến hành điều chế chitosan khâu mạch (CTSK), chitosan khâu mạch gắn acid citric (CTSK-CT) và nghiên cứu một cách chi tiết các đặc tính hấp phụ ion kim loại cho mục đích cô lập và làm giàu một số ion kim loại trong môi trường nước.

2. Mục tiêu của luận án

- Điều chế được chitosan biến tính dạng vảy bền trong môi trường acid có khả năng hấp phụ cao các ion kim loại.

- Xác định được các đặc tính hấp phụ của các vật liệu vừa điều chế đối với các ion kim loại U(VI), Cu(II), Pb(II), Zn(II) và Cd(II) trong dung dịch nước.

- Sử dụng các kết quả đã nghiên cứu áp dụng xác định được nồng độ lượng vết các ion kim loại trong một số mẫu nước và loại bỏ ion kim loại ra khỏi môi trường nước bị ô nhiễm.

3. Ý nghĩa khoa học và thực tiễn của luận án

3.1. Ý nghĩa khoa học

- Đã điều chế được vật liệu chitosan biến tính dạng vảy (chitosan khâu mạch và chitosan khâu mạch gắn acid citric), vật liệu bền trong môi trường acid và có dung lượng hấp phụ cao đối với các ion U(VI), Cu(II), Pb(II), Zn(II) và Cd(II).

- Xác định được các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình hấp phụ của chitosan khâu mạch và chitosan khâu mạch gắn acid citric dạng vảy đối với các ion kim loại U(VI), Cu(II), Pb(II), Zn(II) và Cd(II).

- Đã xác định được các thông số động học và cân bằng hấp phụ của quá trình hấp phụ các ion kim loại lên chitosan biến tính. Xác định được dung lượng hấp phụ cực đại của vật liệu điều chế được đối với các ion kim loại nghiên cứu.

3.2. Ý nghĩa thực tiễn

- Tận dụng nguồn phế thải thủy sản để điều chế được vật liệu hấp phụ không độc hại, dễ phân hủy sinh học có dung lượng hấp phụ cao đối với các ion U(VI), Cu(II), Pb(II), Zn(II) và Cd(II).

- Trên cơ sở đó xây dựng được phương pháp cô lập làm giàu lượng vết các nguyên tố đã cho để phân tích định lượng cũng như loại bỏ chúng trong nước thải, nước bề mặt, nước ngầm và các đối tượng môi trường khác.

4. Nội dung của luận án

- Điều chế CTSK bằng cách khâu mạch chitosan với tác nhân khâu mạch glutaraldehyde và thử nghiệm độ bền của nó trong các môi trường pH khác nhau. Điều chế CTSK-CT là sản phẩm của phản ứng chitosan khâu mạch và acid citric. Nghiên cứu xác định lượng acid citric thích hợp để điều chế CTSK-CT.

- Xác định pH_{PZC} và một số tính chất vật lý của các vật liệu vừa được điều chế, khảo sát hình thái bề mặt, đo phổ hồng ngoại FT-IR.

- Nghiên cứu ảnh hưởng của các thông số như: thời gian tiếp xúc, pH dung dịch, liều lượng chất hấp phụ, nồng độ ion kim loại, nhiệt độ dung dịch thông qua quá trình nghiên cứu gián đoạn và quy hoạch thực nghiệm (chỉ nghiên cứu QHTN đối với vật liệu hấp phụ là CTSK-CT). Xác định các thông số nhiệt động QTHP các ion kim loại lên CTSK-CT.

- Nghiên cứu cân bằng hấp phụ, động học hấp phụ các ion kim loại U(VI), Cu(II), Pb(II), Zn(II) và Cd(II) lên các vật liệu vừa điều chế.

- Nghiên cứu hấp phụ dòng liên tục các ion kim loại U(VI), Cu(II) và Zn(II) trong cột nhồi CTSK-CT.

- Nghiên cứu rửa giải các ion kim loại sau khi bị hấp phụ vào cột nhồi CTSK-CT.

- Xác định hàm lượng các ion U(VI), Cu(II), Pb(II), Zn(II) và Cd(II) trong một số mẫu nước (nước sông, nước giếng khoan, nước máy).

- Xác định hiệu suất tách loại các ion U(VI), Cu(II), Pb(II), Zn(II) và Cd(II) trong mẫu nước thải công nghiệp.

5. Những đóng góp mới của luận án

1. Đã điều chế được chitosan khâu mạch gắn acid citric, một dẫn xuất của chitosan, bền trong môi trường axit, có khả năng hấp phụ tốt các ion kim loại U(VI), Cu(II), Pb(II) Zn(II) và Cd(II).

2. Luận án đã xác định một cách đầy đủ các ảnh hưởng của các thông số như pH, thời gian tiếp xúc, liều lượng chất hấp phụ và kích thước vảy đến quá trình hấp phụ các ion kim loại U(VI), Cu(II), b(II) Zn(II) và Cd(II). Xác định cơ chế hấp phụ, mô tả cân bằng hấp phụ và xác định được khả năng hấp phụ tối đa của vật liệu đã điều chế đối với các ion kim loại nghiên cứu. Xác định các thông số nhiệt động của quá trình hấp phụ các ion kim loại U(VI), Cu(II), Pb(II) Zn(II) và Cd(II) lên CTSK-CT.

3. Luận án cũng đã nghiên cứu ảnh hưởng của lưu lượng dòng chảy, nồng độ ban đầu ion kim loại và chiều cao lớp hấp phụ đến đường cong thoát bằng phương pháp hấp phụ cột của các ion kim loại U(VI), Cu(II) và Zn(II) lên cột nhồi CTSK-CT.

4 Dựa trên cơ sở các kết quả nghiên cứu đạt được, áp dụng xác định lượng vết các ion kim loại U(VI), Cu(II), Pb(II) Zn(II) và Cd(II) trong các mẫu nước máy, nước giếng, nước sông và tách loại các ion kim loại trong một số mẫu nước thải..

6. Bố cục luận án

Cấu trúc của luận án gồm phần Mở đầu, ba chương và kết luận. Trong đó:

Chương 1: Gồm 21 trang, trình bày tổng quan chitosan và kết quả nghiên cứu việc sử dụng chitosan và các dẫn xuất của nó trong hấp phụ tách loại làm giàu ion kim loại.

Chương 2: Gồm 27 trang, trình bày hóa chất cần thiết, dụng cụ, thiết bị, vật liệu và phương pháp nghiên cứu.

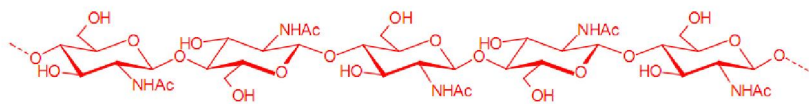
Chương 3: gồm 74 trang, Trình bày kết quả nghiên cứu và thảo luận

Ngoài ra, luận án còn có mục lục, danh sách bảng, danh sách hình, ký hiệu và chữ viết tắt, phụ lục (gồm 60 trang) và 112 tài liệu tham khảo (bao gồm cả tiếng Việt và tiếng Anh).

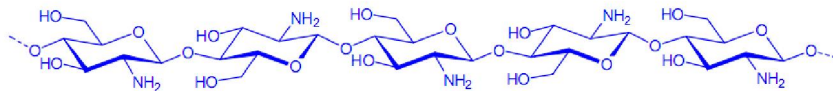
CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN

1.1. CHITOSAN VÀ DẪN XUẤT CỦA CHITOSAN

1.1.1. Cấu trúc của chitin, chitosan: Chitosan là một copolymer phân hủy sinh học bao gồm các đơn vị D – glucosamin và N – acetyl – D - glucosamin, là sản phẩm thu được từ quá trình deacetyl tách gốc acetyl khỏi nhóm amino ở vị trí C₂. Đơn vị cấu tạo trong phân tử chitosan là D – glucosamin. Liên kết β - glucozit, mỗi mắt xích lệch nhau 180⁰ tạo nên mạch xoắn.



CHITIN



CHITOSAN

1.1.2. Quy trình sản xuất chitosan

1.1.3. Tính chất lý – hóa của chitosan

Chitosan là chất rắn xốp, nhẹ, hình vảy có thể xay nhỏ với kích thước khác nhau. Chitosan có màu trắng hoặc vàng nhạt, không mùi, không vị, có khối lượng phân tử cao. Chitosan có cấu trúc tinh thể, chitosan khô không có điểm chảy. Dung dịch chitosan có độ nhớt cao. Chitosan không tan trong nước nhưng tan dễ trong các dung môi hữu cơ như acid formic, acid adipic, acid acetic...

Sự hiện diện của nhóm amin tự do trong đơn vị D – Glucosamin có thể được proton hóa trong môi trường acid làm cho chitosan hòa tan được trong môi trường acid loãng, tạo thành dung dịch có pH khoảng 4,0 – 6,4.

Chitosan tích điện dương do đó nó có khả năng liên kết hóa học với những chất tích điện âm như chất béo, lipid, cholesterol, protein và các đại phân tử. Chitin và chitosan rất có ích về mặt thương mại như là một nguồn vật chất tự nhiên do tính chất đặc biệt của chúng như tính tương thích về mặt sinh học, khả năng hấp thụ, khả năng tạo màng và giữ các ion kim loại. Hầu hết những phản ứng đặc trưng của chitin cũng là phản ứng đặc trưng của chitosan. Ngoài ra, do chitosan có nhóm amin bậc I hiện diện dọc theo chiều dài mạch phân tử nên tính chất hóa học của chitosan phong phú hơn nhiều. Đó là những phản ứng đặc trưng của nhóm amin bậc I như sự hình thành muối, sự khâu mạch... tạo ra những ứng dụng rộng lớn cho polymer này.

1.1.4. Sự khâu mạch chitosan

Khâu mạch chitosan với hai mục đích chính: để cải thiện sự đa dạng hấp thụ ion kim loại và để làm tăng độ bền của chitosan trong môi trường axit. Quá trình khâu mạch của chitosan được thực hiện bởi phản ứng của chitosan và một số các tác nhân khâu mạch là nhị chức hoặc đơn chức. Quá trình khâu mạch có thể thực hiện theo phương pháp đồng thể hoặc dị thể.

1.1.5. Một số dẫn xuất của chitin và chitosan

1.1.6. Ứng dụng của chitin/chitosan và dẫn xuất của nó

Do những thuộc tính vật lý và hóa học của chitosan mà nó được sử dụng trong nhiều loại sản phẩm và có nhiều ứng dụng trong công nghiệp và cuộc sống như trong y dược, công nông nghiệp, công nghệ in ấn, thực phẩm và công nghệ môi trường...

1.2. KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU VIỆC SỬ DỤNG CHITOSAN VÀ CÁC DẪN XUẤT CỦA NÓ TRONG HẤP PHỤ TÁCH LOẠI LÀM GIÀU ION KIM LOẠI

CHƯƠNG 2. THỰC NGHIỆM

2.1. HÓA CHẤT, THIẾT BỊ VÀ PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH

2.1.1. Hóa chất và thiết bị

➤ Các dung dịch chuẩn gốc U^{6+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} và Cd^{2+} nồng độ 1000ppm. Dung dịch acid citric, arsenazo III, $NaNO_3$, Na_2SO_4 , $NaOH$, $NaCl$, KCl , CH_3COONa , $ClCH_2COOH$ được pha từ dạng rắn tương ứng. Dung dịch glutaraldehyde, HNO_3 , H_2SO_4 , CH_3COOH và các hóa chất cần thiết khác đều được sử dụng ở dạng tinh khiết phân tích của Merck.

➤ Máy đo pH WTW 720 InoLAB, cân phân tích, cân kỹ thuật, máy lắc vòng, máy lắc kèm bể điều nhiệt, máy cất nước 2 lần, tủ sấy, máy phân tích cực phổ, máy quang phổ UV-VIS.

2.1.2. Phương pháp phân tích

- Phương quang phổ hấp phụ tử ngoại khả kiến (UV-VIS spectrometry) xác định U(VI). Ion U(VI) tạo phức màu với Arsenazo-III 0,1% (w/v) trong môi trường đệm pH = 2,5 được pha chế từ $ClCH_2COOH$ và CH_3COOH . Độ hấp thụ màu của phức U(VI) – Arsenazo-III được đo ở bước sóng 652 nm.

- Các ion kim loại Cu(II), Pb(II), Zn(II), Cd(II) được phân tích bằng phương pháp Von-Ampe hòa tan anot (ASV) với kỹ thuật von-ampe hòa tan anot xung vi phân (DP-ASV), sử dụng điện cực làm việc giọt thủy ngân treo (HDME). Quy trình xác định Cu(II), Pb(II), Zn(II), Cd(II) với các điều kiện tối ưu được thực hiện theo hướng dẫn đính kèm của máy 797 VA Computrace (Metrohm Thụy Sĩ).

2.2. VẬT LIỆU HẤP PHỤ

Điều chế chitosan khâu mạch (CTSK) và chitosan khâu mạch gắn acid citric (CTSK-CT)

Nghiên chitosan thô về dạng có kích thước nhỏ hơn, sau đó đem khâu mạch với tác nhân khâu mạch glutaraldehyde (5 g CTS + 75ml glutaraldehyde 2,5% (v/v), thời gian phản ứng 12 giờ ở nhiệt độ phòng)

Chọn lấy mẫu CTSK có kích thước vảy 0,15 – 0,45mm để điều chế chitosan khâu mạch gắn acid citric. 6g CTSK cho tác dụng với 24ml dung dịch acid citric có các nồng độ từ 1,0 – 3,0%, trộn đều hỗn hợp và lắc ở nhiệt độ phòng trong vòng 1 giờ. Cho hỗn hợp vào tủ sấy ở 60⁰C trong vòng 5 giờ, tách lấy vật liệu và rửa thật sạch lượng dư acid bằng nước cất, sấy đến trọng lượng không đổi ở 60⁰C, thu được CTSK-CT có màu đỏ thẫm.

Xác định các tính chất của vật liệu như độ trương nước, độ bền trong môi trường acid, độ đề acetyl hóa, khả năng hấp phụ ion kim loại, phần trăm glutaraldehyde và acid citric gắn vào mạch, xác định cấu trúc của vật liệu bằng phổ hồng ngoại, xác định hình thái bề mặt, pH tại điểm điện tích không, diện tích bề mặt riêng và khối lượng riêng của vật liệu.

2.3. NGHIÊN CỨU HẤP PHỤ GIÁN ĐOẠN CÁC ION KIM LOẠI LÊN CTSK VÀ CTSK-CT

2.4. NGHIÊN CỨU HẤP PHỤ CÁC ION KIM LOẠI LÊN CTSK-CT BẰNG QUY HOẠCH THỰC NGHIỆM BOX-BEHNKEN DESIGN (BBD) CỦA PHƯƠNG PHÁP ĐÁP ỨNG BỀ MẶT (RMS)

2.5. KHẢO SÁT HẤP PHỤ LIÊN TỤC CÁC ION KIM LOẠI LÊN CTSK-CT

2.6. NGHIÊN CỨU GIẢI HẤP

2.7. XÁC ĐỊNH LƯỢNG VẾT CÁC ION KIM LOẠI TRONG MỘT SỐ MẪU NƯỚC BẰNG PHƯƠNG PHÁP HẤP PHỤ LÀM GIÀU TRÊN VẬT LIỆU CTSK-CT.

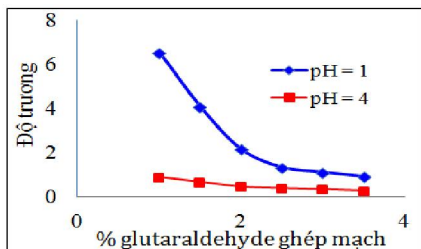
2.8. XÁC ĐỊNH HIỆU SUẤT TÁCH LOẠI CÁC ION U(VI), Cu(II), Pb(II), Zn(II), Cd(II) TRONG MỘT SỐ MẪU NƯỚC THẢI

CHƯƠNG 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

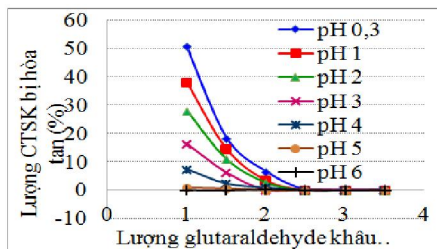
3.1. ĐIỀU CHẾ VẬT LIỆU CHITOSAN BIẾN TÍNH

3.1.1. Xác định độ trương nước của các mẫu CTSK

Kết quả xác định độ trương nước (hình 3.1) cho thấy độ trương giảm dần khi tăng nồng độ glutaraldehyde dùng để khâu mạch từ 0 – 3,5%.



Hình 3.1: Độ trương nước của CTSK



Hình 3.2. Lượng CTSK bị hòa tan theo môi trường pH khác nhau

3.1.2. Xác định độ bền trong môi trường nước có pH khác nhau của một số mẫu CTSK

Tính tan của các mẫu CTSK được minh họa ở hình 3.2. Khi CTS được khâu mạch với nồng độ glutaraldehyde càng thấp thì CTSK tan càng nhiều và khi môi trường nước có pH càng thấp, lượng CTSK bị tan càng tăng. Khi CTS được khâu mạch với nồng độ glutaraldehyde 2,5% thì gần như không tan trong môi trường nước có pH thấp ngay cả pH = 0,3.

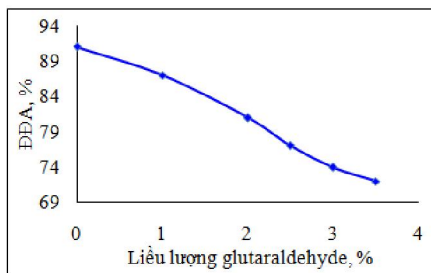
3.1.3. Xác định độ đề acetyl hóa của các mẫu CTSK

Hình 3.3 là sự phụ thuộc ĐĐA theo liều lượng glutaraldehyde tăng dần. ĐĐA giảm dần khi tăng lượng glutaraldehyde do mức độ khâu mạch tăng.

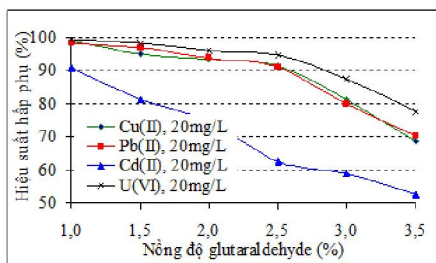
3.1.4. Khả năng hấp phụ một số ion kim loại đối với các mẫu CTSK

Hình 3.4 minh họa khả năng hấp phụ ion kim loại của các mẫu CTSK. Nhìn chung, khả năng hấp phụ ion kim loại của các mẫu CTSK giảm dần đáng kể khi mức độ khâu mạch tăng.

Dựa vào kết quả nghiên cứu đạt được chúng tôi chọn glutaraldehyde 2,5% là lượng thích hợp để điều chế chitosan khâu mạch



Hình 3.3. Sự phụ thuộc ED₅₀ theo liều lượng glutaraldehyde ghép mạch



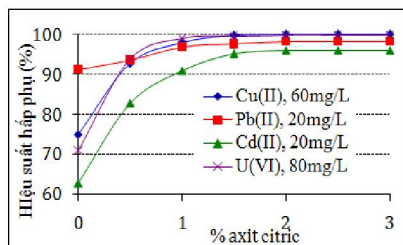
Hình 3.4. Hiệu suất hấp phụ của các ion kim loại lên CTSK với liều lượng

3.1.5. Khảo sát liều lượng acid citric dùng để ghép mạch

Hình 3.5 minh họa khả năng hấp phụ ion kim loại của các mẫu CTSK được gắn với acid citric ở nồng độ khác nhau. Khi lượng acid citric sử dụng trong phản ứng với CTSK tăng, khả năng hấp phụ ion kim loại của vật liệu tăng lên đáng kể. Từ các thông tin nêu trên, chúng tôi đã chọn nồng độ acid citric 2% để tiến hành điều chế chitosan khâu mạch gắn acid citric.

3.1.6. Xác định phần trăm glutaraldehyde gắn trong mạch CTSK và % acid citric gắn trong mạch CTSK-CT.

Bảng 3.1 trình bày kết quả xác định phần trăm glutaraldehyde (so với CTS) gắn trong mạch CTSK với liều glutaraldehyde 2,5% và phần trăm acid citric (so với CTSC) gắn vào mạch CTSK-CT với liều acid citric 2%.



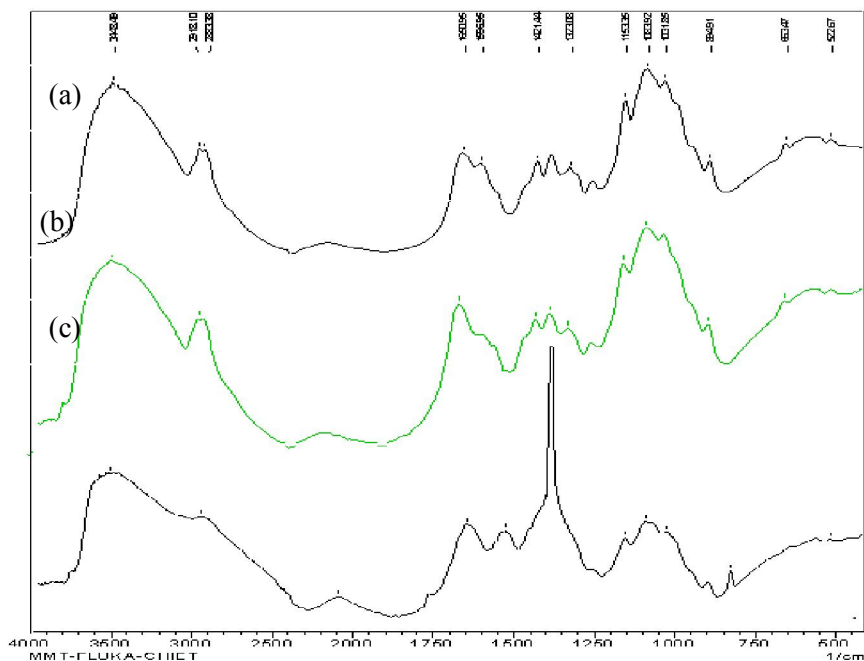
Hình 3.5. HSHP ion kim loại của CTSK gắn acid citric ở các nồng độ khác nhau

Bảng 3.1.

CTSK	% glutaraldehyde (so với CTS) đã gắn vào mạch CTS
	3,84 ± 0,13
CTSK-CT	% axit citric (so với CTSC) đã gắn vào mạch CTSC
	28,59 ± 0,03

3.1.7. Khảo sát cấu trúc của vật liệu

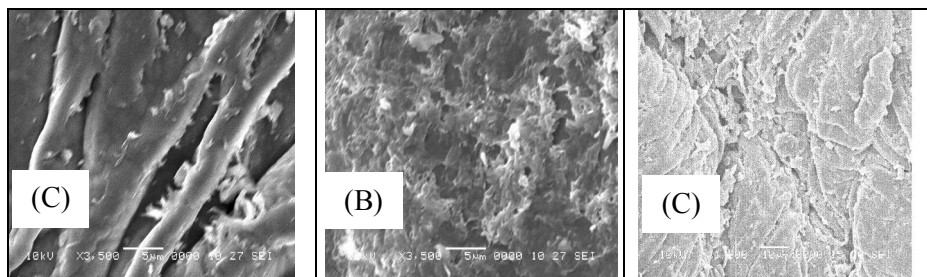
Phổ hồng ngoại (FT-IR) của CTS, CTSK, CTSK-CT được đưa ra ở các hình 3.6.



Hình 3.6. Phổ FT-IR ghép của (a) CTS; (b) CTSK; (c) CTSK-CT

3.1.8. Xác định hình dạng và kích thước của vật liệu

Ảnh chụp hình thái bề mặt bằng phương pháp chụp SEM của mẫu CTS, CTSK với lượng glutaraldehyde 2,5% và CTSK-CT ứng với lượng acid citric 2% được trình bày ở hình 3.7. Hình 3.8 là ảnh chụp các vật liệu CTS, CTSK và CTSK-CT.



Hình 3.7. Ảnh SEM CTS độ phóng đại x3500 (A); Ảnh SEM CTSK, độ phóng đại x3500 (B); SEM CTSK-CT độ phóng đại 1800 (C).



CTS

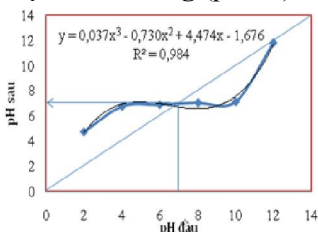
CTSK

CTSK-CT

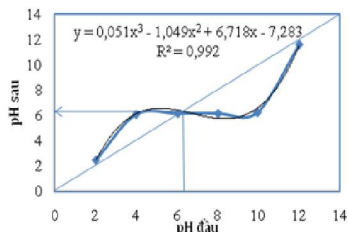
Hình 3.8: Ảnh chụp vật liệu CTS, CTSK và CTSK-CT

3.1.9. pH tại điểm điện tích không (pH_{PZC})

Hình 3.9 và 3.10 minh họa kết quả xác định pH tại điểm điện tích không của CTSK và CTSK-CT.



Hình 3.9: pH_{PZC} của CTSK



Hình 3.10: pH_{PZC} của CTSK-CT

3.1.10. Một số tính chất vật lý của vật liệu

Bảng 3.2 trình bày một số đặc trưng vật lý của vật liệu CTS, CTSK và CTSK-CT.

Bảng 3.2. Một số thông số vật lý của vật liệu

Thông số	CTS	CTSK	CTSK-CIT
Khối lượng riêng, mg/ml	0,157	0,328	0,431
Diện tích bề mặt (m ² /g)	2,283	4,987	1,643
pH	7,56	7,13	6,41
Độ ẩm (% w/w)	6,87	7,80	9,08

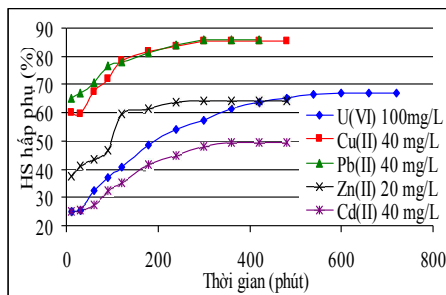
3.2. NGHIÊN CỨU HẤP PHỤ GIÁN ĐOẠN CÁC ION KIM LOẠI U(VI), Cu(II), Pb(II), Zn(II) và Cd(II) BẰNG CTSK

3.2.1. Ảnh hưởng của thời gian tiếp xúc

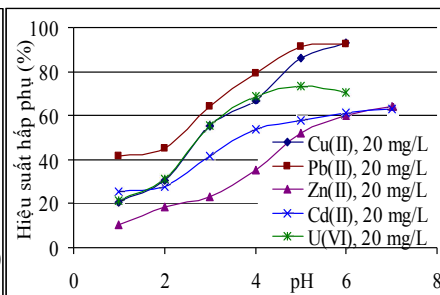
Hình 3.11 cho thấy, thời gian tiếp xúc càng dài, khả năng hấp phụ càng tăng. Thời gian tối ưu được lựa chọn của vật liệu CTSK để hấp phụ U(VI) là 600 phút, 360 phút đối với các ion kim loại còn lại.

3.2.2. Ảnh hưởng của pH

Kết quả nghiên cứu được minh họa ở Hình 3.12. Giá trị pH tối ưu quá trình hấp phụ Cu(II) và Pb(II) là 6, của Zn(II) và Cd(II) là 7, đối với U(VI) là 5.



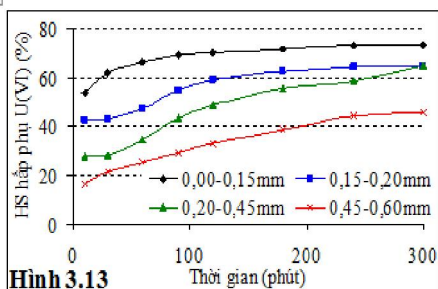
Hình 3.11. Ảnh hưởng của TG



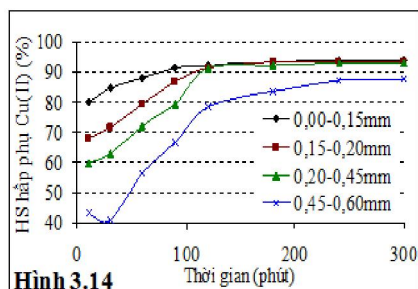
Hình 3.12. Ảnh hưởng của pH

3.2.3. Ảnh hưởng kích thước vảy của vật liệu đến hiệu suất quá trình hấp phụ

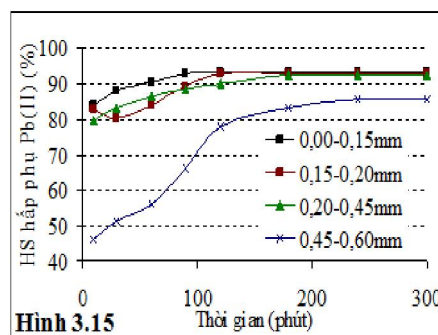
Kết quả được minh họa ở các hình 3.13; 3.14; 3.15; 3.16 cho thấy, KNHP càng cao và càng nhanh đạt tới trạng thái cân bằng khi kích thước vảy càng nhỏ đối với hầu hết các ion kim loại nghiên cứu. Chọn vảy CTSK có kích thước 0,20 - 0,45mm cho các nghiên cứu tiếp sau



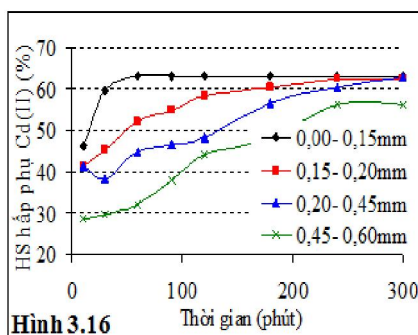
Hình 3.13



Hình 3.14



Hình 3.15

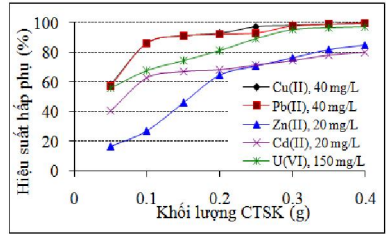


Hình 3.16

Hình 3.13; 3.14; 3.15; 3.16 lần lượt minh họa ảnh hưởng của kích thước vảy CTSK đến KNHP của U(VI), Cu(II), Pb(II), Cd(II)

3.2.4. Ảnh hưởng liều lượng chất hấp phụ đến KNHP

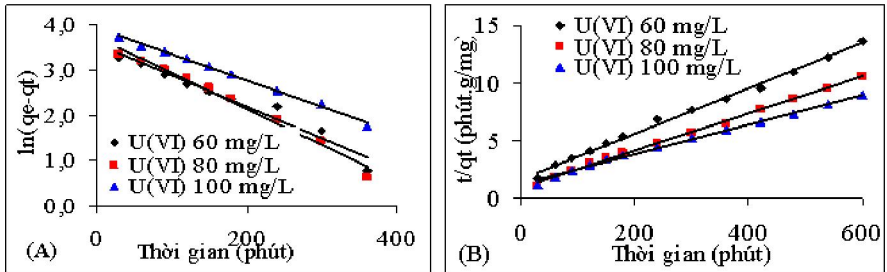
Hình 3.17 cho thấy HSHP đối với ion kim loại nói chung tăng nhanh khi lượng chất hấp phụ tăng từ 0,05 đến 0,1g, khi tiếp tục tăng lượng chất hấp phụ, HSHP tăng không đáng kể mặc dù tiếp tục tăng lượng chất hấp phụ. Đối với các ion Cu(II), Pb(II), Cd(II), lượng CTSK lựa chọn là 0,1g. Đối với Zn(II) là 0,2g. Đối với U(VI), lượng CTSK lựa chọn là 0,05g.



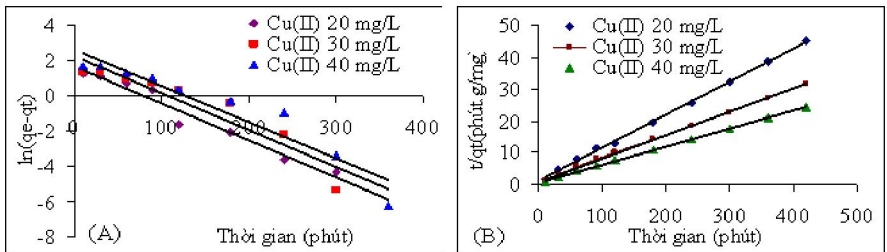
Hình 3.17. Ảnh hưởng của liều lượng CTSK đến khả năng hấp phụ các ion KL.

3.2.5. Nghiên cứu động học hấp phụ của các ion kim loại đến CTSK

Các hình 3.18; 3.19; 3.20; 3.21 là phương trình tuyến tính động học giả bậc nhất và giả bậc hai lần lượt quá trình hấp phụ U(VI), Cu(II), Pb(II) và Cd(II) lên CTSK.

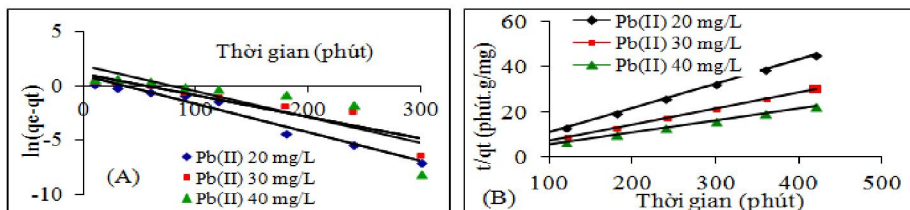


Hình 3.18. Đồ thị phương trình giả bậc nhất (A) và bậc hai (B) đối với quá trình hấp phụ ion U(VI) lên CTSK

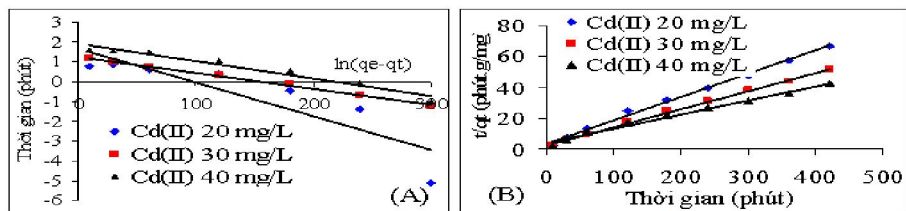


Hình 3.19. Đồ thị phương trình giả bậc nhất (A) và bậc hai (B) đối với quá trình hấp phụ ion Cu(II) lên CTSK

Có thể thấy rằng, mô hình động học hấp phụ giả bậc hai cho mỗi quan hệ tuyến tính đối với tất cả các nồng độ khảo sát của các ion U(VI), Cu(II), Pb(II) và Cd(II).



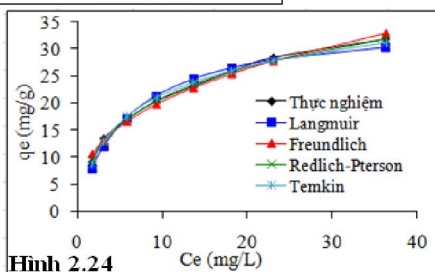
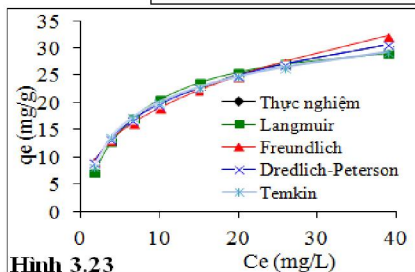
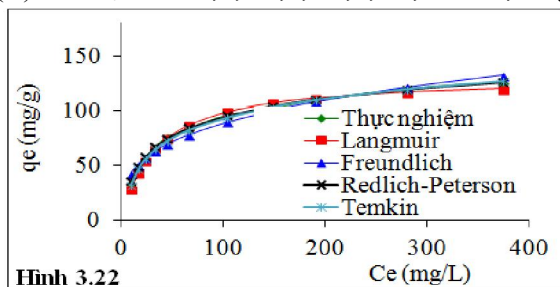
Hình 3.20. Đồ thị phương trình giả bậc nhất (A) và bậc hai (B) đối với quá trình hấp phụ ion Pb(II) lên CTSK

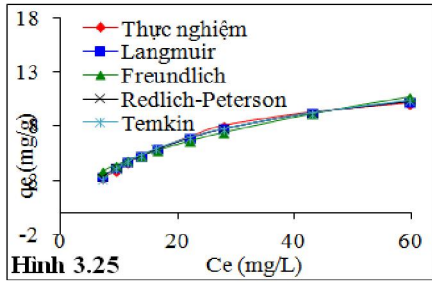


Hình 3.21. Đồ thị phương trình giả bậc nhất (A) và bậc hai (B) đối với quá trình hấp phụ ion Cd(II) lên CTSK

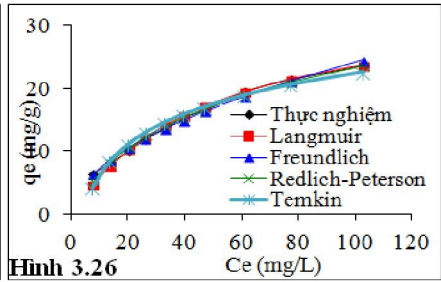
3.2.6. Nghiên cứu cân bằng hấp phụ

Các hình 3.22; 3.23; 3.24; 3.25; 3.26 lần lượt mô tả các đường đẳng nhiệt phi tuyến cân bằng hấp phụ U(VI), Cu(II), Pb(II), Zn(II) và Cd(II) lên CTSK. Có thể thấy cả bốn mô hình đều mô tả tốt quá trình hấp phụ của CTSK đối với các ion kim loại. Từ mô hình đẳng nhiệt Langmuir xác định được dung lượng hấp phụ cực đại của CTSK đối với U(VI), Cu(II), Pb(II), Zn(II) và Cd(II) lần lượt là 130,5; 33,9; 35,5; 14,4 và 35,1 mg/g.





Hình 3.25

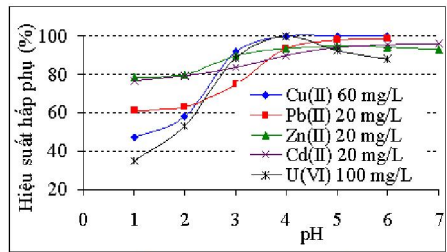


Hình 3.26

3.3. NGHIÊN CỨU HP GIÁN ĐOẠN CÁC ION KIM LOẠI U(VI), Cu(II), Pb(II), Zn(II) và Cd(II) BẰNG CHẤT HẤP PHỤ CTSK-CT

3.3.1. Ảnh hưởng của pH

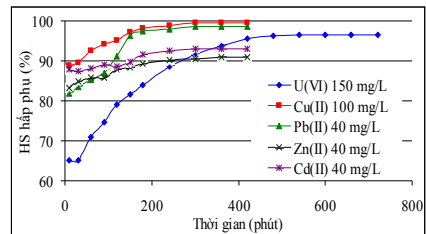
Kết quả được minh họa ở hình 3.37. Có thể thấy đối với sự hấp phụ ion Pb(II) và Cd(II), HSHP giảm khi pH giảm. Đối với sự HP U(VI) và Cu(II), khoảng pH tối ưu khá rộng từ pH = 4 đến pH = 6. Đối với sự hấp phụ ion Zn(II) HSHP tăng dần khi pH đầu tăng từ 1 đến 5 và gần như không đổi khi pH đầu tiếp tục tăng đến 7.



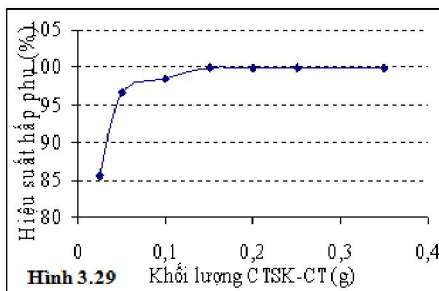
Hình 3.27. Ảnh hưởng của pH đến KNHP các ion KL của CTSK-CT

3.3.2. Ảnh hưởng của thời gian tiếp xúc

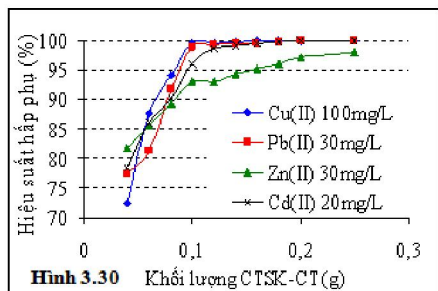
Kết quả được minh họa ở hình 3.38, cho thấy, TG để đạt cân bằng HP đối với ion U(VI) có nồng độ ban đầu 150mg/L là 660 phút, đối với Cu(II) có nồng độ ban đầu 100 mg/L là 360 phút, đối với các ion Pb(II), Zn(II) và Cd(II) có nồng độ ban đầu 40 mg/L đều đạt cân bằng hấp phụ tại thời gian 420 phút.



Hình 3.28. Ảnh hưởng của TG tiếp xúc đến KNHP ion KL của CTSK-CT



Hình 3.29



Hình 3.30

3.3.3. Ảnh hưởng liều lượng chất HP đến hiệu suất QTHP

Kết quả nghiên cứu đối với U(VI) minh họa ở hình 3.29, đối với sự hấp phụ của các ion Cu(II), Pb(II), Zn(II) và Cd(II) minh họa ở hình 3.30. Kết quả cho thấy KNHP tăng khi lượng chất hấp phụ tăng.

3.3.4. Ảnh hưởng của nhiệt độ

Kết quả nghiên cứu (toàn văn trong luận án) cho thấy, khả năng hấp phụ của CTSK-CT đối với các ion U(VI), Cu(II), Pb(II), Zn(II) và Cd(II) tăng khi nhiệt độ dung dịch tăng và quá trình hấp phụ của CTSK-CT đối với các ion Cu(II), Pb(II), Zn(II) và Cd(II) cũng là quá trình thu nhiệt, tự xảy ra trong khoảng nhiệt độ nghiên cứu (293 K – 313 K) và tốc độ hấp phụ tăng theo nhiệt độ tăng. ΔG có giá trị âm ở các nhiệt độ nghiên cứu và giá trị âm càng tăng khi nhiệt độ dung dịch tăng. Giá trị ΔH và ΔS dương.

3.3.5. Nghiên cứu động học hấp phụ

Kết quả nghiên cứu (toàn văn trong luận án) cho thấy rằng mô hình hấp phụ giả bậc hai là mô tả tốt nhất cho quá trình hấp phụ các ion U(VI), Cu(II), Pb(II), Zn(II) và Cd(II) lên CTSK-CT, chứng tỏ hấp phụ ion kim loại lên bề mặt CTSK-CT là hấp phụ hóa học đã được xác nhận

3.3.6. Nghiên cứu cân bằng hấp phụ

Từ kết quả (toàn văn trong luận án) có thể nói, cả bốn mô hình đẳng nhiệt Langmuir, Freundlich, Redlich- Peterson và Temkin đều mô tả tốt cho quá trình hấp phụ ion Pb(II) và Zn(II). Các mô hình Freundlich, Redlich- Peterson và Temkin mô tả cho sự hấp phụ U(VI), mô hình Freundlich, Redlich- Peterson mô tả cho sự hấp phụ Cu(II), mô hình Langmuir, Freundlich và Temkin mô tả cho sự hấp phụ Zn(II) lên CTSK-CT. Bảng 3.3 là dung lượng hấp phụ cực đại của CTSK và CTSK-CT đối với các ion kim loại nghiên cứu.

3.4. NGHIÊN CỨU HẤP PHỤ CÁC ION KIM LOẠI LÊN CTSK-CT BẰNG QUY HOẠCH THỰC NGHIỆM BOX-BEHNKEN DESIGN (BBD) CỦA PHƯƠNG PHÁP ĐÁP ỨNG BỀ MẶT (RMS)

Nghiên cứu quy hoạch thực nghiệm BBD đã thiết lập được phương trình hồi quy đa biến bậc hai quá trình hấp phụ các kim loại U(VI), Cu(II), Pb(II), Zn(II) và Cd(II) bằng CTSK-CT (toàn văn được trình bày trong luận án). Bảng 3.4 trình bày giá trị tối ưu hóa các thông số quá trình hấp phụ của các ion kim loại lên CTSK-CT.

Bảng 3.3. Dung lượng hấp phụ cực đại của chitosan và chitosan biến tính đối với các ion kim loại

STT	Vật liệu hấp phụ	Chất hấp phụ	Khả năng hấp phụ tối đa	Tài liệu tham khảo
1	Chitosan	Cd(II)	5,93 mg/g	[11]
2	Chitosan-PVC dạng hạt	Cd(II)	120,5 mg/g	[11]
3	Chitosan	Cu(II)	137 mg/g	[11]
4	Chitosan-PVC dạng hạt	Cu(II)	87,9 mg/g	[11]
5	Chitosan-ECH	Cu(II)	35,46 mg/g	[12]
6	Chitosan dạng hạt	Cu(II)	33,44	[106]
7	Chitosan/PVA dạng hạt	Cu(II)	47,85	[106]
8	Chitosan dạng hạt chưa khâu mạch	Cu(II)	80,71 mg/g	[104]
9	Chitosan-GLA	Cu(II)	59,67 mg/g	[104]
10	Chitosan-ECH	Cu(II)	62,47 mg/g	[104]
11	Chitosan-EGDE	Cu(II)	45,95 mg/g	[104]
12	Chitosan	Cu(II)	80 mg/g	[87]
13	Chitosan-ECH	Cu(II)	Xấp xỉ 80 mg/g	[87]
14	Chitosan-ECH	Pb(II)	34,13 mg/g	[12]
15	Chitosan dạng vảy	Pb(II)	7,27 mg/g	[107]
16	Chitosan dạng hạt	Pb(II)	35,21 mg/g	[107]
17	Chitosan	U(VI)	317 mg/g tại pH 5	[32]
18	Chitosan-ECH	U(VI)	72,46 mg/g	[30]
19	Chitosan	Zn(II)	75,0 mg/g	[11]
20	Chitosan-ECH	Zn(II)	10,21 mg/g	[12]
21	KCTS	Zn(II)	20 mg/g	[24]
22	HKCTS	Zn(II)	20 mg/g	[24]
23	Chitosan	Zn(II)	1,2095 mg/g ở 303K	[50]
24	CTSK	U(VI)	130,5 mg/g	Luận án
25	CTSK-CT	U(VI)	209,2 mg/g	Luận án
26	CTSK	Cu(II)	33,9 mg/g	Luận án
27	CTSK-CT	Cu(II)	119,0 mg/g	Luận án
28	CTSK	Pb(II)	35,5 mg/g	Luận án
29	CTSK-CT	Pb(II)	105,2 mg/g	Luận án
30	CTSK	Zn(II)	14,4 mg/g	Luận án
31	CTSK-CT	Zn(II)	82,5 mg/g	Luận án
32	CTSK	Cd(II)	35,1 mg/g	Luận án
33	CTSK-CT	Cd(II)	102,4 mg/g	Luận án

Ghi chú:

Chitosan/PVA: dẫn xuất chitosan được tổng hợp từ phản ứng của dung dịch chitosan và poly (vinyl alcohol)

Chitosan-ECH: Chitosan khâu mạch epichlorohydrin

Chitosan-EGDE: Chitosan khâu mạch ethylene glycol diglycidyl ether

Chitosan-GLA: Chitosan khâu mạch glutaraldehyde

Chitosan-PVC: Chitosan được bọc bởi poly vinyl chloride

KCTS: được tổng hợp từ phản ứng của chitosan và acid α -ketoglutaric

HKCTS: được tổng hợp từ phản ứng của KCTS và dicyclohexylcarbodiimide và hydroxylamine hydrochloride

Bảng 3.4. Các giá trị tối ưu hóa các thông số quá trình hấp phụ

Thông số	U(VI)	Cu(II)	Pb(II)	Zn(II)	Cd(II)
pH	4,2	4,5	5,0	6,1	7,0
C ₀ (mg/L)	100,0	74,8	20,0	20,0	20,0
T (°K)	323	313	313	323	309
t (phút)	211	150	180	150	180,00
Y(%)	97,35	99,99	98,76	96,04	96,36

3.5. NGHIÊN CỨU HẤP PHỤ LIÊN TỤC CÁC ION KIM LOẠI U(VI), Cu(II) VÀ Pb(II) TRÊN CỘT NHỒI CTSK-CT

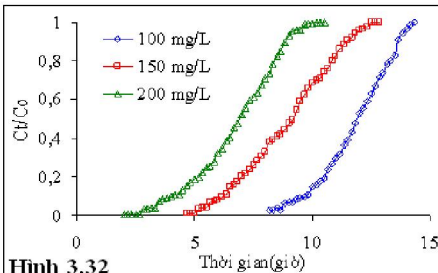
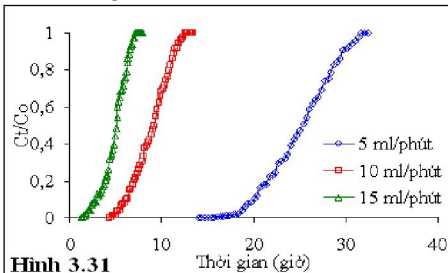
3.5.1. Nghiên cứu hấp phụ dòng liên tục U(VI) lên cột nhồi CTSK-CT

3.5.1.1. Ảnh hưởng của lưu lượng qua cột

Kết quả được thể hiện qua hình 3.31. Khi dung dịch U(VI) chảy qua cột với các lưu lượng là 5, 10 và 15 mL/phút thì thời gian tại điểm thoát tương ứng đạt được lần lượt là 18,83; 5,58; 2,25 giờ. Như vậy, điểm thoát xảy ra sớm khi lưu lượng qua cột tăng.

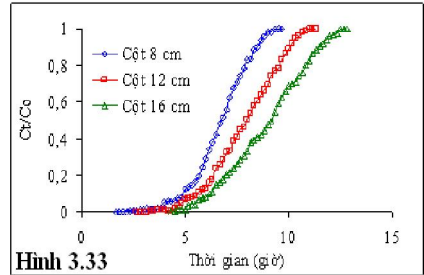
3.5.1.2. Ảnh hưởng của nồng độ đầu U(VI)

Hình 3.32 minh họa ảnh hưởng của nồng độ đầu vào của U(VI) bằng 100, 150 và 200 mg/L đến thời gian điểm thoát của quá trình hấp phụ U(VI). Từ kết quả cho thấy, thời gian đạt đến điểm thoát thu được sau 8,67; 5,58 và 3,40 giờ tương ứng với nồng độ ban đầu của U(VI) bằng 100, 150 và 200 mg/L.



3.5.1.3. Ảnh hưởng của chiều cao lớp hấp phụ

Hình 3.33. mô tả ảnh hưởng của chiều cao lớp hấp phụ đến thời gian của điểm thoát quá trình hấp phụ dòng liên tục U(VI) qua cột nhồi CTSK-CT. Kết quả cho thấy cùng với sự tăng chiều cao của lớp hấp phụ là 8, 12, 16 cm, thời gian đạt đến điểm thoát cũng tăng lên lần lượt là 4,08; 4,86 và 5,58 giờ.

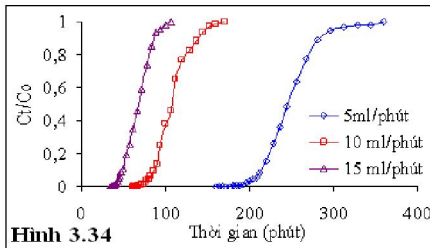


Hình 3.33

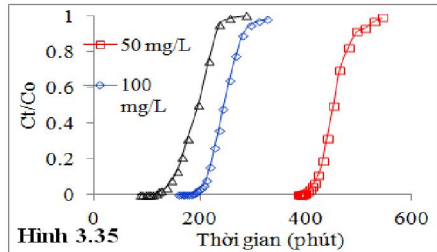
3.5.2. Nghiên cứu hấp phụ dòng liên tục Cu(II) lên cột nhồi CTSK-CT

3.5.2.1. Ảnh hưởng của lưu lượng qua cột

Kết quả được thể hiện qua hình 3.34. Có thể nhận thấy, khi dung dịch Cu(II) chảy qua cột với các lưu lượng là 5, 10 và 15 ml/phút thì thời gian tại điểm thoát tương ứng đạt được lần lượt là 205; 81; và 37 phút.



Hình 3.34



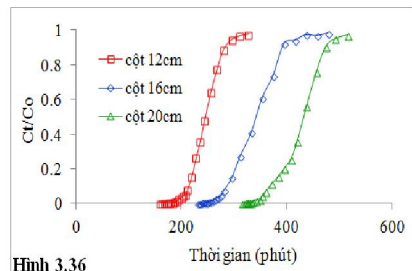
Hình 3.35

3.5.2.2. Ảnh hưởng của nồng độ đầu Cu(II)

Hình 3.35 minh họa ảnh hưởng của nồng độ đầu vào của Cu(II) tương ứng bằng 50, 100 và 150 mg/L đến thời gian điểm thoát của quá trình hấp phụ Cu(II) qua cột nhồi CTSK-CT. Từ kết quả cho thấy, thời gian đạt đến điểm thoát thu được sau 412; 208 và 139 phút tương ứng với nồng độ ban đầu của Cu(II) bằng 50, 100 và 150 mg/L.

3.5.2.3. Ảnh hưởng của chiều cao lớp hấp phụ

Hình 3.36. đưa ra ảnh hưởng của chiều cao lớp hấp phụ đến thời gian của điểm thoát quá trình hấp phụ dòng liên tục Cu(II) qua cột nhồi CTSK-CT. Kết quả cho thấy cùng với sự tăng chiều cao của lớp hấp phụ là 12, 16, 20 cm, thời gian đạt đến điểm thoát cũng tăng lên lần lượt là 208; 276 và 354 phút.

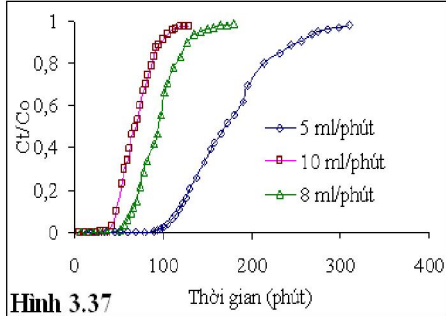


Hình 3.36

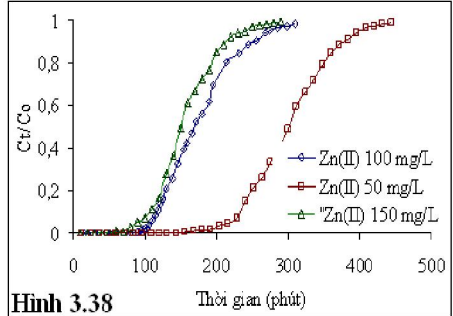
3.5.3. Nghiên cứu hấp phụ dòng liên tục Zn(II) lên cột nhồi CTSK-CT

3.5.3.1. Ảnh hưởng của lưu lượng qua cột

Kết quả nghiên cứu ứng với lưu lượng chảy qua cột với tốc độ 5, 8 và 10 mL/phút được minh họa ở hình 3.37. Khi dung dịch Zn(II) chảy qua cột với lưu lượng thay đổi từ 5, 8 và 10 mL/phút, thì thời gian tại điểm thoát tương ứng đạt được lần lượt là: 108, 59 và 44 phút.



Hình 3.37



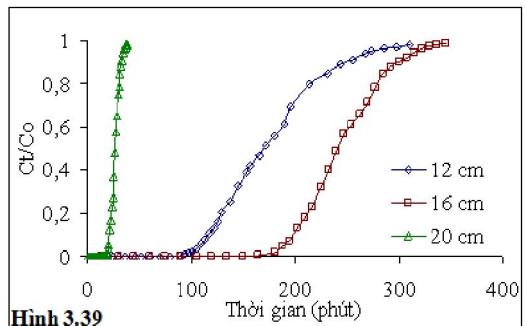
Hình 3.38

3.5.3.2. Ảnh hưởng của nồng độ đầu Zn(II)

Kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của nồng độ đầu vào của Zn(II) ứng với 50, 100 và 150 mg/L minh họa ở hình 3.38. Kết quả nghiên cứu cho thấy thời gian đạt đến điểm thoát thu được sau 218; 108 và 89 phút tương ứng với nồng độ ban đầu của Zn(II) bằng 50, 100 và 150 mg/L.

3.5.3.3. Ảnh hưởng của chiều cao lớp hấp phụ

Kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của chiều cao lớp hấp phụ tương ứng 12, 16, 20 cm lần lượt được minh họa ở hình 3.39. Kết quả cho thấy cùng với sự tăng chiều cao của lớp hấp phụ là 12, 16 và 20cm, thời gian đạt đến điểm thoát cũng tăng lên lần lượt là 108; 188 và 250 phút.



Hình 3.39

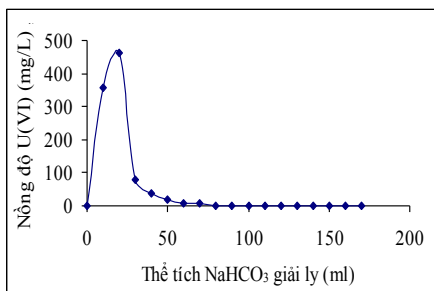
3.6. GIẢI HẤP

3.6.1. Kết quả giải hấp U(VI)

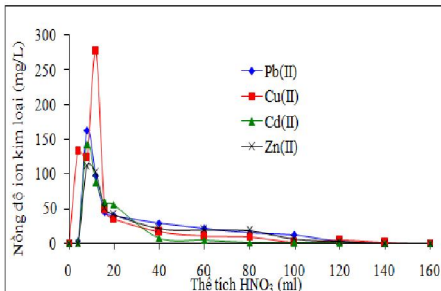
Hình 3.40 trình bày kết quả giải hấp U(VI) bằng dung dịch NaHCO₃ 0,2N. Kết quả cho thấy, với 130 ml NaHCO₃ 0,5N là có thể giải hấp toàn bộ lượng U(VI) đã bị hấp phụ vào vật liệu.

3.6.2. Kết quả giải hấp các ion Cu(II), Pb(II), Zn(II) và Cd(II)

Hình 3.41 trình bày kết quả giải hấp đối với các ion Cu(II), Pb(II), Zn(II) và Cd(II) bằng dung dịch HNO₃ 0,1N. Kết quả cho thấy, đối với hầu hết các ion kim loại nghiên cứu, Với khoảng 140 ml HNO₃ 0,1N có thể giải hấp các ion Pb(II), Zn(II), Cd(II) đã hấp phụ bão hòa vào 1g CTSK-CT và đối với Cu(II) là 160ml. Kết quả nghiên cứu giải hấp các ion kim loại cho thấy có thể sử dụng vật liệu CTSK-CT vào mục đích hấp phụ để tách làm giàu ion kim loại cho kỹ thuật phân tích lượng vết ion kim loại.



Hình 3.40. Kết quả giải hấp U(VI) ra khỏi vật liệu hấp phụ CTSK-CT



Hình 3.41. Kết quả giải hấp các ion Cu(II), Pb(II), Zn(II) và Cd(II)

3.7. Kết quả xác định nồng độ các ion U(VI), Cu(II), Pb(II), Zn(II) và Cd(II) trong một số mẫu nước

Bảng 3.5 trình bày kết quả xác định nồng độ các ion U(VI), Cu(II), Pb(II), Zn(II) và Cd(II) trong các mẫu nước máy, nước sông và nước giếng.

Do các ion có nồng độ lượng vết, dưới ngưỡng phát hiện của máy phân tích nên được làm giàu bằng phương pháp hấp phụ trên vật liệu CTSK-CT. Bảng 3.6 là kết quả xác định nồng độ các ion kim loại trong các mẫu phân tích đã được làm giàu.

Kết quả phân tích cho thấy, hàm lượng Zn(II) trong các mẫu nước máy, nước giếng và nước sông khá lớn, có thể xác định trực tiếp bằng phương pháp von-ampe hòa tan. Tuy nhiên, hàm lượng Zn(II) có trong các mẫu nước máy và nước giếng đều nằm trong giới hạn cho phép theo tiêu chuẩn Việt Nam về nước uống (QCVN 01: 2009/BYT), hàm lượng Zn(II) trong nước sông cũng nằm trong giới hạn A₁ của quy chuẩn VN về nước mặt (QCVN 08-2008 BTNMT). Hàm lượng các ion Cu(II), Pb(II) và Cd(II) trong các mẫu nước máy và nước giếng đều nằm trong giới hạn cho phép theo quy chuẩn Việt nam về nước uống (QCVN 01: 2009/BYT), hàm lượng các ion Cu(II), Pb(II) và Cd(II) trong nước sông cũng nằm trong giới hạn A₁ của quy chuẩn VN về nước mặt (QCVN 08-2008 BTNMT).

Bảng 3.5. Kết quả xác định sơ bộ nồng độ các ion trong các mẫu nước

Hàm lượng, µg/L	Nước máy	Nước giếng	Nước sông
U(VI)	Lượng vết	Lượng vết	Lượng vết
Cu(II)	Lượng vết	Lượng vết	Lượng vết
Pb(II)	Lượng vết	Lượng vết	Lượng vết
Cd(II)	Lượng vết	Lượng vết	Lượng vết
Zn(II), mg/L	0,056 ± 0,006	0,009 ± 0,001	0,017 ± 0,003

Bảng 3.6. Kết quả xác định nồng độ các ion trong các mẫu nước sau khi được làm giàu

Hàm lượng, µg/L	Nước máy	Nước giếng	Nước sông
U(VI)	0,22 ± 0,06	0,35 ± 0,02	0,55 ± 0,02
Cu(II)	3,64 ± 0,23	1,05 ± 0,03	2,00 ± 0,56
Pb(II)	0,84 ± 0,02	0,93 ± 0,04	1,84 ± 0,12
Cd(II)	0,12 ± 0,01	0,11 ± 0,01	0,07 ± 0,01

3.8. Kết quả xác định hiệu suất tách loại các ion U(VI), Cu(II), Pb(II), Zn(II) và Cd(II) trong mẫu nước thải công nghiệp

Quy trình xác định hiệu suất tách loại các ion U(VI), Cu(II), Pb(II), Zn(II) và Cd(II) trong một số mẫu nước thải công nghiệp được trình bày ở chương 2, mục 2.7 (toàn văn trong luận án). Bảng 3.7 là kết quả xác định sơ bộ hàm lượng các ion kim loại và hiệu suất tách loại các ion kim loại trong môi trường nước thải. Kết quả cho thấy, hiệu suất tách loại các ion kim loại trong môi trường nước thải đạt khá cao trên 99%. Từ kết quả nghiên cứu đạt được cho thấy có thể sử dụng vật liệu CTSK-CT để loại bỏ các ion kim loại U(VI), Cu(II), Pb(II) và Zn(II) ra khỏi môi trường nước bị ô nhiễm.

Bảng 3.7. Kết quả xác định hiệu suất tách loại các ion KL trong các mẫu nước thải

Hàm lượng các ion KL mg/L		KCN Quận 9	KCN Nhơn Trạch	KCN Biên Hòa
U(VI)	Co ± SD (mg/L)	Lượng vết	Lượng vết	Lượng vết
	Hiệu suất ± SD, %	99,98 ± 0,03	99,96 ± 0,04	99,97 ± 0,03
Cu(II)	Co ± SD (mg/L)	0,23 ± 0,08	0,19 ± 0,09	0,31 ± 0,07
	Hiệu suất ± SD, %	99,96 ± 0,05	99,94 ± 0,08	99,98 ± 0,04
Pb(II)	Co ± SD (mg/L)	0,18 ± 0,07	0,11 ± 0,09	0,09 ± 0,05
	Hiệu suất ± SD, %	99,46 ± 0,10	99,44 ± 0,12	99,30 ± 0,11
Zn(II)	Co ± SD (mg/L)	0,47 ± 0,06	0,75 ± 0,05	0,59 ± 0,04
	Hiệu suất ± SD, %	99,50 ± 0,13	99,48 ± 0,09	99,30 ± 0,12
Cd(II)	Co ± SD (mg/L)	0,05 ± 0,01	0,04 ± 0,02	0,07 ± 0,01
	Hiệu suất ± SD, %	99,12 ± 0,13	99,06 ± 0,12	99,10 ± 0,14

KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ

❖ KẾT LUẬN

Luận án thực hiện việc nghiên cứu điều chế sử dụng một số hợp chất chitosan biến tính để tách và làm giàu các nguyên tố hóa học với các kết quả đạt được như sau:

1. Từ chitosan, sử dụng phương pháp khâu mạch hóa học, chúng tôi đã điều chế được chitosan khâu mạch với tác nhân khâu mạch glutaraldehyde (5 g CTS + 75ml glutaraldehyde 2,5% (v/v), thời gian phản ứng 12 giờ ở nhiệt độ phòng) và chitosan khâu mạch gắn acid citric bền trong môi trường acid (6 g CTSK + 24 ml acid citric 2% (w/v), lắc ở nhiệt độ phòng khoảng 1 giờ, phản ứng ở 60°C khoảng 5 giờ) và đã khảo sát chi tiết về đặc trưng của vật liệu.

2. Đã nghiên cứu đầy đủ các tham số ảnh hưởng đến quá trình hấp phụ ion kim loại của cả hai vật liệu. Đối với CTSK, các tham số như pH, thời gian tiếp xúc và liều lượng chất hấp phụ đều ảnh hưởng đáng kể đến hiệu quả hấp phụ các ion kim loại U(VI), Cu(II), Pb(II), Zn(II) và Cd(II). pH mà tại đó quá trình hấp phụ của CTSK đạt hiệu suất cao đối với ion U(VI) là 5, đối với Cu(II), Pb(II) là 6 và Zn(II), Cd(II) là 7. Thời gian đạt trạng thái cân bằng hấp phụ đối với U(VI) là 660 phút, còn đối với các ion Cu(II), Pb(II), Zn(II) là 360 phút, đối với Cd(II) là 420 phút. Lượng chất hấp phụ càng tăng, khả năng hấp phụ càng cao.

3. Đối với chất hấp phụ là CTSK-CT, nghiên cứu xác định ảnh hưởng của các tham số được thực hiện theo cả hai cách, nghiên cứu theo phương pháp cổ điển (ảnh hưởng riêng lẻ từng tham số) và bằng quy hoạch thực nghiệm Box-Behken của phương pháp đáp ứng bề mặt. Nghiên cứu theo phương pháp cổ điển đã xác định được pH mà tại đó quá trình hấp phụ của CTSK-CT đạt hiệu suất cao đối với ion U(VI) là 4, đối với Cu(II) là 4-6, đối với Pb(II) là 6, đối với Zn(II) là 5-6 và đối với Cd(II) là 7. Thời gian đạt trạng thái cân bằng hấp phụ đối với U(VI) là 540 phút, còn đối với các ion Cu(II), Pb(II) là 360 phút, đối với Zn(II) và Cd(II) là 420 phút. Lượng chất hấp phụ CTSK-CT càng tăng, khả năng hấp phụ càng cao. Nghiên cứu theo phương pháp QHTN đã xác định được ảnh hưởng của các tham số riêng biệt và ảnh hưởng kết hợp của các tham số đến hiệu suất hấp phụ. Dung lượng hấp phụ cực đại các ion U(VI), Cu(II), Pb(II), Zn(II) và Cd(II) ở giá trị pH tối ưu lần lượt là 4,2; 4,5; 5,0; 6,1; và 7,0. Nồng độ các ion kim loại tại đó cho hiệu suất hấp phụ là cực đại là 100 và 75 mg/L lần lượt đối với ion U(VI) và Cu(II), 20 mg/L đối với cả ba ion Pb(II), Zn(II) và Cd(II). Nhiệt độ dung dịch tại đó hiệu suất hấp phụ đạt cực đại đối với các ion U(VI) và Zn(II) là 50°C, đối với ion Cu(II) và Pb(II) là 40°C, đối với Cd(II)

là 36⁰C. Trong khoảng thời gian nghiên cứu, thời gian tại đó hiệu suất hấp phụ đạt cực đại đối với U(VI) là 211 phút, đối với Pb(II) và Cd(II) là 180 phút, đối với Cu(II) và Zn(II) là 150 phút.

4. Kết quả nghiên cứu động học hấp phụ dựa vào phương trình giả bậc nhất và giả bậc hai cho thấy quá trình hấp phụ của các ion U(VI), Cu(II), Pb(II), Zn(II) và Cd(II) lên cả hai vật liệu CTSK và CTSK-CT đều tuân theo động học giả bậc hai. Nghiên cứu đẳng nhiệt hấp phụ cho thấy quá trình hấp phụ của CTSK đối với các ion U(VI), Cu(II), Pb(II), Zn(II) và Cd(II) đều tuân theo các mô hình Langmuir, Freundlich, Temkin và Redlich-Peterson. Đối với vật liệu CTSK-CT có sự khác biệt, với các ion U(VI), Pb(II) và Zn(II), quá trình hấp phụ tuân theo cả bốn mô hình Langmuir, Freundlich, Temkin và Redlich-Peterson. Với ion Cu(II), quá trình hấp phụ chỉ tuân theo mô hình đẳng nhiệt Freundlich và Redlich-Peterson, chỉ tuân theo mô hình Langmuir và Temkin khi dung dịch nghiên cứu chứa lượng bé Cu(II). Với ion Cd(II) quá trình hấp phụ không tuân theo mô hình Redlich-Peterson. Khả năng hấp phụ cực đại của CTSK đối với U(VI), Cu(II), Pb(II), Zn(II) và Cd(II) lần lượt là 130,5; 33,9; 35,5; 14,4 và 35,1 mg/g. Khả năng hấp phụ cực đại của CTSK-CT đối với U(VI), Cu(II), Pb(II), Zn(II) và Cd(II) lần lượt là 209,2; 119,0; 105,2; 82,5 và 102,4 mg/g.

5. Phương pháp hấp phụ dòng liên tục các ion U(VI), Cu(II) và Zn(II) trên cột nhồi chất hấp phụ CTSK-CT đã được nghiên cứu với các ảnh hưởng của lưu lượng qua cột, nồng độ ion kim loại ban đầu và chiều cao lớp hấp phụ đến thời gian phục vụ. Trên cơ sở của đường cong thoát. Thời gian của điểm thoát đã được xác định. Mô hình Borhan-Adam được áp dụng để xác định các tham số của cột hấp phụ. Lựa chọn tỷ số C/C_0 thích hợp, chúng tôi đã xác định được các tham số trong mô hình phân tích thời gian phục vụ. Đây là cơ sở để xác định thời gian đạt đến điểm thoát trong thiết kế cột xử nước chứa ion kim loại mà không cần phải nghiên cứu lại.

6. Nghiên cứu giải hấp cho thấy, với 130 ml NaHCO₃ 0,2N có thể giải hấp toàn bộ lượng U(VI) đã hấp phụ bão hòa vào 1 g CTSK-CT. Với khoảng 140 ml HNO₃ 0,1N có thể giải hấp các ion Pb(II), Zn(II), Cd(II) đã hấp phụ bão hòa vào 1g CTSK-CT và đối với Cu(II) là 160ml.

7. Đã xác định nồng độ lượng vết các ion U(VI), Cu(II), Pb(II), Zn(II) và Cd(II) trong một số mẫu nước bằng phương pháp hấp phụ làm giàu qua cột nhồi CTSK-CT. Đã xác định được hiệu suất tách loại các ion kim loại U(VI), Cu(II), Pb(II), Zn(II) và Cd(II) trong một số mẫu nước thải công nghiệp.

❖ KIẾN NGHỊ HƯỚNG NGHIÊN CỨU TIẾP THEO

1. Tiếp tục khảo sát khả năng hấp phụ của vật liệu CTSK-CT đối với các ion kim loại khác.
2. Tiếp tục nghiên cứu hấp phụ dòng liên tục cho các ion kim loại khác và sử dụng các mô hình toán học khác Thomas, Yan, Yoon và Nelson ... để tính toán các thông số mô hình hấp phụ.
3. Tiếp tục nghiên cứu khả năng tái sử dụng của vật liệu.
4. Sử dụng vật liệu CTSK-CT là chất hấp phụ xử lý một hệ nước thải cụ thể và tính toán lợi ích kinh tế khi đưa vào sử dụng.

DANH MỤC CÔNG TRÌNH

❖ DANH MỤC CÔNG TRÌNH ĐÃ CÔNG BỐ

1. Hồ Thị Yêu Ly (2010), “Nghiên cứu đặc tính hấp phụ các ion Cu(II) và Pb(II) trong dung dịch lỏng bằng chitosan khâu mạch”, *Khoa học giáo dục kỹ thuật*, Số 12, tr. 57-64.
2. Hồ Thị Yêu Ly, Nguyễn Mộng Sinh, Nguyễn Văn Súc (2010), “Hấp phụ Cd(II) trong dung dịch lỏng bằng chitosan khâu mạch”, *Tạp chí Hóa học*, **48**(4C), Tr. 300-305.
3. Hồ Thị Yêu Ly, Phan Thị Anh Đào, Nguyễn Thị Bạch Lê, Nguyễn Thị Minh Nguyệt, Võ Thị Nga (2010), “Nghiên cứu điều chế sử dụng hợp chất chitosan biến tính để tách và làm giàu các ion kim loại nặng và độc cho kỹ thuật phân tích cực phổ”, mã số: **B2008-22-25** - Đề tài nghiên cứu khoa học cấp bộ, Trường Đại Học Sư Phạm Kỹ Thuật.
4. Hồ Thị Yêu Ly (2011) “Nghiên cứu hấp phụ Uranium trong dung dịch lỏng bằng chitosansunfat” (2011), mã số: **T2010-68** - Đề tài nghiên cứu khoa học cấp trường, Trường Đại Học Sư Phạm Kỹ Thuật.
5. Hồ Thị Yêu Ly, Nguyễn Mộng Sinh, Nguyễn Văn Súc, Nguyễn Thị Thúy An, Phạm Hoàng Yên (2011), “Hấp phụ Zn(II) trong dung dịch lỏng bằng chitosan khâu mạch”, *Tạp chí Phân tích Hóa, Lý và Sinh*, **16**(1), Tr. 28-33.
6. Hồ Thị Yêu Ly, Nguyễn Mộng Sinh, Nguyễn Văn Súc, Võ Quang Mai, Nguyễn Thị Thúy An (2011), “Hấp phụ U(VI) từ dung dịch lỏng trên chitosan khâu mạch”, *Tạp chí Phân tích Hóa, Lý và Sinh*, **16**(2), Tr. 29-31.
7. Hồ Thị Yêu Ly, Nguyễn Mộng Sinh, Nguyễn Văn Súc, Võ Thị Nhật Hà (2011), “Hấp phụ Cu(II) bằng chitosan biến tính: Nghiên cứu cân bằng”, *Tạp chí Phân tích Hóa, Lý và Sinh*, **16**(3), Tr. 32-37.

8. Nguyen Van Suc and Ho Thi Yeu Ly (2011), “Adsorption of U(VI) from aqueous solution onto modified chitosan”, *ChemTech*, **3**(4), pp. 1993-2002.
9. Ho Thi Yeu Ly, Vo Quang Mai, Nguyen Mong Sinh, Nguyen Van Suc (2012), “Adsorption equilibrium studies of uranium (VI) onto cross-linked chitosan-citric acid”, *Nuclear Science and Technology, ISSN 1810-5408*, **2**, pp. 16 – 22.
10. Hồ Thị Yêu Ly, Nguyễn Thị Tịnh Âu (2012) “Nghiên cứu hấp phụ uranium (VI) lên chitosan biến tính”, mã số: **T2012-26TD** - Đề tài nghiên cứu khoa học cấp trường trọng điểm, Trường Đại Học Sư Phạm Kỹ Thuật.
11. Nguyen Van Suc and Ho Thi Yeu Ly (2013), “Lead (II) Removal from aqueous solution by chitosan flakes modified with citric acid via crosslinking with glutaraldehyde” *J Chem Technol Biotechnol*, (wileyonlinelibrary.com) DOI 10.1002/jctb.4013.
12. Ho Thi Yeu Ly, Nguyen Mong Sinh, Nguyen Van Suc, Ho Thi Thuy Trinh (2012), “Adsorption thermodynamic and kinetic studies of cadmium(II) onto modified chitosan”, *Tạp chí khoa học và công nghệ*, **50** (3D), Tr. 921-931.
13. Nguyen Van Suc and Ho Thi Yeu Ly (2012), “Adsorption of U(VI) from aqueous solution by chitosan grafted with citric acid via crosslinking with glutaraldehyde”, *Chemical Engineering & Process Technology*, **3**:128.doi:10.4172/2157-7048.1000128
14. Ho Thi Yeu Ly, Nguyen Van Suc (2013), “Adsorption equilibrium studies of zinc(II) by modified chitosan flakes”, *Tạp chí Hóa học*, **51** (3AB), Tr. 62-66.
15. Ho Thi Yeu Ly, Vo Quang Mai, Nguyen Mong Sinh (2013), “Adsorption zinc (II) onto modified chitosan: thermodynamic and kinetic studies” *Tạp chí Hóa học*, **51** (3AB), Tr. 67-71.

❖ DANH MỤC CÔNG TRÌNH THAM DỰ HỘI NGHỊ

16. Hồ Thị Yêu Ly, Nguyễn Mộng Sinh, Nguyễn Văn Sứ, “Hấp phụ Pb(II) bằng chitosan khâu mạch: Nghiên cứu động học và cân bằng hấp phụ”. Tham dự Hội nghị khoa học Trường Đại học Khoa học Tự Nhiên lần thứ 7 – Tháng 11/2010. Oral. Quyển tóm tắt nội dung báo cáo khoa học (2010), Tiểu ban hóa học, Mục III-P.3.55.
17. Hồ Thị Yêu Ly, Nguyễn Mộng Sinh, “Adsorption of cadmium (II) in aqueous solution on gross-linked chitosan”, Tham dự Hội nghị khoa học The third Symposium on Green Chemistry, Trường Đại học Khoa học Tự Nhiên. Tháng 7/2010. Oral, Abstracts (2010). Part 3: Environment.

18. Hồ Thị Yêu Ly, Nguyễn Mộng Sinh, Nguyễn Văn Súc, Võ Thị Nhật Hà, “Hấp phụ Pb(II) bằng chitosan khâu mạch: Nghiên cứu động học và cân bằng hấp phụ”. Tham dự Hội nghị khoa học Công nghệ xanh và Phát triển bền vững Trường Đại học SPKT – Tháng 9/2011. Oral. Quyền tóm tắt nội dung báo cáo khoa học (2011) kèm CD nội dung báo cáo khoa học, Phân ban Công nghệ Hóa học Thực phẩm và Môi trường, Tr. 92-97.
19. Hồ Thị Yêu Ly, Võ Quang Mai, Nguyễn Mộng Sinh, Nguyễn Văn Súc, “Adsorption equilibrium studies of uranium (VI) onto cross-linked chitosan-citric acid” Tham dự Hội nghị khoa học KH&CN Hạt nhân toàn quốc lần thứ IX do Hội NLNT Việt Nam, VNLNT và Sở KHCN phối hợp tổ chức tại Ninh Thuận – Tháng 8/2011. Oral. Quyền nội dung báo cáo khoa học (2011).
20. Hồ Thị Yêu Ly, Nguyễn Văn Súc, Võ Thị Nhật Hà and Nguyễn Mộng Sinh, “copper (II) adsorption from aqueous solution onto modified chitosan: thermodynamic and kinetic studies”, The 2012 international conference on green technology and sustainable development.
- Hồ Thị Yêu Ly, Võ Quang Mai, Nguyễn Mộng Sinh, “Adsorption zinc (II) onto modified chitosan: thermodynamic and kinetic studies” Tham dự Hội nghị Khoa học toàn quốc lần thứ V – “Hóa Vô cơ – Phân bón – Đất hiếm” tại Nha Trang – Tháng 6/2013. **Oral.** Tuyển tập các công trình khoa học Hóa Vô cơ - Phân bón – Đất hiếm toàn quốc lần thứ V.