

**BỘ GIÁO DỤC
VÀ ĐÀO TẠO**

**VIỆN HÀN LÂM KHOA HỌC
VÀ CÔNG NGHỆ VIỆT NAM**

HỌC VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ



NGUYỄN VĂN HÙNG

**NGHIÊN CỨU BIẾN TÍNH TINH BỘT, CHẾ TẠO VẬT
LIỆU MONTMORILLONITE-TINH BỘT ĐỊNH
HƯỚNG ỨNG DỤNG XỬ LÝ MÔI TRƯỜNG**

TÓM TẮT LUẬN ÁN TIẾN SĨ HÓA HỮU CƠ

Mã số: 9 44 01 14

Thành phố Hồ Chí Minh – Năm 2024

Công trình được hoàn thành tại: Học viện Khoa học và Công nghệ - Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

Người hướng dẫn khoa học

1. TS. Võ Nguyễn Đăng Khoa - Viện Khoa Học Vật Liệu Ứng Dụng Tp.HCM.
2. PGS. TS. Hà Thúc Chí Nhân – Trường Đại Học Khoa Học Tự Nhiên Tp. HCM

Phản biện 1:.....

Phản biện 2:.....

Phản biện 3:.....

Luận án sẽ được bảo vệ trước Hội đồng đánh giá luận án tiến sĩ cấp Học viện, họp tại Học viện Khoa học và Công nghệ - Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam vào hồi ... giờ ..., ngày ... tháng ... năm 202....

Có thể tìm hiểu luận án tại:

- Thư viện Học viện Khoa học và Công nghệ
- Thư viện Quốc gia Việt Nam

MỞ ĐẦU

Tính cấp thiết, ý nghĩa khoa học và thực tiễn của luận án

Ngày nay, các vật liệu hấp phụ được sử dụng nhiều trong các lĩnh vực xử lý môi trường. Trong đó, than hoạt tính là vật liệu được sử dụng nhiều nhất vì than có nhiều tính năng ưu việt như: diện tích bề mặt lớn và dung lượng hấp phụ các chất ô nhiễm cao. Tuy nhiên, than hoạt tính có giá thành cao và không có độ chọn lọc. Để thay thế nguồn than hoạt tính trên nhằm giảm giá thành và tăng tính chọn lọc của quá trình hấp phụ của vật liệu. Tinh bột là nguồn polyme có nguồn gốc sinh học và tinh bột an toàn với môi trường và có phân hủy sinh học. Tuy nhiên, khả năng hấp phụ của tinh bột đạt dung lượng hấp phụ nhỏ vì thế nhằm cải thiện khả năng hấp phụ của tinh bột đối với các ion kim loại và màu nhuộm. Do đó, chuyển các nhóm chức OH trong cấu trúc tinh bột thành các nhóm chức carboxylate, amine, phosphate... để tăng khả năng hấp phụ bằng các liên kết trao đổi ion hay tạo phức trên bề mặt cấu trúc vật liệu. Ngoài ra, montmorillonite (MMT) là một khoáng sét tự nhiên sử dụng nhiều trong lĩnh vực xúc tác, sơn phủ, mỹ phẩm. Bên cạnh đó, MMT có khả năng hấp phụ các màu nhuộm và các ion kim loại đã được nghiên cứu trước đây.

Trong luận án này, tác giả sẽ tập trung nghiên cứu chế tạo vật liệu MMT-tinh bột, MMT-tinh bột oxi hóa bằng cách biến tính MMT tinh chế với tinh bột, tinh bột oxi hóa nhằm tạo thành vật liệu mới có giá thành thấp, thân thiện với môi trường. Trên cơ sở đó, nghiên cứu, đánh giá các điều kiện hấp phụ vật liệu để tăng hiệu suất, dung lượng hấp phụ của vật liệu.

Mục tiêu nghiên cứu

Sử dụng nguồn bentonite nguyên liệu có sẵn trong tự nhiên để tổng hợp MMT tinh chế. Mặt khác, nguồn tinh bột có giá thành thấp, thân thiện với môi trường và phân hủy sinh học. Kết hợp hai nguồn nguyên liệu trên để tổng hợp thành các vật liệu MMT-tinh bột bằng phương pháp biến tính vật liệu. Nghiên cứu khả năng hấp phụ trên các mô hình động học và nhiệt động học khác nhau của vật liệu trên màu nhuộm CV và các ion kim loại Pb^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} .

CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN

Hiện nay, ô nhiễm nguồn nước ngày càng nghiêm trọng do quá trình sản xuất công nghiệp: dệt nhuộm, sản xuất, hóa chất, luyện kim, mỹ phẩm, da giày. Các nước thải không được xử lý đã xả thải trực tiếp vào nguồn nước gây ra các tác động đến hệ sinh thái và ảnh hưởng trực tiếp đến sức khỏe con người, vật nuôi. Vì trong nguồn nước thải có chứa rất nhiều các chất ô nhiễm khác nhau và đặc biệt các ion kim loại, màu nhuộm chiếm hàm lượng rất lớn. Những cấu trúc màu nhuộm và các ion kim loại rất phức tạp, khó phân hủy, rất bền và độc khi ở nồng độ thấp. Nhiều chất hấp phụ đã được nghiên cứu xử lý ion kim loại và màu nhuộm trên nhiều loại vật liệu khác nhau: than hoạt tính, zeolit, tro bay, bùn đỏ, tro trấu kết hợp với các phương pháp vật lý, hoá học, sinh học, phóng xạ và điện hoá học để xử lý các nguồn nước bị ô nhiễm. Nhằm cải thiện khả năng hấp phụ, tác giả sử dụng nguồn bentonite chứa thành phần chính MMT được xem như một vật liệu hấp phụ lý tưởng vì rất phong phú và dồi dào trong tự nhiên. Do bentonite chứa rất nhiều tạp chất khác nhau ảnh hưởng đến quá trình dung lượng hấp phụ nên cần phải xử lý các tạp chất để tạo thành MMT tinh chế. Ngoài ra, tinh bột ban đầu được tiến hành biến tính với tác nhân oxy $NaIO_4$ để tạo thành

ting bột oxi hóa. Để tăng khả năng hấp phụ vật liệu bằng cách biến tính MMT tinh chế với tinh bột, tinh bột oxi hóa để tạo thành vật liệu MMT-tinh bột, MMT-tinh bột oxi hóa chứa nhiều nhóm chức có khả năng hấp phụ các ion kim loại và màu nhuộm trong dung dịch.

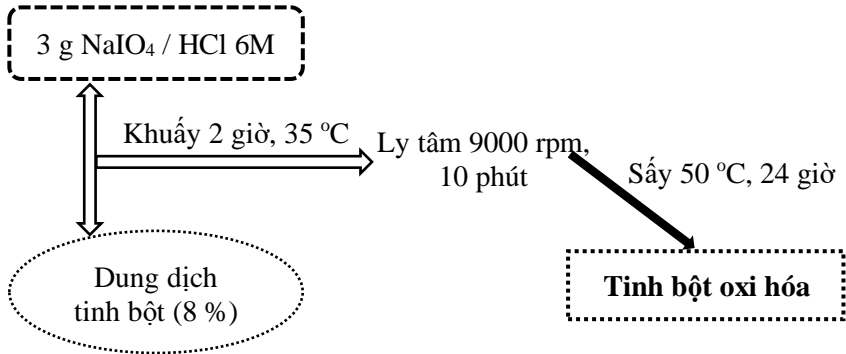
CHƯƠNG 2. THỰC NGHIỆM

2.1 Nội dung

- Nghiên cứu tinh chế MMT từ nguồn bentonite ở Lâm Đồng và xác định các thành phần hóa học của sản phẩm tinh chế sau quá trình tinh chế.
- Tổng hợp tinh bột oxi hóa từ tinh bột tự nhiên bằng phương pháp oxi hóa sử dụng tác nhân NaIO_4 .
- Tổng hợp các vật liệu MMT-tinh bột, MMT-tinh bột oxi hóa bằng phương pháp biến tính MMT với tinh bột, tinh bột oxi hóa.
- Các cấu trúc nhóm chức đặc trưng, tính chất của các vật liệu tinh chế, tổng hợp được xác định bằng các phương pháp phân tích FTIR, XRD, TGA. Bên cạnh đó, vật liệu được xác định hình thái bề mặt và kích thước, diện tích bề mặt thông qua các phương pháp FESEM và phương trình hấp phụ BET.
- Đánh giá khả năng hấp phụ các ion kim loại Pb^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} và màu nhuộm CV trong nước trên vật liệu MMT-tinh bột. Nghiên cứu các mô hình động học và nhiệt động học đối với các quá trình hấp phụ trên.
- So sánh dung lượng hấp phụ của vật liệu MMT-tinh bột với các chất hấp phụ khác nhau đối với màu nhuộm CV và các ion kim loại trên.

2.1 Tổng hợp tinh bột oxy hóa

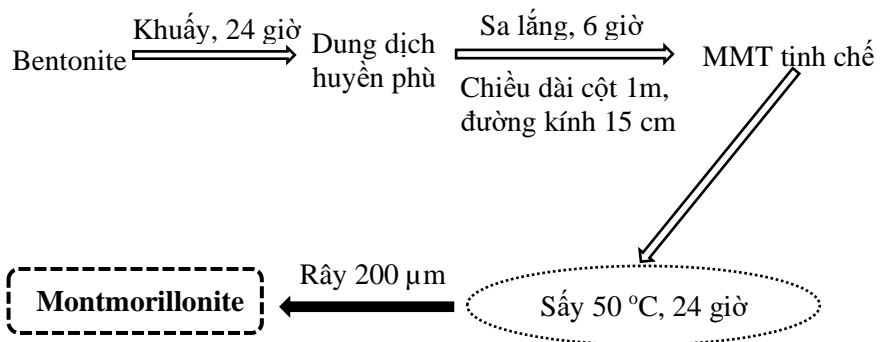
Tinh bột thực hiện phản ứng oxy hóa sử dụng tác nhân natri periodate tạo thành tinh bột oxy hóa được trình bày ở **Hình 2.1**.



Hình 2.1. Sơ đồ quy trình tổng hợp tinh bột oxy hóa.

2.2 Tinh chế MMT từ nguồn bentonite

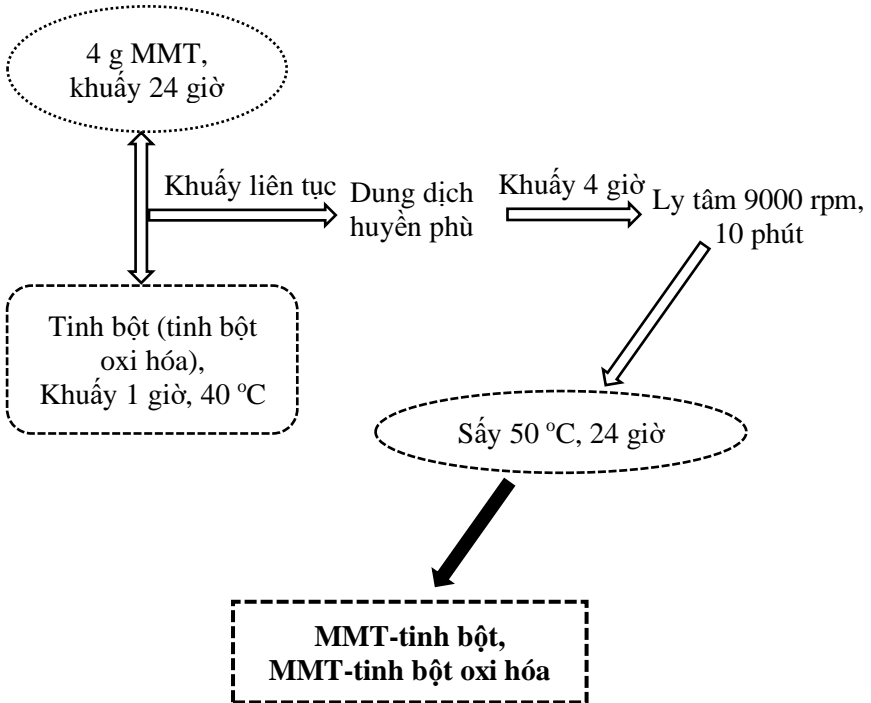
Nguồn bentonite được tiến hành tinh chế qua các giai đoạn khác nhau bằng phương pháp sa lắng tạo thành MMT tinh chế theo sơ đồ của **Hình 2.2**.



Hình 2.2. Sơ đồ quy trình tinh chế MMT.

2.4 Tổng hợp vật liệu MMT-tinh bột, MMT-tinh bột oxi hóa

Từ MMT tinh chế thực hiện quá trình biến tính với tinh bột, tinh bột oxi hóa tạo thành hai vật liệu trên. Sơ đồ quy trình biến tính được trình bày ở **Hình 2.3**.



Hình 2.3. Sơ đồ quy trình biến tính vật liệu MMT-tinh bột, MMT-tinh bột oxi hóa.

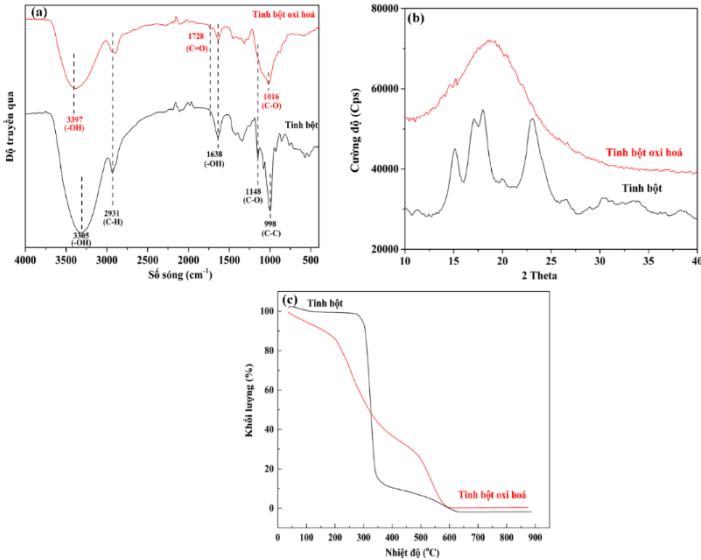
CHƯƠNG 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1 Tổng hợp tinh bột oxi hóa

Phổ hồng ngoại của tinh bột, tinh bột oxi hóa được trình bày ở **Hình 3.1(a)** các đỉnh có vị trí 3305 cm^{-1} và 3397 cm^{-1} tương ứng dao động kéo giãn của nhóm chức -OH. Mặt khác, vị trí hấp thụ 2931 cm^{-1} và 1638 cm^{-1} đặc trưng dao động kéo bất đối xứng và kéo giãn của nhóm chức C-H và -OH. Tinh bột oxi hóa có đỉnh hấp thụ 1728 cm^{-1} tương ứng với nhóm chức carbonyl trong cấu trúc. Như vậy, ion IO_4^- trong natri periodate đã phản ứng trên nhóm chức -OH trên tinh bột và oxi hóa thành nhóm carbonyl với hiệu suất phản ứng đạt là: 47,5 %.

Hình 3.1(b) cho thấy tinh bột có các đỉnh ở vị trí $14,9^\circ$, $16,9^\circ$, $21,9^\circ$, $24,1^\circ$. Tinh bột oxi hóa không xuất hiện các đỉnh nhiễu xạ ở vị trí 2θ nằm trong $12^\circ - 25^\circ$ so với tinh bột do các mạch liên kết của tinh bột bị cắt đứt và oxi hóa tạo thành các nhóm chức carbonyl trong cấu trúc.

Quá trình phân hủy được trình bày ở **Hình 3.1(c)**, tinh bột bị phân hủy ở nhiệt độ 350°C với khối lượng giảm rất nhanh 80 %, khi tăng nhiệt độ đến 600°C thì khối lượng giảm ít hơn đạt giá trị 15 %, và cấu trúc bị phân hủy hoàn toàn khi nhiệt độ trên 600°C . Trong khi đó, tinh bột oxi hóa bị phân hủy nhiệt khi nhiệt độ 500°C thì khối lượng giảm 50 %. Khi nhiệt độ 600°C , khối lượng mất đi 25 % và cấu trúc bị phá hủy hoàn toàn khi nhiệt trên 800°C . Kết quả phân tích giản đồ TGA của hai loại tinh bột cho thấy khi nhiệt độ $< 350^\circ\text{C}$ thì khối lượng giảm rất nhanh do quá trình phân hủy các cấu trúc bên trong phân tử vì các liên kết C, H, O thường kém bền nên dễ bị đốt cháy hoàn ở nhiệt độ trên 600°C .



Hình 3.1. Phổ hồng ngoại (a), phổ nhiễu xạ XRD (b), giản đồ TGA (c) của tinh bột và tinh bột oxi hóa.

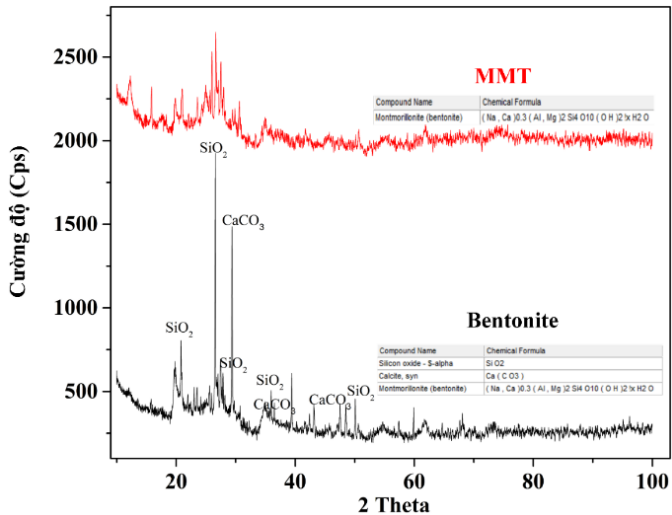
3.2 Tinh chế MMT từ nguồn bentonite

Bentonite được tinh chế qua nhiều giai đoạn được trình bày ở sơ đồ **Hình 2.1**. Kết quả phân tích quang phổ tán xạ năng lượng và nhiễu xạ tia X của bentonite và MMT tinh chế được trình bày ở **Bảng 3.1** và **Hình 3.2**.

Kết quả phân tích nhiễu xạ tia X cho thấy các thành phần SiO₂, CaCO₃ có trong nguồn nguyên liệu bentonite ban đầu được xử lý hoàn toàn bằng phương pháp sa lắng. Sản phẩm còn lại là MMT có khối lượng phân tử 426,9 (g/mol) và công thức hóa học (Na, Ca)_{0,3}(Al, Mg)₂Si₄O₁₀(OH)₂. Mặt khác, khi phân tích quang phổ tán xạ năng lượng có hàm lượng Si là 28,4 % quy từ SiO₂ nên hàm lượng MMT có hàm lượng là 100 % và đạt hiệu suất của quá trình tinh chế từ 50 % - 60 %.

Bảng 3.1. Thành phần hóa học của bentonite ban đầu, MMT tinh chế.

STT	Thành phần oxít của nguyên tố	Hàm lượng (%)	
		Bentonite ban đầu	MMT tinh chế
1	SiO ₂	62,0	61,0
2	Al ₂ O ₃	21,2	24,9
3	Fe ₂ O ₃	5,6	5,7
4	K ₂ O	1,0	1,9
5	Na ₂ O	1,0	1,5
6	CaO	6,4	1,3
7	MgO	2,1	2,4
8	TiO ₂	0,5	1,1
9	MnO	0,1	0,1

**Hình 3.2.** Phổ nhiễu xạ XRD của bentonite và MMT tinh chế.

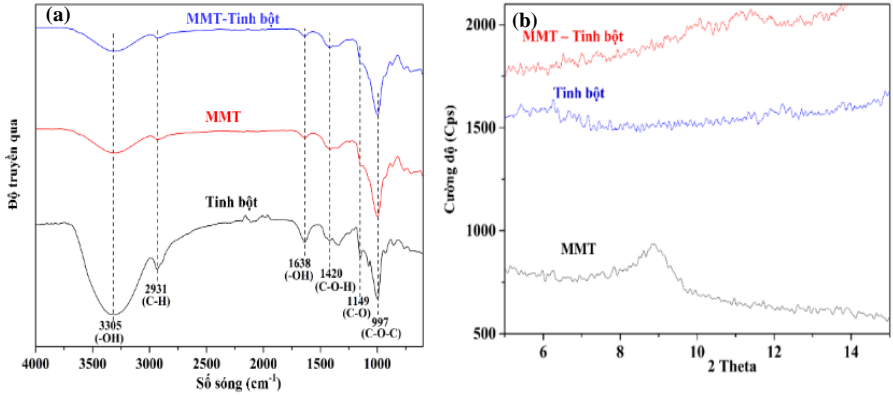
3.3 Vật liệu MMT-tinh bột, MMT-tinh bột oxi hóa

3.3.1 Vật liệu MMT-tinh bột

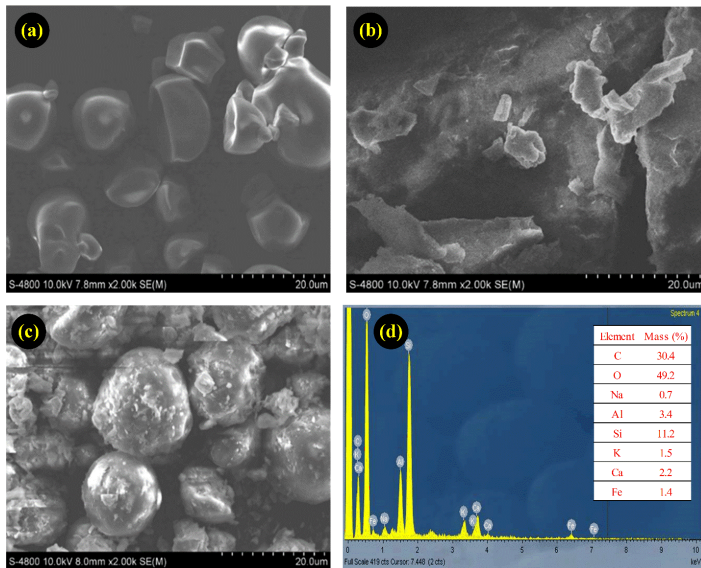
Tinh bột có các đỉnh hấp thụ đặc trưng ở các vị trí 3305 cm^{-1} , 2931 cm^{-1} , 1638 cm^{-1} , 1149 cm^{-1} đặc trưng cho các dao động của liên kết hydrogen của nhóm $-\text{OH}$, dao động kéo bất đối xứng của nhóm C-H và nhóm $-\text{OH}$, kéo bất đối xứng của nhóm C-O trong cấu trúc này ở **Hình 3.3(a)**. Mặt khác, MMT có các đỉnh hấp thụ 3500 cm^{-1} , 1077 cm^{-1} tương ứng với dao động của nhóm chức OH , dao động bất đối xứng của liên kết Si-O-Si trong cấu trúc tứ diện, bát diện của MMT. Trong khi đó, vật liệu MMT-tinh bột đã tổng hợp có các đỉnh nằm ở vị trí 1420 cm^{-1} , 997 cm^{-1} tương ứng với dao động biến dạng của nhóm C-O-C và nhóm C-O-H của cấu trúc này.

MMT có đỉnh hấp thụ ở vị trí $2\theta = 9^\circ$ tương ứng cấu trúc mặt mạng d_{001} đặc trưng cho cấu trúc lớp tứ diện, bát diện hình thành các lớp khoang sét bên trong MMT ở **Hình 3.3(b)**. Bên cạnh đó, tinh bột không có xuất hiện đỉnh nhiễu xạ ở vị trí $2\theta = 5^\circ - 14^\circ$. MMT-tinh bột đã tổng hợp không xuất hiện vị trí tương ứng ở vùng hấp thụ này và giản đồ có độ hấp thụ nhỏ do các phân tử tinh bột đã đan xen với các khoang sét của lớp trong cấu trúc của MMT.

Tinh bột có dạng hạt phân bố đồng đều và hình thái rõ ràng. Mặt khác, MMT có dạng phiến mỏng với nhiều lớp không đồng đều có kích thước nhỏ chồng lên nhau ở **Hình 3.4**. Vật liệu MMT-tinh bột được tổng hợp có dạng hình cầu và đan xen vào nhau với kích thước khác nhau. Vì MMT có cấu trúc lớp 1:1 với các lớp tứ diện, bát diện liên kết với nhau tạo thành các khoang sét có khả năng trao đổi ion. Vật liệu này đã tổng hợp thành công có các thành phần nguyên tố: Na, Al, Si, K, Ca, Fe trong MMT ban đầu và nguyên tố C, O từ tinh bột nguyên liệu.



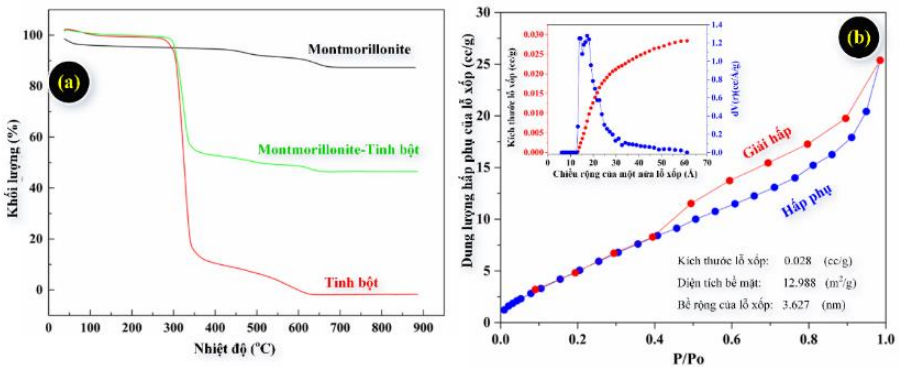
Hình 3.3. Phổ hồng ngoại (a) và phổ nhiễu xạ XRD (b) của MMT, tinh bột, MMT-tinh bột.



Hình 3.4. Ảnh kính hiển vi điện tử quét xạ trường của bề mặt tinh bột (a), MMT (b), MMT-tinh bột (c) và kết quả của quá trình phân tích nguyên tố của vật liệu biến tính MMT-tinh bột.

Kết quả phân tích TGA được trình bày ở **Hình 3.5** cho thấy quá trình thay đổi nhiệt độ xảy ra qua ba giai đoạn khác nhau:

Giai đoạn 1: xảy ra quá trình loại bỏ nước ở nhiệt độ thấp hơn 250 °C. Giai đoạn 2: khối lượng của tinh bột và MMT-tinh bột giảm rất nhanh lần lượt là 82,2 % và 44,7 % ở nhiệt độ 250 °C - 350 °C. Mặt khác, khối lượng mất của MMT giảm rất ít khoảng 3 % trong khoảng nhiệt độ này. Giai đoạn 3: quá trình giảm khối lượng rất ít ở 350 °C lên 650 °C và phân hủy cấu trúc tinh bột, và MMT-tinh bột. MMT có chứa các lớp tứ diện, bát diện liên kết chặt chẽ với nhau tạo thành mạng tinh thể nên MMT có cấu trúc bền. Mặt khác, tinh bột là một mạch polysacarit carbohydrate nên khi tăng nhiệt lên cao thì xảy quá trình đốt cháy cấu trúc rất nhanh vì các phân tử hữu cơ không bền. MMT-tinh bột có diện tích bề mặt 12,9 (m²/g), thể tích lỗ 0,028 (cc/g), bề rộng của lỗ 3,6 (nm) của vật liệu MMT-tinh bột nên vật liệu này bằng cách trao đổi ion chứa các ion Fe³⁺, Al³⁺, Mg²⁺ bên trong cấu trúc với các ion kim loại trong dung dịch.



Hình 3.5. Giảm đồ TGA của MMT, MMT-tinh bột, tinh bột (a) và quá trình hấp phụ, giải hấp của MMT-tinh bột (b).

3.4 Kết quả khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến khả năng hấp phụ màu Crystal Violet của vật liệu MMT-tinh bột

3.4.1 Ảnh hưởng của pH

Giá trị pH được trình bày ở **Hình 3.6(a)** là một yếu tố quan trọng ảnh hưởng đến hiệu suất hấp phụ màu nhuộm trong dung dịch. Khi $\text{pH} > 7$, các tâm hoạt tính bị bão hòa do các nhóm $-\text{OH}$ trao đổi với các cation bên trong cấu trúc lớp tứ diện, bát diện của MMT và làm giảm khả năng hấp phụ màu nhuộm. Khi pH nằm trong khoảng 4 - 7, các cation màu nhuộm trao đổi tốt hơn với cation của lớp MMT bên trong và làm tăng khả năng hấp phụ của quá trình phản ứng. Giá trị pH được chọn cho tất cả các thí nghiệm tiến hành tiếp theo là pH 7.

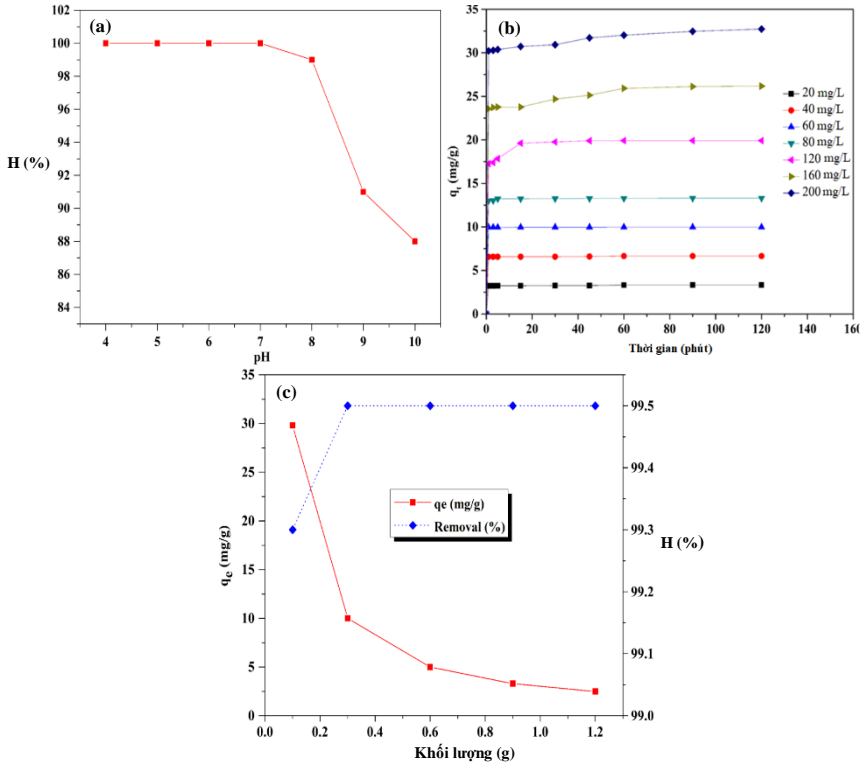
3.4.2 Ảnh hưởng của nồng độ và thời gian

Hiệu suất của hấp phụ CV tăng nhanh trong 1 - 30 phút đầu và không thay đổi trong 45 - 120 phút sau ($H = 96 - 97\%$). Mặt khác, khi nồng độ tăng từ 20 - 200 mg/L thì dung lượng hấp phụ ($q = 9,6 - 98,2$ (mg/g)) trong **Hình 3.6(b)**. Khi hấp phụ đạt trạng thái cân bằng ở thời gian 60 phút thì dung lượng hấp phụ tối đa là 33,6 (mg/g). Ở nồng độ 20 mg/L, khả năng hấp phụ xảy ra rất nhanh do các tâm hoạt tính nằm trên bề mặt của vật liệu tạo thành liên kết với màu nhuộm CV. Khi tăng nồng độ 200 mg/L, quá trình hấp phụ giảm nhanh do các tâm hoạt tính bão hòa trên bề mặt và dung lượng hấp phụ sẽ không thay đổi khi tăng thời gian hấp phụ trong khoảng từ 60 - 120 phút.

3.4.3 Ảnh hưởng của khối lượng

Khi tăng khối lượng từ 0,1 g - 1,2 g thì hiệu suất hấp phụ tăng 99,3 % - 99,5 %. Trái lại, dung lượng hấp phụ ngày càng giảm từ 29,8 mg/g xuống 2,5 mg/g khi tăng khối lượng vì các hạt có khuynh hướng tụ lại, đan xen làm cản trở các tâm hoạt tính hấp phụ trên bề mặt và làm

giảm khả năng hấp phụ của vật liệu. Do đó, khi tăng khối lượng chất hấp phụ sẽ làm giảm dung lượng, hiệu suất của quá trình hấp phụ trong dung dịch trong **Hình 3.6(c)**.



Hình 3.6. Ảnh hưởng của pH (a), nồng độ và thời gian (b), khối lượng (c) đến hiệu suất, dung lượng hấp phụ màu nhuộm CV trên vật liệu MMT-tinh bột.

3.4.4 Ảnh hưởng của động học đến quá trình hấp phụ

Nghiên cứu mô hình động học bậc nhất và bậc hai được trình bày ở **Hình 3.7(a)(b)** với thời gian hấp phụ từ 1 phút - 120 phút và nồng độ 20 mg/L - 200 mg/L. Hệ số tương quan của mô hình động học bậc

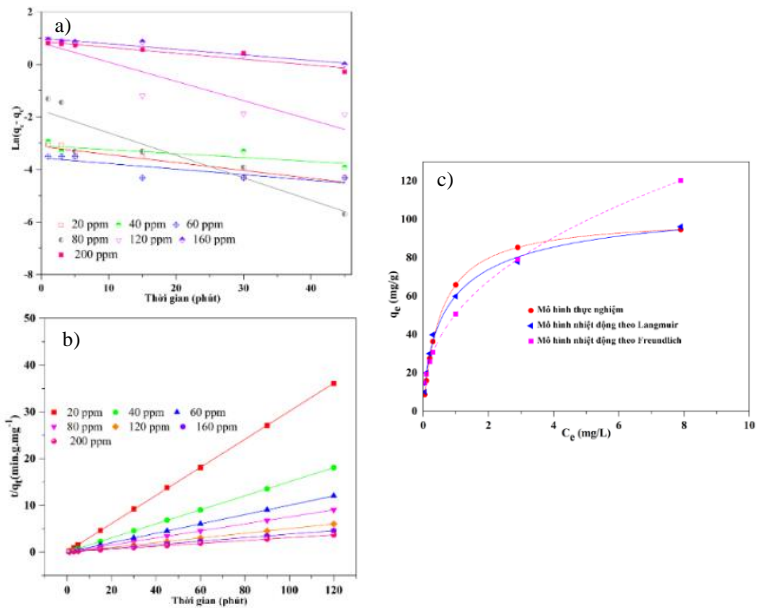
hai (R^2 từ 0,999 - 1) tuyến tính hơn so mô hình động học bậc nhất (R^2 : 0,44 - 0,90). Mặc khác, khi so sánh dung lượng của quá trình hấp phụ tại thời điểm cân bằng được tính theo hai mô hình động học thì mô hình động học bậc hai phù hợp hơn so với dung lượng hấp phụ bậc nhất. Vì vậy, vật liệu MMT-tinh bột tương tác mạnh với màu nhuộm CV trên bề mặt của chất hấp phụ theo sự hấp phụ hóa học với vai trò chính của sự quyết định phản ứng của các nhóm chức trên bề mặt hấp phụ.

3.4.5 Nhiệt động học của phản ứng

Kết quả phân tích được trình bày ở **Hình 3.7(c)** và **Bảng 3.2** liệt kê các thông số của hai mô hình hấp phụ với các giá trị thực nghiệm tương ứng. Mặt khác, hệ số tương quan của mô hình Langmuir đạt giá trị lớn hơn ($R^2 = 0,999$) so với mô hình Freundlich ($R^2 = 0,919$). Do đó, mô hình Langmuir phù hợp với quá trình hấp phụ màu CV và hấp phụ đặc trưng là hấp phụ đơn lớp.

Bảng 3.2. Các giá trị tham số hấp phụ của MMT-tinh bột trong dung dịch màu CV trên hai mô hình Langmuir và Freundlich.

Mô hình hấp phụ	Các giá trị thực nghiệm	
Langmuir	K_L (L mg ⁻¹)	0,05
	q_{\max} (mg g ⁻¹)	33,6
	R^2	0,999
Đẳng nhiệt Freundlich	K_F (mg g ⁻¹)	50,60
	n (L mg ⁻¹)	2,39
	R^2	0,919



Hình 3.7. Phương trình động học bậc 1 (a) và bậc 2 (b), So sánh mô hình thực nghiệm với Langmuir và Freundlich (c) trong dung dịch màu CV trên MMT-tinh bột.

3.5 Các yếu tố ảnh hưởng đến khả năng hấp phụ các ion kim loại Pb^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} của vật liệu MMT-tinh bột

3.5.1 Ảnh hưởng của pH

Giá trị pH của dung dịch ảnh hưởng rất nhiều đến dung lượng và hiệu suất của quá trình hấp phụ. Khi $pH > pH_{ZPC}$, vật liệu có bề mặt tích điện âm và làm cho quá trình loại xử lý kim loại rất dễ dàng. Nếu giá trị pH tăng lên, các nhóm $-OH$ sẽ tạo thuận lợi cho quá trình di chuyển lên bề mặt của tác chất, hiệu suất phản ứng hấp phụ tăng lên. Mặt khác, khi giá trị của dung dịch $pH < pH_{ZPC}$, vật liệu hấp phụ tích

điện dương trên cấu trúc bề mặt làm giảm khả năng quá trình loại bỏ các ion kim loại trong dung dịch.

Các kết quả phân tích pH được trình bày ở **Bảng 3.3** và **Hình 3.8(a)** cho thấy rằng khi tiến hành chỉnh pH của dung dịch ở một giá trị pH xác định và lắc mẫu trong 24 giờ thì pH của dung dịch sau có xu hướng tăng lên nằm trong khoảng pH 3 - 8 và giảm xuống ở giá trị pH 9 - 12. Độ chệch của khoảng pH sau hai lần đo có giá trị tăng dần khi tăng pH ban đầu của dung dịch.

Bảng 3.3. Các thông số xác định điểm đẳng điện tích trên vật liệu

MMT-tinh bột

pH ban đầu	3,0	4,0	5,1	6,1	7,1	8,0	9,1	10,0	11,1	12,0
pH sau phản ứng	3,2	7,9	8,5	7,9	8,3	9,0	8,8	9,7	10,5	11,6
ΔpH	0,2	3,9	3,4	1,8	1,2	1,0	-0,3	-0,3	-0,6	-0,4

Đồ thị biểu diễn giá trị $pH_{\text{sauphản ứng}} - pH_{\text{bandầu}}$ theo $pH_{\text{bandầu}}$ sẽ tính được giá trị pH_{ZPC} tại vị trí này thì vật liệu hấp phụ sẽ không mang điện tích và giá trị pH_{ZPC} tính toán dựa vào đồ thị tại điểm giao nhau giữa trục tung, trục hoành với giá trị tính được là 7,6.

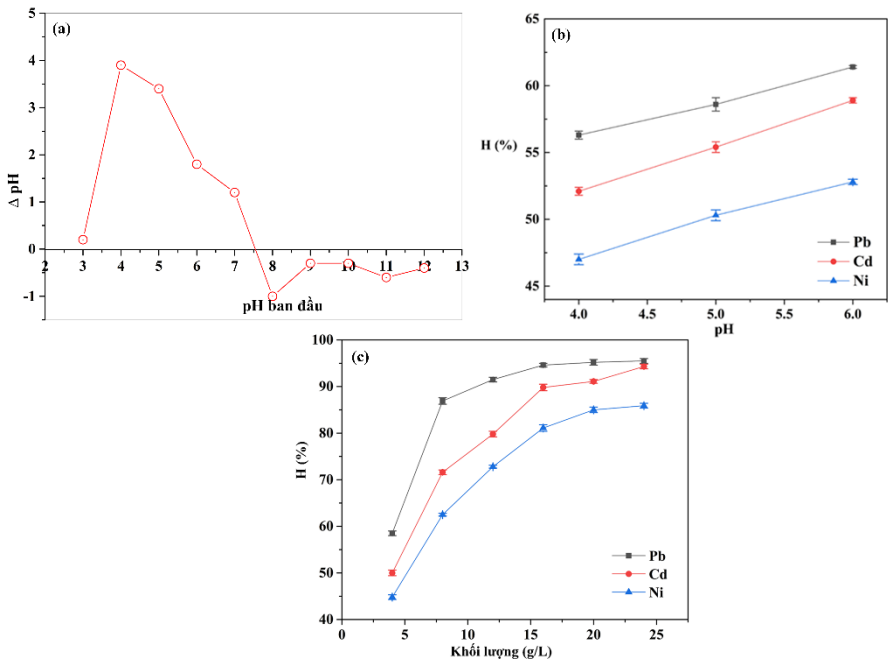
Kết quả phân tích quá trình hấp phụ các ion kim loại trên vật liệu MMT-tinh bột được trình bày ở **Hình 3.8(b)**. Mặt khác, giá trị pH của dung dịch được tiến hành nghiên cứu đến hiệu suất hấp phụ nằm trong khoảng pH 4 - 6. Ở pH thấp, vật liệu có khả năng hấp phụ rất thấp trên bề mặt vật liệu. Ngược lại, khi pH cao xảy ra quá trình kết tủa của các ion kim loại ($pH > 6$) trong dung dịch nên các giá trị $pH > 6$ không được nghiên cứu hấp phụ các ion kim loại trên.

Như vậy, khi tiến hành nghiên cứu ảnh hưởng của pH 4 - 6 với ba ion kim loại Pb^{2+} , Cd^{2+} và Ni^{2+} trên vật liệu MMT-tinh bột. Khi tăng pH từ 4 đến 6, hiệu suất của quá trình hấp phụ tăng đối với các ion Pb^{2+} (97,5 % - 99 %), Cd^{2+} (94,7 % - 96,7 %), và Ni^{2+} (47 % - 52,8 %). Khả năng hấp phụ của quá trình phụ thuộc bán kính và mật độ điện tích của các ion (bán kính của Pb^{2+} (1,2 Å) > Cd^{2+} (0,97 Å) > Ni^{2+} (0,69 Å). Vì khi bán kính cation càng lớn thì mật độ điện tích càng nhỏ và lớp vỏ hydrate sẽ càng nhỏ. Tuy nhiên, Cd, Ni có lớp vỏ hydrat hóa lớn nên lực tĩnh điện tương tác tốt làm cho khả năng che chắn lớn và làm giảm khả năng hấp phụ các ion trên bề mặt vật liệu. Ngoài ra, ảnh hưởng trao đổi của các ion phụ thuộc vào hằng số thủy phân (pK) và khi pK càng nhỏ khả năng trao đổi ion càng mạnh Pb ($pK_1 = 7,7$), Ni ($pK_1 = 9,9$), Cd ($pK_1 = 10$). Vì Pb^{2+} có bán kính lớn > Cd > Ni và hằng số thủy phân pK của Pb < Cd < Ni nên hiệu suất của quá trình hấp phụ Pb cao hơn so với Cd, Ni và giá trị tối ưu của hấp phụ ở pH 5.

3.5.2 Ảnh hưởng của khối lượng

Tiến hành thay đổi khối lượng vật liệu để đánh giá khả năng hấp phụ các ion Pb^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} và kết quả phân tích được trình bày ở **Hình 3.8(c)** cho thấy tốc độ hấp phụ các ion trên đạt hiệu suất hấp phụ trên 80 % khi khối lượng tăng từ 4 g/L - 24 g/L. Mặt khác, khi thay đổi về khối lượng hấp phụ sẽ ảnh hưởng đến hiệu suất của quá trình hấp phụ ion kim loại trên bề mặt do vật liệu có nhiều tâm hoạt tính tương tác mạnh với các ion kim loại bằng lực trao đổi ion giữa chất hấp và chất bị hấp phụ.

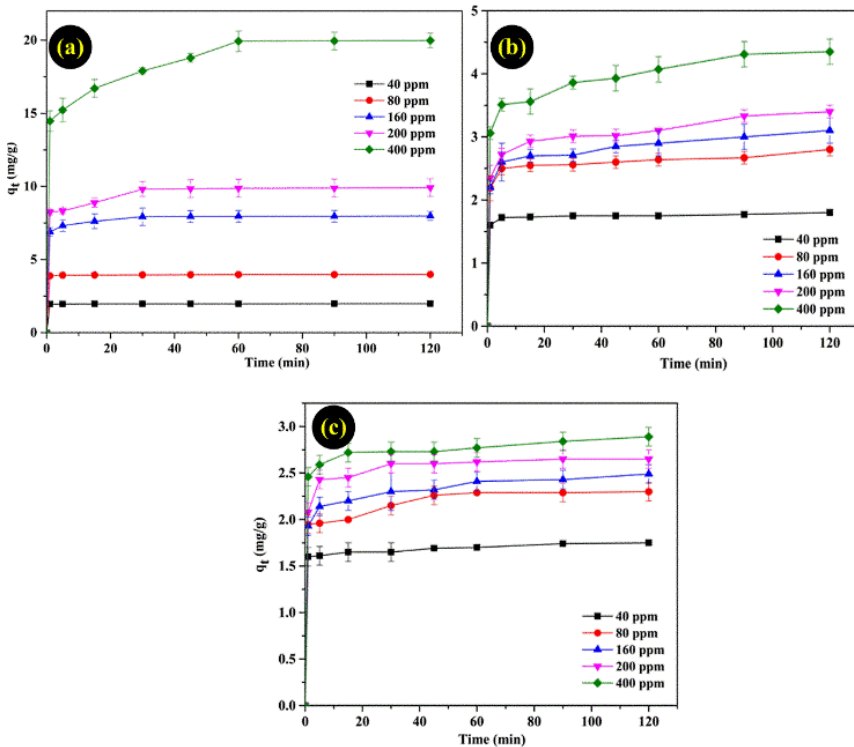
Khi tăng hàm lượng chất hấp phụ từ 4 g/L đến 24 g/L thì hiệu suất hấp phụ tăng của Pb^{2+} (từ 58,5 % đến 95,5 %), Cd^{2+} (từ 50 % đến 94,3 %), Ni^{2+} (từ 44,8 % đến 85,9 %). Tuy nhiên, khi hàm lượng tăng 4 g/L đến 12 g/L có hiệu suất hấp phụ tăng nhanh và đạt giá trị gần 30 %. Mặt khác, quá trình hấp phụ có hiệu suất khoảng từ 80 % đến 95 % khi hàm lượng tăng 16 g/L đến 24 g/L. Điều này chứng tỏ vật liệu có các tâm hoạt tính trên bề mặt hấp phụ rất nhanh các ion kim loại và quá trình hấp phụ tăng chậm vì các vị trí hấp phụ tâm đã đạt bão hòa ở trạng thái cân bằng với khối lượng hấp phụ tốt nhất là 20 g/L.



Hình 3.8. pH_{PZC} của vật liệu MMT-tinh bột (a), ảnh hưởng pH (b) và khối lượng (c) đến hiệu suất hấp phụ các ion Pb^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} .

3.5.3 Ảnh hưởng của nồng độ và thời gian

Kết quả phân tích ảnh hưởng của nồng độ, thời gian đến dung lượng hấp phụ các ion kim loại trên của vật liệu MMT-tinh bột được trình bày ở **Hình 3.9**. Vật liệu MMT-tinh bột được tiến hành hấp phụ các ion kim loại với thời gian 1 - 120 phút. Quá trình hấp phụ các ion kim loại tăng nhanh với thời gian 1 - 45 phút đầu và dung lượng hấp phụ không thay đổi trong 60 - 120 phút ($q = 1,6 - 19,92 \text{ mg/g}$).



Hình 3.9. Ảnh hưởng của nồng độ và thời gian của các ion kim loại Pb^{2+} (a) Cd^{2+} (b), Ni^{2+} (c) khi tiến hành khảo sát trong khoảng thời gian từ 1 phút đến 120 phút.

Như vậy, quá trình hấp phụ đạt trạng thái cân bằng với thời gian 45 phút và dung lượng hấp phụ của Pb^{2+} 21,5 (mg/g), Cd^{2+} 4,2 (mg/g), Ni^{2+} 2,7 (mg/g). Ở nồng độ 40 mg/L, khả năng hấp phụ xảy ra rất nhanh do các tâm hoạt tính nằm trên bề mặt của vật liệu liên kết với các ion kim loại bằng lực trao đổi ion. Khi tăng nồng độ 400 mg/L, quá trình hấp phụ giảm nhanh do các tâm hoạt tính bão hòa và dung lượng hấp phụ sẽ không thay đổi khi tăng thời gian hấp phụ trong khoảng từ 60 - 120 phút.

3.5.4 Ảnh hưởng của động học đến quá trình hấp phụ

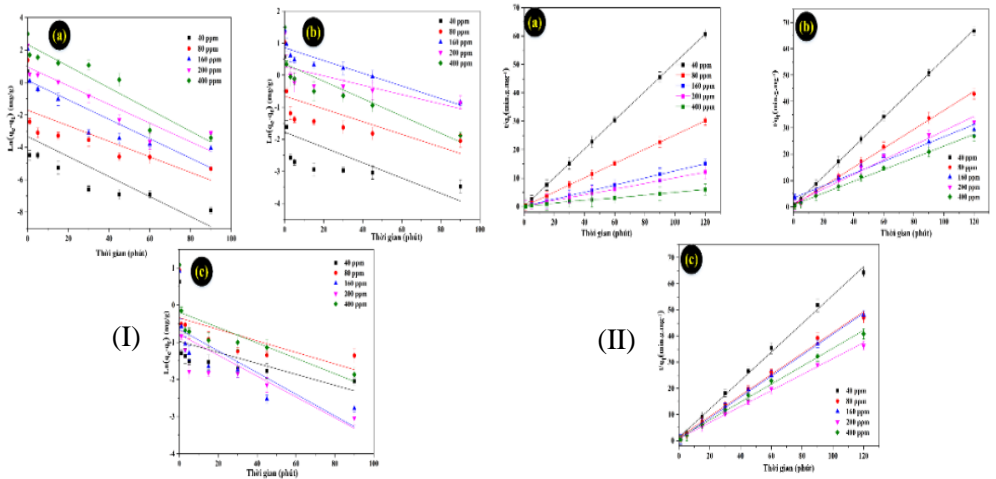
Nghiên cứu động học hấp phụ: bậc nhất, bậc hai, Elovich, và khuếch tán hạt xảy ra giữa chất hấp phụ MMT-tinh bột với các ion Pb^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} được trình bày ở **Hình 3.10** với thời gian hấp phụ từ 1 phút - 120 phút và nồng độ 40 mg/L - 400 mg/L. Hệ số tương quan (R^2) của mô hình động học bậc hai (0,98 - 1) cao hơn so mô hình động học bậc nhất (0,44 - 0,89), Elovich, khuếch tán giữa các hạt.

Mô hình động học bậc hai có hệ số tương quan lớn hơn so với mô hình bậc nhất vì thế quá trình hấp phụ giữa chất hấp phụ và chất bị hấp phụ xảy ra theo cơ chế hấp phụ hóa học. Đối với mô hình Elovich được sử dụng trong quá trình hấp phụ trên pha rắn ở trên bề mặt dị thể và mô hình khuếch tán hạt vào bên trong các lỗ xốp của vật liệu hấp phụ.

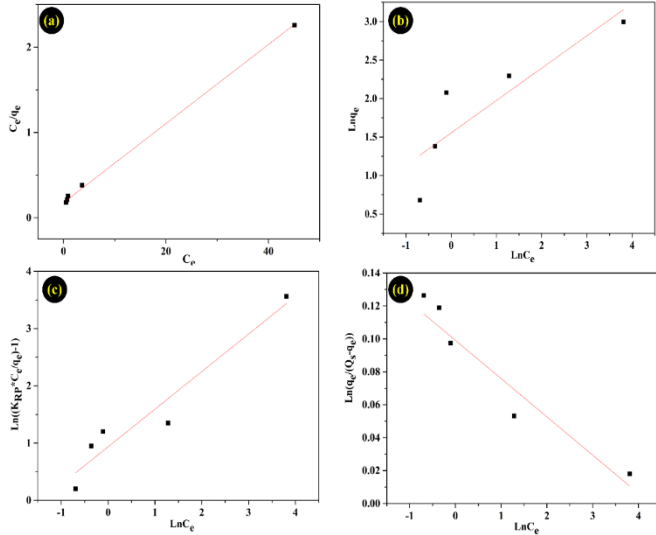
3.5.5 Ảnh hưởng của nhiệt động học của phản ứng

Các mô hình Sips, Redlich-Peterson, Langmuir và Freundlich hấp phụ các ion Pb^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} trên MMT-tinh bột trong khoảng nồng độ từ 40 - 400 (mg/L) và thời gian 1 phút - 120 phút được trình bày ở **Hình 3.11** liệt kê các thông số của các mô hình hấp phụ với các giá trị thực nghiệm tương ứng. Mặt khác, hệ số tương quan (R^2) của mô hình

Langmuir đạt giá trị (0,996 - 0,998) lớn hơn so với mô hình Freundlich (0,767 - 0,968), Sips (0,769 - 0,927), Redlich-Peterson (0,769 - 0,930). Do đó, mô hình Langmuir phù hợp với quá trình hấp phụ các ion kim loại trên và quá trình hấp phụ này đặc trưng sự hấp phụ đơn lớp trên bề mặt vật liệu. Kết quả phân tích có dung lượng hấp phụ của Langmuir đạt giá trị tối đa lần lượt là: Pb^{2+} 21,5 (mg/g) > Cd^{2+} 4,2 (mg/g) > Ni^{2+} 2,7 (mg/g). Như vậy, mô hình nhiệt động học Langmuir hấp phụ trên ba ion kim loại trên phù hợp với các giá trị thực nghiệm hơn so với ba mô hình còn lại. Ngoài ra, giá trị hằng số của Langmuir (b) nằm trong khoảng $0 < b < 1$ nên quá trình hấp phụ các ion kim loại trên xảy ra theo hướng tự diễn biến.



Hình 3.10. Mô hình động học bậc nhất (I) và bậc hai (II) của các ion kim loại Pb^{2+} (a), Cd^{2+} (b), Ni^{2+} (c) trên vật liệu hấp phụ MMT-tinh bột.



Hình 3.11. Đồ thị đường đẳng nhiệt Langmuir (a), Freundlich (b), Redlich-Peterson (c), Sips (d) của vật liệu MMT-tinh bột hấp phụ Pb^{2+} .

CHƯƠNG 4. KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ

4.1 Kết luận

Luận án sử dụng nguyên liệu tinh bột có nguồn gốc hữu cơ và tiến hành oxi hóa tinh bột tạo thành một hợp chất mới là tinh bột oxi hóa. Từ hai nguồn tinh bột này, thực hiện quá trình biến tính với MMT tinh chế để tạo thành hai vật liệu mới có khả năng hấp phụ các ion kim loại Pb^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} và màu nhuộm CV trong nước. Những nghiên cứu trong quá trình thực hiện luận án đã đạt được những kết quả như sau:

- Nghiên cứu đã tinh chế thành công MMT từ nguồn nguyên liệu bentonite (Lâm Đồng) sử dụng phương pháp khuấy trộn và sa lắng trong 24 giờ với một cột có chiều cao 1 m và đường kính 15 cm.

- Nghiên cứu đã tổng hợp thành công tinh bột oxi hóa từ nguồn tinh bột ban đầu sử dụng phương pháp oxi hóa với tác nhân natri periodate và hiệu suất của quá trình phản ứng đạt giá trị là 47,5 %.
- Nghiên cứu đã tổng hợp thành công vật liệu MMT-tinh bột từ nguồn MMT tinh chế và tinh bột. Trong đó, vật liệu này có dạng hình cầu, diện tích bề mặt 12,9 (m²/g), thể tích lỗ 0,028 (cc/g), bề rộng của lỗ 3,6 nm, và độ bền nhiệt ở 450 °C. Mặt khác, nghiên cứu đã tổng hợp thành công vật liệu MMT-tinh bột từ nguồn MMT tinh chế và tinh bột oxi hóa, và độ bền nhiệt 500 °C.
- Nghiên cứu quá trình hấp phụ động học đối với các ion Pb²⁺, Cd²⁺, Ni²⁺ trên vật liệu MMT-tinh bột: động học của vật liệu này tuân theo mô hình động học hấp phụ bậc hai. Sự liên kết giữa chất hấp phụ với chất bị hấp phụ xảy ra theo cơ chế trao đổi ion. Phương trình đẳng nhiệt hấp phụ tuân theo mô hình Langmuir đạt giá trị hấp phụ tối đa lần lượt là: 21,5 (mg/g) đối với Pb²⁺, 4,2 (mg/g) đối với Cd²⁺ và 2,7 (mg/g) đối với Ni²⁺.
- Nghiên cứu quá trình hấp phụ động học đối với màu nhuộm CV trên vật liệu MMT-tinh bột: động học của vật liệu này tuân theo mô hình động học hấp phụ bậc hai. Phương trình đẳng nhiệt hấp phụ tuân theo mô hình Langmuir đạt giá trị hấp phụ tối đa 33,6 (mg/g).

4.2 Kiến nghị

Từ những kết quả nghiên cứu được trình bày trong luận án, nhóm tác giả đưa ra những kiến nghị nhằm giải quyết các vấn đề cần thiết để thực hiện các công việc tiếp theo tập trung vào các hướng nghiên cứu như sau:

- Ứng dụng thực tế quá trình hấp phụ các ion kim loại trong xử lý nước thải tại các bệnh viện, nước thải tại các khu công nghiệp và những nhà máy xi măng có nguồn phát thải rất lớn các ion kim loại nặng trong nước.
- Đánh giá khả năng hấp phụ của vật liệu trên các loại màu nhuộm khác ở các nhà máy dệt, nhuộm truyền thống và công nghiệp. Sử dụng phương pháp biến tính MMT với các nguồn tinh bột oxi hóa khác để tạo thành các vật liệu mới để tăng khả năng hấp phụ của vật liệu.
- Nghiên cứu các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình hấp phụ các một số loại thuốc trừ sâu và chất tăng trọng tan trong nước và đánh giá hiệu suất, dung lượng hấp phụ của một số chất đang sử dụng trong chăn nuôi và trồng trọt.

DANH MỤC CÁC CÔNG TRÌNH ĐÃ CÔNG BỐ

1. **Hung Nguyen Van**, Hai Chu Van, Tam Luu Hoang, Dang Khoa Vo Nguyen, Chi Nhan Ha Thuc. *The starch modified montmorillonite for the removal of Pb(II), Cd(II) and Ni(II) ions from aqueous solutions*, **Arabian Journal of Chemistry**, 2020, 13, 7212-7223 (Q1, IF = 5.3).
2. **Hung Van Nguyen**, Tam Hoang Luu, Dang Khoa Vo Nguyen, Chi Nhan Ha Thuc, *Cassava starch modified montmorillonite - an effective material for removal of crystal violet dye from aqueous solutions*, **Researcher Journal of Chemistry and Environment**, 2024, 28(6), 1-8.