

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

LUẬN ÁN TIẾN SĨ HOÁ HỮU CƠ

Thành phố Hồ Chí Minh - Năm 2024

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

LUẬN ÁN TIẾN SĨ HOÁ HỮU CƠ

Mã số: 9 44 01 14

Thành phố Hồ Chí Minh - Năm 2024

**LỜI CAM ĐOAN**

Luận án được nghiên cứu không có sự sao chép bất kỳ nội dung nào của những tác giả và các công trình nghiên cứu trước đó. Những giá trị thực nghiệm trong luận án và các tài liệu tham khảo được trích dẫn trong luận án là hoàn toàn chính xác và trung thực.

## LỜI CẢM ƠN

Quá trình nghiên cứu luận án được sự hỗ trợ rất lớn của Ban Giám Đốc Trung Tâm Dịch Vụ Phân Tích Thí Nghiệm TP.HCM về nguồn kinh phí đào tạo và sử dụng tối đa trang thiết bị hiện đại có tại đơn vị giúp tôi hoàn thành tốt luận án này. Đồng thời, tôi gửi lời cảm ơn rất sâu sắc đến những người bạn thân thiết, các đồng nghiệp tại các phòng ban trong Trung Tâm đã hỗ trợ hết mình ở những thời điểm khó khăn nhất trong quá trình thực hiện luận án này.

Tôi xin chân thành cảm ơn Học viện Khoa học và Công nghệ, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam đã tạo điều kiện tốt nhất và giúp đỡ tôi rất nhiều trong quá trình thực hiện luận án.

Tôi rất hãnh diện về gia đình nhỏ của mình, đặc biệt người vợ của tôi đã hy sinh rất nhiều trong việc chăm sóc, nuôi dạy con cái trong suốt quá trình thời gian dài để hoàn thành luận án này. Người giúp đỡ tôi rất nhiều về mọi mặt trong công việc, là nguồn động viên vô cùng to lớn, và tạo nhiều động lực giúp tôi vượt qua rất nhiều khó khăn trong quá trình nghiên cứu.

## MỤC LỤC

<b>LỜI CẢM ƠN</b> .....	<b>ii</b>
<b>DANH MỤC CÁC KÝ HIỆU, CÁC CHỮ VIẾT TẮT</b> .....	<b>vii</b>
<b>DANH MỤC CÁC BẢNG</b> .....	<b>viii</b>
<b>DANH MỤC CÁC HÌNH VẼ, ĐỒ THỊ</b> .....	<b>x</b>
<b>MỞ ĐẦU</b> .....	<b>1</b>
<b>CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN</b> .....	<b>8</b>
<b>1.1 Tổng quan về tinh bột và các phương pháp biến tính tinh bột</b> .....	<b>8</b>
1.1.1 Tinh bột.....	8
1.1.2 Biến tính tinh bột bằng các phương pháp vật lý .....	9
1.1.2.1 Phương pháp áp suất thủy lực cao.....	9
1.1.2.2 Phương pháp vi sóng.....	10
1.1.2.3 Phương pháp xung điện trường .....	11
1.1.2.4 Phương pháp bức xạ ion hóa.....	11
1.1.3 Biến tính tinh bột bằng các phương pháp hóa học .....	11
1.1.3.1 Phản ứng thủy phân axit.....	12
1.1.3.2 Phản ứng tạo liên kết ngang .....	12
1.1.3.3 Phản ứng este hóa .....	14
1.1.4 Ứng dụng tinh bột trong xử lý môi trường .....	15
1.1.4.1 Hấp phụ màu nhuộm.....	15
1.1.4.2 Hấp phụ các ion kim loại .....	17
<b>1.2 Tổng quan về MMT và ứng dụng trong xử lý môi trường</b> .....	<b>19</b>
1.2.1 Tổng quan về MMT.....	19
1.2.2 Ứng dụng của MMT trong xử lý môi trường.....	25
<b>1.3 Tổng quan về hấp phụ</b> .....	<b>28</b>
1.3.1 Hấp phụ vật lý .....	28
1.3.2 Hấp phụ hoá học .....	28
1.3.3 Mô hình hấp phụ đẳng nhiệt.....	29
1.3.3.1 Mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir .....	30
1.3.3.2 Mô hình đẳng nhiệt Freundlich .....	31
1.3.3.3 Mô hình hấp phụ Sips .....	32

1.3.3.4. Mô hình hấp phụ Redlich-Peterson .....	33
1.3.4 Mô hình hấp phụ động học .....	33
1.3.4.1 Mô hình động học bậc 1.....	34
1.3.4.2 Mô hình động học bậc 2.....	34
1.3.4.3 Mô hình Elovich .....	35
1.3.4.4 Mô hình khuếch tán nội hạt.....	35
1.3.5 Nhiệt động học của hấp phụ.....	35
1.3.6 Cơ chế quá trình hấp phụ của ion kim loại và màu nhuộm .....	36
1.3.6.2 Liên kết hydro.....	39
1.3.6.3 Liên kết $\pi$ - $\pi$ .....	41
1.3.6.4 Liên kết ion.....	42
<b>CHƯƠNG 2. THỰC NGHIỆM .....</b>	<b>45</b>
<b>2.1 Nguyên liệu hóa chất và thiết bị dùng phân tích .....</b>	<b>45</b>
2.1.1 Nguyên liệu hóa chất .....	45
2.1.2 Thiết bị dùng phân tích .....	46
<b>2.2 Tổng hợp tinh bột oxi hóa và MMT.....</b>	<b>47</b>
2.2.1 Tinh bột oxi hoá.....	47
2.2.2 Tổng hợp MMT từ nguồn bentonite ban đầu.....	50
2.2.2.1 Quá trình xử lý bentonite nguyên liệu .....	50
2.2.2.2 Montmorillonite biến tính với tinh bột và tinh bột oxi hóa .....	50
<b>2.3 Quy trình hấp phụ các ion kim loại <math>Pb^{2+}</math>, <math>Cd^{2+}</math>, <math>Ni^{2+}</math> và màu CV .....</b>	<b>52</b>
2.3.1 Nghiên cứu sự hấp phụ các ion $Pb^{2+}$ , $Cd^{2+}$ , $Ni^{2+}$ .....	52
2.3.1.1 Ảnh hưởng của pH.....	52
2.3.1.2 Ảnh hưởng của khối lượng.....	52
2.3.1.3 Ảnh hưởng của nồng độ và thời gian.....	52
2.3.2 Nghiên cứu sự hấp phụ màu CV .....	52
2.3.2.1 Ảnh hưởng của pH.....	52
2.3.2.2 Ảnh hưởng của khối lượng.....	53
2.3.2.3 Ảnh hưởng của nồng độ và thời gian.....	53
<b>2.4 Các phương pháp phân tích mẫu.....</b>	<b>53</b>
2.4.1 Quang phổ hồng ngoại.....	53

2.4.2 Quang phổ tán xạ năng lượng .....	53
2.4.3 Ảnh hiển vi điện tử quét xạ trường.....	53
2.4.4 Nhiệt trọng lượng .....	53
2.4.5 Nhiễu xạ tia X.....	54
2.4.6 Phổ phát xạ nguyên tử ICP-OES.....	54
2.4.7 Phân tích diện tích bề mặt hấp phụ.....	54
2.4.8 Quang phổ UV-Vis.....	54
2.4.9 Xác định pH ở vị trí đẳng điện tích .....	54
<b>CHƯƠNG 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN.....</b>	<b>56</b>
<b>3.1 Tinh bột oxi hóa.....</b>	<b>56</b>
3.1.1 Phổ hồng ngoại.....	56
3.1.2 Nhiễu xạ tia X.....	58
3.1.3 Nhiệt trọng lượng .....	59
<b>3.2 Tinh chế MMT từ nguồn bentonite .....</b>	<b>60</b>
<b>3.3 Vật liệu MMT-tinh bột và MMT-tinh bột oxi hóa .....</b>	<b>63</b>
3.3.1 Vật liệu MMT-tinh bột .....	63
3.3.1.1 Phổ hồng ngoại .....	63
3.3.1.2 Nhiễu xạ tia X.....	64
3.3.1.3 Ảnh kính hiển vi điện tử, quang phổ tán xạ năng lượng .....	65
3.3.1.4 Nhiệt trọng lượng, diện tích bề mặt của vật liệu .....	67
3.3.2 Vật liệu MMT-tinh bột oxi hóa.....	69
3.3.2.1 Phổ hồng ngoại .....	69
3.3.2.2 Nhiễu xạ tia X.....	70
3.3.2.3 Nhiệt trọng lượng.....	71
<b>3.4 Nghiên cứu sự hấp phụ màu Crystal Violet .....</b>	<b>72</b>
3.4.1 Ảnh hưởng của pH.....	72
3.4.2 Ảnh hưởng của nồng độ và thời gian .....	73
3.4.3 Ảnh hưởng của khối lượng .....	75
3.4.4 Ảnh hưởng của động học đến quá trình hấp phụ .....	77
3.4.5 Ảnh hưởng của các mô hình đẳng nhiệt hấp phụ .....	78
3.4.6 Sự hấp phụ màu CV của MMT, MMT-tinh bột, MMT-tinh bột oxi hoá.....	80

3.5 Nghiên cứu sự hấp phụ các ion $Pb^{2+}$ , $Cd^{2+}$ , $Ni^{2+}$ lên vật liệu MMT-tinh bột.....	81
3.5.1 Ảnh hưởng của pH.....	81
3.5.2 Ảnh hưởng của khối lượng .....	84
3.5.3 Ảnh hưởng của nồng độ và thời gian .....	85
<b>3.6 Ảnh hưởng của động học đến phản ứng.....</b>	<b>86</b>
3.6.1 Ảnh hưởng của các mô hình đẳng nhiệt hấp phụ .....	91
3.6.2 Sự hấp phụ ion $Pb^{2+}$ trên MMT, MMT-tinh bột, MMT-tinh bột oxi hoá.....	100
<b>CHƯƠNG 4. KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ.....</b>	<b>101</b>
<b>4.1 Kết luận.....</b>	<b>101</b>
<b>4.2 Kiến nghị.....</b>	<b>102</b>
<b>NHỮNG ĐÓNG GÓP MỚI CỦA LUẬN ÁN .....</b>	<b>102</b>
<b>DANH MỤC CÁC CÔNG TRÌNH ĐÃ CÔNG BỐ .....</b>	<b>103</b>
<b>PHỤ LỤC 1-6.....</b>	<b>119-141</b>



**DANH MỤC CÁC KÝ HIỆU, CÁC CHỮ VIẾT TẮT**

<b>Chữ viết tắt</b>	<b>Tiếng Anh</b>	<b>Tiếng Việt</b>
BET	Brunauer Emmett Teller (BET) surface area analysis	Phân tích diện tích bề mặt theo phương trình BET
CV	Crystal Violet	Màu crystal violet
EDS	Energy Dispersive X-ray Spectroscopy	Quang phổ tán sắc năng lượng tia X
EPA	Environmental Protection Agency	Cơ quan bảo vệ môi trường của Mỹ
GLY/PAL	Glycine/Palygorskite nanohydrid absorbents	Chất hấp phụ glycine trên nền palygorskit
FESEM	Field Emission Scanning Electron Microscopy	Kính hiển vi điện tử quét phát xạ trường
FTIR	Fourier Transform Infrared Spectroscopy	Phổ hồng ngoại biến đổi Fourier
ICP-OES	Inductive coupled plasma - optical emission spectroscopy	Quang phổ phát xạ plasma - ghép cặp cảm ứng
MMT	Montmorillonite	Montmorillonite
pH <sub>ZPC</sub>	pH of Zero Point Charge	pH ở điểm điện tích không
TGA	Thermogravimetric Analysis	Nhiệt trọng lượng
XRD	X-ray Diffraction	Nhiễu xạ tia X
UV-vis	Ultraviolet-visible	Quang phổ tử ngoại khả kiến

## DANH MỤC CÁC BẢNG

Bảng 1.1. Sự hấp phụ các loại màu nhuộm trên các loại tinh bột khác nhau.....	16
Bảng 1.2. Sự hấp phụ các ion kim loại trên các loại tinh bột khác nhau. ....	19
Bảng 1.3. Các loại khoáng sét được phân loại do lớp cấu trúc.....	22
Bảng 1.4. Các loại mô hình hấp phụ thường được dùng trong thực nghiệm .....	29
Bảng 2.1. Các hóa chất được dùng trong quá trình thực nghiệm .....	45
Bảng 2.2. Các thiết bị dùng để phân tích tinh bột, tinh bột oxi hóa, các vật liệu biến tính. ....	46
Bảng 3.1. Các số sóng, đặc trưng dao động, nhóm chức của tinh bột và tinh bột oxi hóa. ....	56
Bảng 3.2. Thành phần hóa học của bentonite ban đầu và MMT tinh chế.....	61
Bảng 3.3. Các số sóng, đặc trưng dao động, nhóm chức của MMT, tinh bột, MMT-tinh bột. ....	63
Bảng 3.4. Các số sóng, đặc trưng dao động, nhóm chức của tinh bột oxi hóa, MMT-tinh bột oxi hóa.....	69
Bảng 3.5. Ảnh hưởng khối lượng đến dung lượng và hiệu suất hấp phụ CV. ....	75
Bảng 3.6. Các thông số hấp phụ CV trên hai phương trình đẳng nhiệt Langmuir, Freundlich. ....	78
Bảng 3.7. So sánh dung lượng hấp phụ cực đại của các tác chất trên quá trình hấp phụ CV.....	80
Bảng 3.8. So sánh dung lượng hấp phụ CV trên MMT, MMT-tinh bột oxi hóa, MMT-tinh bột. ....	81
Bảng 3.9. Các thông số xác định điểm đẳng điện tích trên MMT-tinh bột.....	82
Bảng 3.10. Ảnh hưởng khối lượng đến hiệu suất hấp phụ các ion kim loại $Pb^{2+}$ , $Cd^{2+}$ , $Ni^{2+}$ trên MMT-tinh bột. ....	84
Bảng 3.11. So sánh mô hình hấp phụ của 4 phương trình động học với các ion kim loại $Pb^{2+}$ , $Cd^{2+}$ , $Ni^{2+}$ trên MMT-tinh bột. ....	88
Bảng 3.12. Các thông số của phương trình hấp phụ động học Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson hấp phụ các ion kim loại $Pb^{2+}$ , $Cd^{2+}$ , $Ni^{2+}$ trên MMT-tinh bột. ...	93
Bảng 3.13. Ảnh hưởng khả năng hấp phụ của các ion $Pb^{2+}$ , $Cd^{2+}$ , $Ni^{2+}$ trên các vật liệu hấp phụ khác nhau.....	95

Bảng 3.14. So sánh khả năng hấp phụ của $Pb^{2+}$ trên MMT, MMT-tinh bột oxi hóa, MMT-tinh bột.....	100
---	-----

## DANH MỤC CÁC HÌNH VẼ, ĐỒ THỊ

Hình 1.1. Cấu trúc amylose và amylopectin trong phân tử tinh bột. ....	8
Hình 1.2. Quá trình biến tính tinh bột sử dụng hệ phản ứng với áp suất cao. ....	10
Hình 1.3. Quá trình biến tính tinh bột sử dụng phương pháp vi sóng. ....	11
Hình 1.4. Cơ chế của quá trình thủy phân tinh bột trong môi trường axit. ....	12
Hình 1.5. Các phản ứng tạo liên kết ngang của tinh bột. ....	13
Hình 1.6. Các phản ứng este của tinh bột với các tác chất khác nhau. ....	14
Hình 1.7. Quá trình hấp phụ màu đỏ Congo, Crystal Violet và các ion $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Pb}^{2+}$ , $\text{Cd}^{2+}$ trên vật liệu hydrogel nanocompozit từ tính (a) và vật liệu từ tính này đã được tổng hợp (b). ....	15
Hình 1.8. Cơ chế hấp phụ của tinh bột có chứa nhóm amino với các màu acid green 25 (a) và acid orange 7 (b). ....	16
Hình 1.9. Các cấu trúc của màu (a) acid red G, (b) acid light yellow 2G, (c) methyl violet, (d) safranin T, (e) methyl green, (f) methylen blue, (g) acid orange 10, (h) acid orange 7, (i) acid orange 52, (j) acid green 25, (k) congo red, (l) acid black 1, (m) acid red 18, (n) acid blue 78, (o) acid blue 25, (p) reactive blue, (q) acid yellow 36 và (r) malachite green. ....	17
Hình 1.10. Cơ chế của quá trình loại bỏ ion $\text{Cu}^{2+}$ trên tinh bột dithiocarbamate. ....	18
Hình 1.11. Cấu trúc khoáng sét có cấu trúc 1:1. ....	20
Hình 1.12. Cấu trúc khoáng sét có cấu trúc 2:1. ....	20
Hình 1.13. Cấu trúc khoáng sét có cấu trúc 2:1:1. ....	21
Hình 1.14. Các cấu trúc lớp của tinh thể trong các loại khoáng sét. ....	23
Hình 1.15. Các cấu trúc lớp của Montmorillonite. ....	24
Hình 1.16. Sự trao đổi đồng hình (A) và những cạnh của cấu trúc lớp MMT (B). ...	24
Hình 1.17. Cơ chế của quá trình biến tính tinh bột với bentonite sử dụng hấp phụ Hg. ....	25
Hình 1.18. Sự loại bỏ ion $\text{Pb}^{2+}$ từ nguồn nguyên liệu bã cà phê và sắt từ. ....	26
Hình 1.19. Thành phần hóa học của màu nhuộm CV. ....	27
Hình 1.20. Sơ đồ tổng hợp vật liệu carboxymethyl cellulose/chitosan từ tác chất carboxymethyl cellulose và chitosan ban đầu. ....	37

Hình 1.21. Quá trình hấp phụ và giải hấp của màu nhuộm xanh metylen và axít da cam (II) tương tác tĩnh điện với vật liệu hấp phụ. ....	38
Hình 1.22. Cơ chế của hấp phụ ion $\text{Cu}^{2+}$ trên vật liệu natri alginat/hectorit. ....	38
Hình 1.23. Cơ chế hấp phụ xanh metylen trên vật liệu nano sắt từ. ....	39
Hình 1.24. Phản ứng tạo liên kết ngang giữa gelatin và dialdehyd carboxymethyl cellulose. ....	40
Hình 1.25. Quy trình tổng hợp vật liệu cellulose/alginate ứng dụng hấp phụ màu xanh metylen. ....	41
Hình 1.26. Quá trình hấp phụ màu nhuộm xanh metylen và metyl da cam trên vật liệu chitosan/carboxymethyl cellulose. ....	42
Hình 1.27. Quá trình hấp phụ các ion kim loại $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Co}^{2+}$ trên vật liệu natri lignosulfonate. ....	44
Hình 2.1. Sơ đồ của quá trình tổng hợp tinh bột oxi hóa. ....	48
Hình 2.2. Sơ đồ xử lý bentonite nguyên liệu thành montmorillonite ....	51
Hình 2.3. Sơ đồ biến tính MMT với tinh bột (tinh bột oxi hóa). ....	51
Hình 3.1. Phổ hồng ngoại của tinh bột và tinh bột oxi hóa. ....	57
Hình 3.2. Nhiễu xạ XRD của tinh bột và tinh bột oxi hóa. ....	59
Hình 3.3. Giảm đồ TGA của tinh bột, tinh bột oxi hóa. ....	60
Hình 3.4. Nhiễu xạ XRD của bentonite và MMT tinh chế. ....	62
Hình 3.5. Phổ hồng ngoại của MMT-tinh bột, MMT, và tinh bột. ....	64
Hình 3.6. Nhiễu xạ XRD của MMT, tinh bột và MMT-tinh bột. ....	65
Hình 3.7. Ảnh SEM của tinh bột (a), MMT (b), MMT-tinh bột (c), thành phần nguyên tố của MMT-tinh bột (d). ....	66
Hình 3.8. Giảm đồ TGA của MMT, MMT-tinh bột, tinh bột (a) và giảm đồ của quá trình giải hấp và hấp phụ của MMT-tinh bột (b). ....	68
Hình 3.9. Phổ hồng ngoại của MMT, tinh bột, MMT-tinh bột oxi hóa. ....	70
Hình 3.10. Nhiễu xạ XRD của MMT, tinh bột oxi hóa, MMT-tinh bột oxi hóa. ....	71
Hình 3.11. Giảm đồ TGA của MMT, Tinh bột oxi hóa, MMT-tinh bột oxi hóa. ....	72
Hình 3.12. Ảnh hưởng pH đến hiệu suất của quá trình màu CV. ....	73
Hình 3.13. Ảnh hưởng của nồng độ và thời gian đến dung lượng hấp phụ CV trên MMT-tinh bột. ....	74

Hình 3.14. Ảnh hưởng khối lượng đến dung lượng và hiệu suất của quá trình hấp phụ CV trên MMT-tinh bột. ....	76
Hình 3.15. Hình ảnh trước hấp phụ (A) và sau khi hấp phụ (B) CV trên MMT-tinh bột.....	76
Hình 3.16. Đồ thị biểu diễn phương trình hấp phụ động học bậc 1 (a) và bậc 2 (b) hấp phụ CV trên MMT-tinh bột. ....	77
Hình 3.17. Đường đẳng nhiệt hấp phụ của phương trình Langmuir (a), Freundlich (b) hấp phụ CV trên MMT-tinh bột.....	79
Hình 3.18. $pH_{PZC}$ của vật liệu MMT-tinh bột trong khoảng pH từ 3 đến 12. ....	82
Hình 3.19. Ảnh hưởng pH đến hiệu suất hấp phụ các ion $Pb^{2+}$ , $Cd^{2+}$ , $Ni^{2+}$ trên MMT-tinh bột.....	83
Hình 3.20. Ảnh hưởng khối lượng đến hiệu suất hấp phụ đối với $Pb^{2+}$ , $Cd^{2+}$ , $Ni^{2+}$ trên MMT-tinh bột.....	85
Hình 3.21. Ảnh hưởng thời gian, nồng độ đến dung lượng hấp phụ của các ion kim loại $Pb^{2+}$ (a) $Cd^{2+}$ (b), $Ni^{2+}$ (c) trên MMT-tinh bột. ....	86
Hình 3.22. Mô hình động học bậc 1 của các ion $Pb^{2+}$ (a), $Cd^{2+}$ (b), $Ni^{2+}$ (c) trên MMT-tinh bột.....	87
Hình 3.23. Mô hình động học bậc 2 của các ion $Pb^{2+}$ (a), $Cd^{2+}$ (b), $Ni^{2+}$ (c) trên MMT-tinh bột.....	88
Hình 3.24. Đồ thị đường đẳng nhiệt Langmuir (a), Freundlich (b), Redlich-Peterson (c), Sips (d) của vật liệu MMT-tinh bột hấp phụ $Pb^{2+}$ . ....	92
Hình 3.25. Đồ thị đường đẳng nhiệt Langmuir (a), Freundlich (b), Redlich-Peterson (c), Sips (d) của vật liệu MMT-tinh bột hấp phụ $Cd^{2+}$ .....	92
Hình 3.26. Đồ thị đường đẳng nhiệt Langmuir (a), Freundlich (b), Redlich-Peterson (c), Sips (d) của vật liệu MMT-tinh bột hấp phụ $Ni^{2+}$ .....	93
Hình 3.27. Mô hình hấp phụ $Pb^{2+}$ trên vật liệu Tourmaline-montmorillonite. ....	96
Hình 3.28. Cơ chế hấp phụ MMT-tinh bột với các ion kim loại trong dung dịch....	97
Hình 3.29. Phổ hồng ngoại của MMT-tinh bột trước và sau quá trình hấp phụ. ....	98
Hình 3.30. Quang phổ tán xạ năng lượng của MMT-tinh bột khi hấp phụ Pb.....	99

## MỞ ĐẦU

### 1. Tính cấp thiết của luận án

Tình hình ô nhiễm nguồn nước ngày càng nghiêm trọng đã ảnh hưởng trực tiếp đến toàn xã hội và cuộc sống sinh hoạt của mọi người. Những ảnh hưởng này đã kiềm chế quá trình phát triển kinh tế, xã hội, và gây hậu quả lâu dài cho các thế hệ trẻ trong tương lai. Bên cạnh đó, sự phát triển kinh tế đất nước ngày càng lớn mạnh sẽ làm cơ sở hạ tầng ngày càng ô nhiễm đến mức báo động với hàng nghìn công ty, nhà máy hàng giờ, hàng ngày đã phát thải ra một lượng lớn các loại nước thải khác nhau không qua quá trình xử lý. Các nguồn nước này đã đổ thẳng xuống các dòng sông, cống rãnh, ao hồ gây ra các tác hại cực kỳ nguy hiểm đến các nguồn nước ngầm, nước mặt, nước uống và tác động trực tiếp sức khỏe của mọi người. Do đó, các nguồn nước xả thải cần phải xử lý toàn bộ các chất ô nhiễm sau quá trình xử lý phải đạt các tiêu chuẩn của từng loại nước được quy định của Bộ Tài Nguyên và Môi Trường trước khi xả thải trực tiếp vào nguồn nước [1,2].

Các nguồn ô nhiễm kim loại nặng tạo thành do hoạt động sản xuất các ngành nghề khác nhau. Các ion kim loại chì, cadimi, đồng, asen, niken, crôm, kẽm, thủy ngân hòa tan tốt trong nước và làm ô nhiễm với các nguồn nước. Bên cạnh đó, các ion kim loại thường khó bị phân hủy và tồn tại dưới nhiều dạng khác nhau. Khi ở nồng độ thấp, các ion kim loại trên cũng ảnh hưởng đến sức khỏe của con người. Vì vậy, Tổ chức y tế thế giới (WHO) và Cơ quan bảo vệ môi trường Mỹ (EPA) đã quy định các mức giới hạn cho phép xả thải vào nguồn nước để kiểm soát môi trường nước được an toàn. Ngoài ra, việc tiếp xúc thường xuyên với các ion kim loại sẽ làm xuất hiện các loại bệnh khác nhau như: tim mạch, phổi, hệ thống miễn dịch, ung thư, thần kinh và rối loạn nội tiết. Ngoài ra, các ngành công nghiệp dệt may sử dụng một lượng rất lớn hơn 10.000 loại màu nhuộm khác nhau với sản lượng 700.000 tấn màu nhuộm được sử dụng hàng năm trên toàn thế giới. Tuy nhiên, ngành dệt may chiếm một tỉ trọng lớn ở một số nước như: Việt Nam, Trung Quốc, Brazil, Indonesia, Ấn Độ, Bangladesh, Thổ Nhĩ Kỳ. Một lượng lớn các nguyên liệu thô như sợi xenlulo, sợi tổng hợp, sợi protein [3]. Do đó, việc quản lý nguồn nước và xử lý các màu nhuộm ngày càng trở nên cấp bách quá trình phát triển bền vững ở các nước đang phát triển.

Tinh bột là nguồn nguyên liệu rất dồi dào và rẻ tiền, có khả năng phân hủy trong môi trường, có nhiều phân tử polysaccharide bên trong cấu trúc, và được tạo thành từ quá trình sản xuất các nguồn nguyên liệu khác nhau như: ngô, lúa mì, sắn, khoai tây. Các loại tinh bột có 2 thành phần chính: polysaccharide, amylose và amylopectin chiếm 98 % trọng lượng của tinh bột. Tinh bột tự nhiên có ứng dụng rất hạn chế trong công nghiệp do không tan trong nước, dễ phân hủy, và không ổn định do hình thành bột nhão, gel trong sản phẩm tinh bột. Vì thế, tinh bột phải thực hiện các phản ứng hóa học với các tác nhân oxi hóa để tạo thành nhiều loại chất tinh bột có chứa các nhóm chức có khả năng loại bỏ các màu nhuộm và ion kim loại trong nước [4].

MMT là một khoáng sét được tinh chế từ nguồn nguyên liệu bentonite ban đầu và được sử dụng trong nhiều lĩnh vực khác nhau như: làm xúc tác, trong sơn phủ, trong mỹ phẩm, hấp phụ màu nhuộm. Mặt khác, MMT có diện tích bề mặt lớn, nguồn nguyên liệu rất dồi dào, và giá thành thấp. Vì thế, MMT có tiềm năng dùng để chế tạo thành các vật liệu hấp phụ [5].

Các ion kim loại và màu nhuộm được loại bỏ bằng các phản ứng kết tủa hóa học, điện hóa, keo tụ - tạo bông, trao đổi ion, và hấp phụ. Tuy nhiên, các phương pháp trên so với phương pháp hấp phụ có nhiều hạn chế nhất định như: tiêu hao nhiều hóa chất, lắng kém, tạo bùn, và không chọn lọc. Vì vậy, hấp phụ là một trong những kỹ thuật tốt nhất được sử dụng để loại bỏ các ion kim loại và các chất ô nhiễm khác trong nước thải [6,7].

Than hoạt tính là chất hấp phụ được sử dụng rất rộng rãi trong nhiều ngành công nghiệp vì than có dung lượng hấp phụ lớn xử lý hầu hết các chất ô nhiễm. Tuy nhiên, việc sử dụng than rất hạn chế do giá thành cao và phản ứng hấp phụ không có tính chọn lọc. Mặt khác, các nguồn nguyên liệu từ các loại hạt nhựa và polyme trao đổi ion từ dầu mỏ được dùng để loại bỏ các kim loại nhưng lại không có khả năng phân hủy, không thể tái tạo trong môi trường. Vì thế, các polyme này đóng vai trò như một chất gây ô nhiễm và chất hấp phụ không thân thiện với môi trường [8-10]. Hơn thế nữa, tinh bột là một polyme sinh học có nguồn gốc từ thực vật được coi là chất thay thế tuyệt vời so với than hoạt tính và các polyme trao đổi trên vì tinh bột có khả năng phân hủy sinh học và an toàn với môi trường. Tuy nhiên, tinh bột tự nhiên



có giá trị dung lượng loại bỏ các ion kim loại và các loại màu nhuộm rất thấp. Từ đó, để làm tăng sự hấp phụ trên tinh bột cần phải biến tính các nhóm chức hydroxyl trong tinh bột tự nhiên thành các nhóm chức carboxylate, amine, acrylate, phosphate. Vì các tinh bột sau quá trình biến tính có khả năng tạo liên kết khác nhau với các ion kim loại và màu nhuộm trong dung dịch.

Mục đích của việc biến tính tinh bột nhằm tạo thành nhiều nhóm chức có tính chất khác nhau và có khả năng hấp phụ mạnh các chất ô nhiễm trên cấu trúc tinh bột đã được biến tính. Trong luận án này, nội dung sẽ tập trung vào vấn đề cải thiện khả năng hấp phụ của tinh bột bằng cách biến tính với MMT để tạo thành vật liệu MMT-tinh bột có khả năng hấp phụ ion kim loại và màu nhuộm. Đó là lý do chọn đề tài **“Nghiên cứu biến tính tinh bột, chế tạo vật liệu Montmorillonite-tinh bột định hướng ứng dụng xử lý môi trường”**. Vật liệu MMT-tinh bột tạo thành có nhiều tiềm năng, có giá thành thấp, không gây ô nhiễm. Trên cơ sở đó, để tăng hiệu suất, giá trị dung lượng của MMT-tinh bột hấp phụ màu nhuộm và các ion kim loại bằng cách biến đổi các nhóm chức trên tinh bột để tạo thành tinh bột oxi hóa. Sau đó, tiến hành biến tính tinh bột oxi hóa với MMT hình thành vật liệu mới là MMT-tinh bột oxi hóa.

## **2. Mục tiêu của nghiên cứu:**

- Các vật liệu MMT-tinh bột và MMT-tinh bột oxi hóa đã tổng hợp thành công được tiến hành qua các giai đoạn tinh chế, tổng hợp như sau:

- Nghiên cứu quy trình tinh chế MMT từ nguồn bentonite ở Lâm Đồng bằng phương pháp sa lắng.
- Đã tổng hợp thành công tinh bột oxi hóa từ nguồn nguyên liệu tinh bột ban đầu bằng phản ứng oxi hóa sử dụng tác nhân  $\text{NaIO}_4$  và đánh giá các tính chất cấu trúc của sản phẩm qua các phương pháp phân tích hiện đại.
- Đã tổng hợp thành công các MMT-tinh bột, MMT-tinh bột oxi hóa bằng phương pháp biến tính và tiến hành đánh giá hình thái, cấu trúc, khả năng hấp phụ của các vật liệu tạo thành.

- Nghiên cứu các điều kiện ảnh hưởng của quá trình hấp phụ các ion kim loại  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  và màu CV trên vật liệu MMT-tinh bột.

- Tiến hành đánh giá dung lượng hấp phụ các ion và màu CV trên cùng điều kiện thí nghiệm giống nhau trên các vật liệu hấp phụ MMT, MMT-tinh bột, MMT-tinh bột oxi hóa.

### **3. Đối tượng và phạm vi nghiên cứu**

#### **3.1 Đối tượng nghiên cứu**

Tiến hành nghiên cứu quá trình hấp phụ các ion kim loại  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  và màu CV trong nước và khảo sát các yếu tố ảnh hưởng như: pH của dung dịch, khối lượng chất, nồng độ và thời gian ảnh hưởng đến dung lượng, hiệu suất hấp phụ trên các vật liệu MMT-tinh bột, MMT-tinh bột oxi hóa. Tiến hành so sánh các vật liệu hấp phụ khác để đánh giá khả năng của các vật liệu đã tổng hợp.

#### **3.2 Các phương pháp nghiên cứu**

##### **3.2.1 Các quy trình tổng hợp**

Quá trình biến tính được chọn để tổng hợp vật liệu MMT-tinh bột, MMT-tinh bột oxi hóa vì phương pháp tổng hợp thực hiện phù hợp với phòng thí nghiệm, chi phí thử nghiệm hợp lý. Ngoài ra, phương pháp này tạo ra sản phẩm ít tạp chất sau khi thực hiện quá trình tổng hợp.

##### **3.2.2 Đánh giá tính chất của vật liệu**

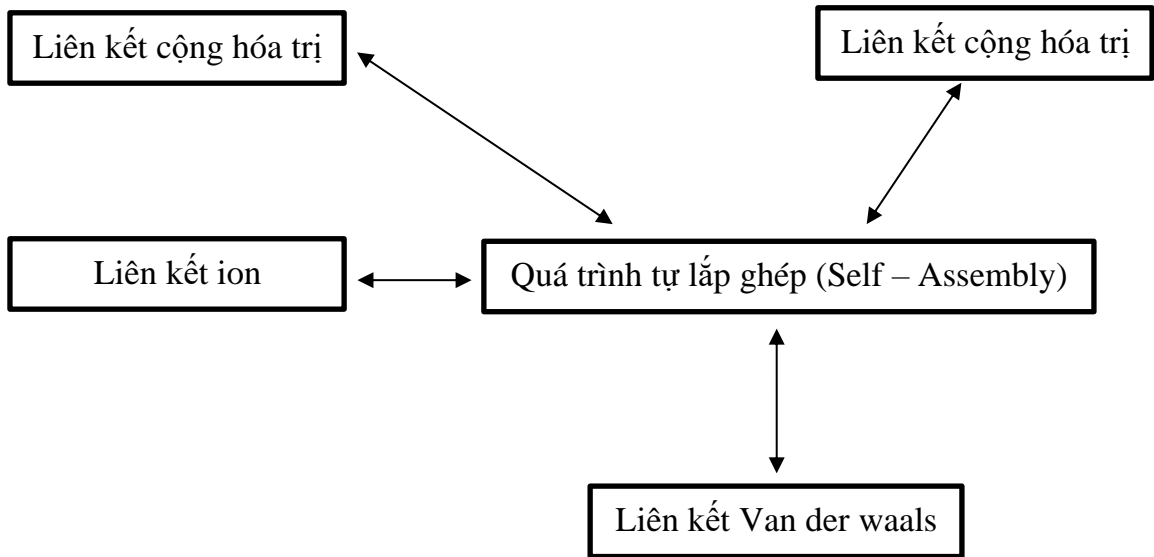
- Các nghiên cứu cấu trúc, tính chất, thành phần của sản phẩm: quang phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FTIR), nhiễu xạ tia X (XRD), nhiệt trọng lượng (TGA).
- Phương pháp xác định hình thái của vật liệu: kính hiển vi điện tử quét phát xạ trường ghép quang phổ tán sắc năng lượng tia X (FESEM).
- Phương pháp đánh giá sự hấp phụ các ion kim loại và màu nhuộm của vật liệu được thực hiện bằng các phương pháp quang phổ phát xạ plasma ghép cặp cảm ứng (ICP-OES), quang phổ tử ngoại khả kiến (UV-vis).

### **4. Cơ sở khoa học và quá trình nghiên cứu**

#### **4.1 Cơ sở khoa học**

Các chất hữu cơ, kim loại, vô cơ (bentonite, zeolite...) với mong muốn kết hợp, biến đổi tính chất của vật liệu thường sử dụng các phương pháp cải biến hóa học để thực hiện. Thí dụ: khi cho thêm carbon với hàm lượng vài phần trăm vào sắt để chế tạo thép có độ bền, độ cứng tốt hơn sắt. Các phương pháp chế tạo vật liệu thường bắt

nguồn từ một trong những nguyên lý cơ bản để hình thành các chất trong tự nhiên (Sơ đồ A).



Sơ đồ A. Những lực liên kết tạo quá trình lắp ghép tự nhiên

Có thể thấy rằng, các đơn vị rất nhỏ được lắp ghép lại thành một đơn vị lớn hơn và trong quá trình biến đổi nhiệt độ, áp suất thường từ những đơn vị nhỏ thành cấu trúc phức tạp hơn nhờ vào các lực liên kết như: liên kết cộng hóa trị, liên kết ion, liên kết hydro, liên kết Van der waals của quá trình tự lắp ghép tự nhiên.

Vật liệu MMT-tinh bột, MMT-tinh bột oxi hóa được tạo thành từ nguyên liệu tinh bột và tinh bột oxi hóa thực hiện biến tính với MMT tinh chế. Các vật liệu này có tính tương thích với môi trường và dùng loại bỏ màu nhuộm, các ion kim loại trong nước. Do cấu trúc của các vật liệu này có sự đan xen của tinh bột, tinh bột oxi hóa vào trong các cấu trúc khoang sét của MMT, nên cấu trúc của khoang sét ngày càng lớn hơn và giá trị dung lượng hấp phụ của vật liệu của quá trình xử lý các chất ô nhiễm ngày càng tăng.

Sử dụng những thiết bị phân tích hiện đại để xác định các thành phần, hình thái học, cấu trúc của các vật liệu trên. Trên cơ sở đó, tiến hành đánh giá các tính chất của vật liệu đã tổng hợp và khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình loại bỏ các ion kim loại và màu nhuộm.

## 4.2 Quá trình nghiên cứu

### 4.2.1 Ngoài nước

Những nghiên cứu về các biến đổi hóa học của tinh bột bắt đầu thực hiện năm 1940 và thu hút rất lớn những nhà khoa học tập trung nghiên cứu vào tinh bột. Những nhóm chức hydroxyl trên tinh bột bằng cách các phản ứng hóa học để chuyển đổi thành các nhóm chức khác như: amino, hydroxypropyl, carboxyl, acetyl, amide.v.v.. tạo ra tinh bột biến tính có các đặc điểm hóa lý khác biệt cho tinh bột ban đầu. Những phản ứng thường xảy ra trong tinh bột như sau: phản ứng ghép, phản ứng tạo liên kết ngang, phản ứng este hóa, phản ứng oxi hóa, phản ứng chiếu xạ. Tinh bột được biến tính với xanthate, carboxylate, dithiocarbamate để tạo thành những chất hấp phụ có khả năng loại bỏ các ion ( $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{6+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{As}^{3+}$ ), và khi biến tính với  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  với kích thước hạt nano để loại bỏ các ion  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ , và  $\text{Cd}^{2+}$  trong dung dịch [11-14]. Phản ứng xảy ra theo tương tác giữa các nhóm chức -OH trên tinh bột liên kết với các ion kim loại trên bề mặt bằng liên kết phối trí với dung lượng hấp phụ lớn do nhiều tâm hoạt tính hiện diện ở bề mặt của chất hấp phụ. Bên cạnh đó, MMT được dùng loại bỏ các ion kim loại và màu nhuộm khác nhau. Quá trình hấp phụ này phụ thuộc vào khả năng trao đổi các ion chất bị hấp phụ với MMT trên bề mặt do hình thành những liên kết với các nhóm -OH hay các vị trí của tâm acid, ảnh hưởng của pH của dung dịch có vai trò rất quan trọng trong quá trình hấp phụ. Ngoài ra, MMT có khả năng loại bỏ các ion  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  và các loại màu nhuộm dạng cation như: Crystal Violet, Methylene Blue, Congo Red, Malachite Green, Rhodamine B [15,16]. Sự hấp phụ xảy ra do hình thành lực tĩnh điện giữa MMT và cation của màu nhuộm ở các tâm hoạt tính trên vật liệu MMT. Việc ứng dụng MMT hấp phụ màu nhuộm do các ưu điểm như: giá thành thấp, hiệu suất hấp phụ tăng, và đặc biệt không gây ô nhiễm môi trường.

### 4.2.2 Trong nước

Khả năng loại bỏ ion  $\text{Cu}^{2+}$  sử dụng hai vật liệu khác nhau: bentonite, vật liệu composite tạo thành quá trình biến tính bentonite và chitosan xảy ra theo hai cơ chế hấp phụ đẳng nhiệt khác. Trong đó, bentonite hấp phụ  $\text{Cu}^{2+}$  tuân theo phương trình đẳng nhiệt Freundlich với dung lượng hấp phụ cực đại là 44,1 mg/g và vật liệu composite này tuân theo phương trình Langmuir đạt giá trị dung lượng cực đại là 56,8

mg/g. Hai vật liệu xảy ra do sự tương tác mạnh của các nhóm -OH và trao đổi ion trên bề mặt cấu trúc vật liệu. Khi đó, khả năng hấp phụ xảy ra nhanh ở thời gian đầu do các tâm hoạt tính hiện diện rất lớn trên bề mặt vật liệu và làm tăng hiệu suất, dung lượng hấp phụ do quá trình trao đổi giữa các ion xảy ra nhanh trên bề mặt [17].

Hơn thế nữa, khi sử dụng nano composite bentonite, bentonite kết hợp với hydroxyapatite khuyết canxi được tổng hợp thông qua phản ứng đồng kết tủa để loại bỏ ion kim loại  $Pb^{2+}$  trong dung dịch. Kết quả nghiên cứu, các hạt composite bentonite có kích hạt nano (10 – 50 nm) và mô hình nhiệt động học Langmuir tương thích với hai vật liệu trên. Vật liệu composite bentonite có sự hiện diện của nhiều nhóm  $Ca^{2+}$ ,  $PO_4^{3-}$ ,  $OH^-$  phản ứng trên bề mặt với các ion  $Pb^{2+}$  trong nước. Giá trị dung lượng của composite bentonite hấp phụ cao hơn bentonite lần lượt 76,9 (mg/g) và 55,7 (mg/g) [18].

### **Cải thiện các yếu tố ảnh hưởng đến sự hấp phụ**

Những nghiên cứu trước đó trong nước chưa có những công bố, ứng dụng chế tạo vật liệu MMT biến tính tinh bột ứng dụng định hướng xử lý môi trường. Dựa trên cơ sở đó, nhóm nghiên cứu tiến hành chế tạo các loại vật liệu MMT-tinh bột và MMT-tinh bột oxi hóa. Sau đó, tiến hành khảo sát các yếu tố ảnh hưởng quá trình xử lý các ion kim loại và màu nhuộm trong nước. Quá trình biến tính này là sự kết hợp giữa MMT với tinh bột, tinh bột oxi hóa để các loại vật liệu hấp phụ mới có tính chất rất đặc biệt vì các vật liệu này được tạo thành từ một tác nhân vô cơ và một tác nhân hữu cơ thường được gọi vật liệu composite. Các vật liệu trên có tiềm năng do có nhiều nhóm chức và tâm hoạt tính để loại bỏ các ion kim loại và màu nhuộm trong dung dịch.

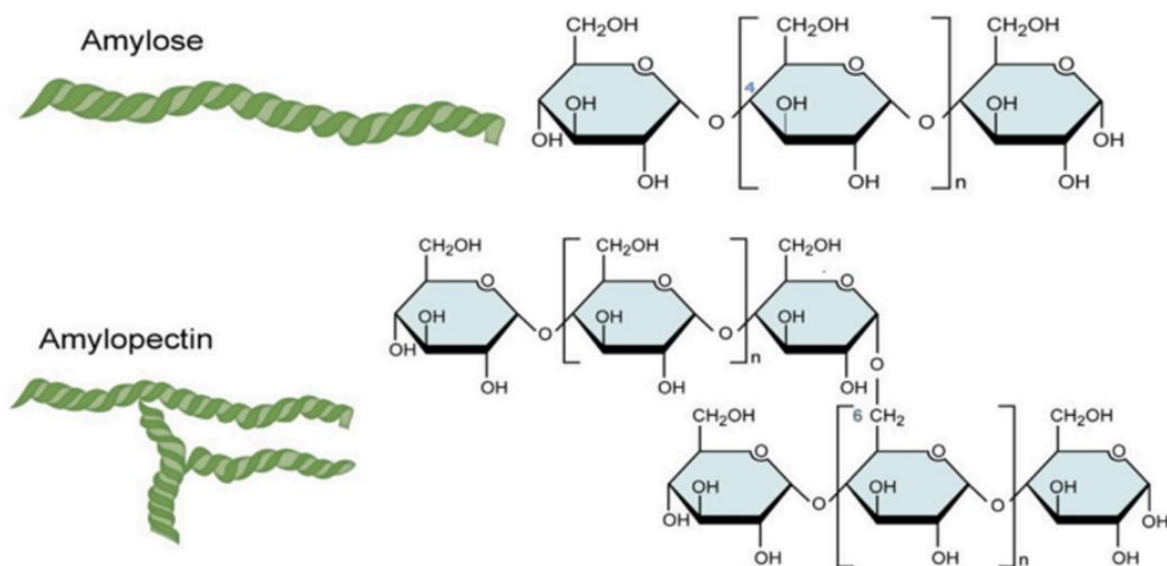
## CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN

### 1.1 Tổng quan về tinh bột và các phương pháp biến tính tinh bột

#### 1.1.1 Tinh bột

Tinh bột được tạo thành từ quá trình sản xuất các quả củ khác nhau như: ngô, lúa mì, sắn, khoai tây. Đây là nguồn nguyên liệu rất quan trọng sử dụng cho các ngành công nghiệp sản xuất giấy, rượu. Các đặc tính hấp dẫn của tinh bột bao gồm: có khả năng phân hủy sinh học, giá thành thấp. Chính vì các đặc điểm trên đã thúc đẩy các nhà khoa học phát triển các sản phẩm và vật liệu mới sử dụng nguồn nguyên liệu tinh bột làm chất nền ban đầu. Các polyme có nguồn gốc hữu cơ như tinh bột có một ưu điểm rất lớn tạo ra lượng khí thải carbon gây hiệu ứng nhà kính rất thấp. Hiện nay, các nguyên liệu hóa thạch (xăng, dầu, than đá) ngày càng cạn kiệt dần và các nhà nghiên cứu đã tìm cách thay thế các polyme có nguồn gốc dầu hỏa bằng các polyme có nguồn gốc sinh học thân thiện với môi trường. Tinh bột có cấu trúc dạng hạt không tan trong nước, có vùng vô định hình và vùng tinh thể. Các hạt tinh bột được cấu tạo thành phần gồm polysaccharid, amylose, amylopectin. Bên cạnh đó, tinh bột có thành phần amylose (20 - 30 %) và amylopectin (70 - 80 %) [19,20]. Hai thành phần chính này được tạo thành như sau:

- Amylose có một mạch thẳng polysaccharid bao gồm các cấu trúc  $\alpha$ -1,4 glycosidic.
- Amylopectin có một mạch nhánh polysaccharid bao gồm các cấu trúc  $\alpha$ -1,4 glycosidic mạch thẳng và các nhánh được tạo ra thông qua  $\alpha$ -1,6 glycosidic.



Hình 1.1. Cấu trúc amylose và amylopectin trong phân tử tinh bột.

Tinh bột tự nhiên có các hình dạng và tinh thể phức tạp với kích thước khác nhau phụ thuộc vào các nguồn nguyên liệu tinh bột ban đầu. Hai yếu tố trên sẽ tác động trực tiếp đến tính chất vật lý, hóa học bên trong cấu trúc của tinh bột. Quá trình biến đổi hóa học sẽ chuyển các nhóm chức hydroxyl thành các nhóm chức carboxyl hay các nhóm chức este...v.v..hình thành bên trong tinh bột mới. Các tinh bột mới này sẽ có đặc tính hóa lý và hóa học khác so với tinh bột ban đầu [21-24].

### ***1.1.2 Biến tính tinh bột bằng các phương pháp vật lý***

Quá trình biến tính tinh bột bằng các phương pháp vật lý sẽ không làm thay đổi các nhóm chức hóa học trong tinh bột mà phản ứng chỉ làm thay đổi một số liên kết glycosidic bên trong cấu trúc tinh bột và sản phẩm tạo thành rất thân thiện với môi trường. Bên cạnh đó, các phương pháp vật lý như: xử lý áp suất thủy lực cao, xử lý vi sóng, xử lý xung điện trường và bức xạ ion hóa là những phương pháp mới được dùng để biến đổi cấu trúc và tính chất của tinh bột [25,26].

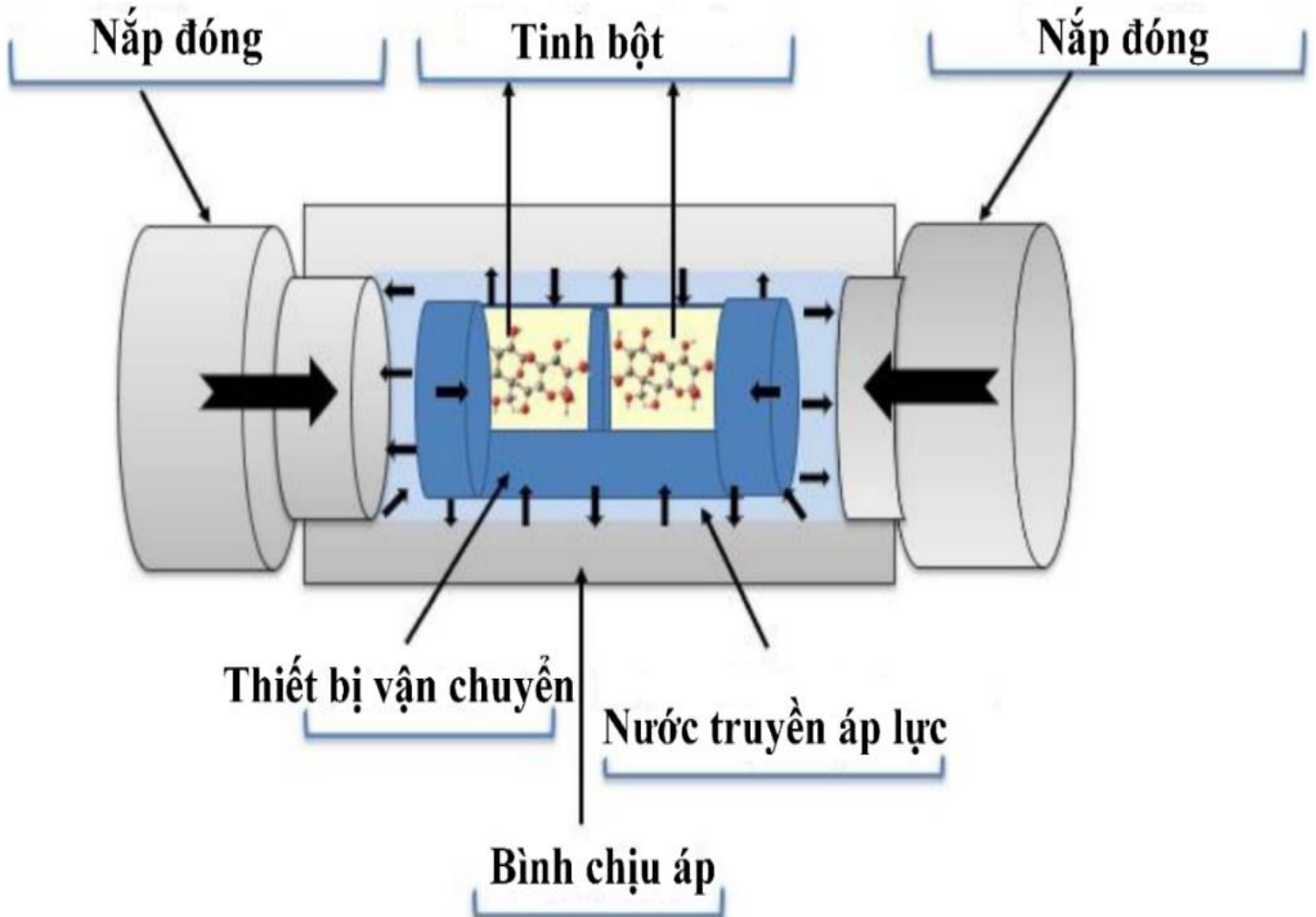
#### ***1.1.2.1 Phương pháp áp suất thủy lực cao***

Phương pháp này thực hiện quá trình hồ hóa lạnh cấu trúc của tinh bột bên trong bình áp lực. Mặt khác, phương pháp xử lý nhiệt trong tinh bột sẽ làm thay đổi cấu trúc tinh bột thông qua quá trình gia nhiệt và quá trình này sẽ làm tăng độ nhớt, cải thiện khả năng hòa tan, hoặc tạo gel trong hệ phản ứng. Trong khi đó, phương pháp áp suất thủy lực sẽ làm thay đổi hình dạng ban đầu của tinh bột chuyển thành cấu trúc dưới dạng hồ hóa. Các tinh bột bị hồ hóa có cấu trúc hạt bị phân hủy một phần, độ nhớt của tinh bột sau quá trình xử lý thấp hơn quá trình hồ hóa tinh bột khi sử dụng phương pháp xử lý nhiệt. Các yếu tố ảnh hưởng của quá trình này phụ thuộc vào nguồn nguyên liệu tinh bột, hàm lượng nước, thời gian phản ứng, và áp suất bên trong của hệ phản ứng [23].

Phương pháp xử lý áp suất thủy lực cao sử dụng biến tính tinh bột có các ưu điểm như sau:

- Nhiệt độ trong hệ phản ứng tăng lên rất chậm làm cho quá trình hồ hóa tinh bột sẽ diễn ra từ từ trong dung dịch phản ứng.
- Độ trương nở và độ hòa tan tăng lên do cấu trúc tinh bột đã bị cắt đứt thành các phân tử nhỏ và làm cho quá trình hòa tan diễn ra nhanh hơn trong hệ phản ứng.

- Thay đổi trọng lượng của tinh bột.
- Cải thiện khả năng kết dính của tinh bột sau quá trình biến tính.

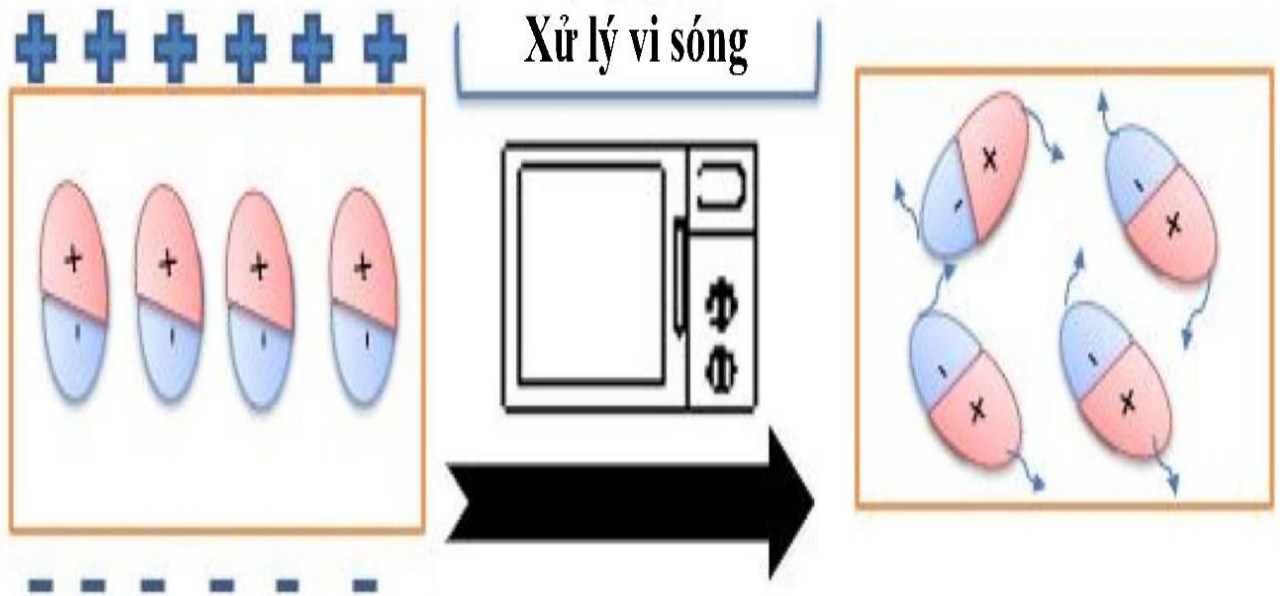


Hình 1.2. Quá trình biến tính tinh bột sử dụng hệ phản ứng với áp suất cao.

#### 1.1.2.2 Phương pháp vi sóng

Năng lượng từ lò vi sóng tạo ra các điện trường và từ trường có tần số quang phổ từ 300 MHz đến 300 GHz. Khi tinh bột bị tác động bởi vi sóng thì năng lượng từ vi sóng được chuyển thành nhiệt, làm tăng nhiệt độ của tinh bột và môi trường xung quanh. Nhiệt độ tăng lên làm cho các liên kết trong tinh bột bị phá vỡ và các phân tử tinh bột sẽ di chuyển, tương tác với nhau. Bên cạnh đó, nước bên trong tinh bột sẽ hóa hơi và tạo thành áp suất bên trong. Do áp suất này giải phóng không đồng đều sẽ tạo thành các lỗ xốp bên trong và gây ra các vết nứt của tinh bột thúc đẩy sự gia tăng hiệu suất phản ứng so với các hạt tinh bột không thực hiện biến tính bằng phương pháp vi sóng [23].





Hình 1.3. Quá trình biến tính tinh bột sử dụng phương pháp vi sóng.

#### 1.1.2.3 Phương pháp xung điện trường

Đây là một phương pháp vật lý rất thân thiện với môi trường, có chi phí thấp, và tiết kiệm năng lượng. Phương pháp này giúp thay đổi các đặc tính hình thái của hạt tinh bột bằng cách giảm độ nhớt và nhiệt độ tinh thể của tinh bột. Trong một nghiên cứu gần đây, tinh bột sắn được xử lý với xung điện trường ở cường độ từ 30 đến 50 kV cm<sup>-1</sup> đã cho thấy sự giảm hàm lượng tinh thể từ 24,2 % xuống lần lượt còn 18,1 %, 11,4 % và 7,2 % trong tinh bột sắn. Ở cường độ cao này, các cấu trúc lớp của tinh bột giảm khả năng phân tán trong sản phẩm tạo thành [23].

#### 1.1.2.4 Phương pháp bức xạ ion hóa

Quá trình xử lý bức xạ ion hóa tạo ra các ion mang điện tích dương và âm, các electron tự do, các gốc tự do và các nguyên tử trong các phản ứng trung gian. Khi tinh bột tiếp xúc với bức xạ ion hóa ở nhiệt độ thấp sẽ tạo ra liên kết ngang giữa trong các phân tử tinh bột và cải thiện tính chất kết dính, độ nhớt của tinh bột [23].

#### 1.1.3 Biến tính tinh bột bằng các phương pháp hóa học

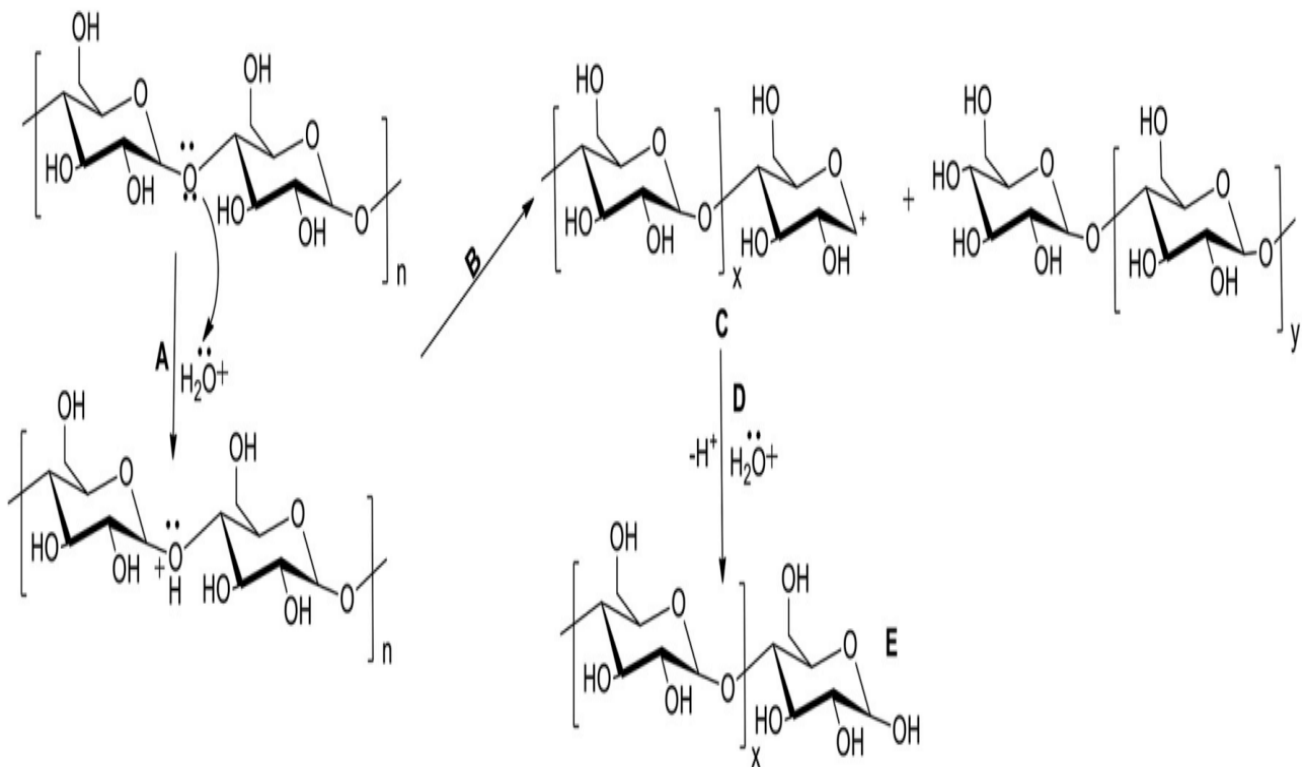
Tinh bột thường không tan trong nước do đó các nhà nghiên cứu đã biến tính các nhóm hydroxyl trong tinh bột chuyển thành các nhóm chức khác: carboxyl, acetyl.....v.v....[34,52] để tạo thành các hợp chất mới có khả năng tan tốt trong nước. Có nhiều phương pháp hóa học được sử dụng để thực hiện quá trình biến đổi các cấu

trúc hóa học trong tinh bột như: thủy phân axit, liên kết ngang, acetyl hóa/este hóa, kết hợp, oxy hóa và ghép [11,25].

### 1.1.3.1 Phản ứng thủy phân axit

Đây là quá trình phá vỡ các liên kết hóa học thông qua phản ứng thế nucleophin trong môi trường axit. Tinh bột biến tính này có ứng dụng rộng rãi trong các ngành thực phẩm, dược phẩm, dệt may, giấy và nhiều lĩnh vực khác [21].

Cơ chế của quá trình biến tính tinh bột bằng axit được trình bày ở **Hình 1.4**. Phản ứng thủy phân được thực hiện qua ba giai đoạn khác nhau để tạo thành ion carbonium trung gian đóng vai trò axit Lewis dễ dàng phản ứng với nước tạo thành hợp chất có chứa nhóm chức hydroxyl bên trong cấu trúc phân tử.



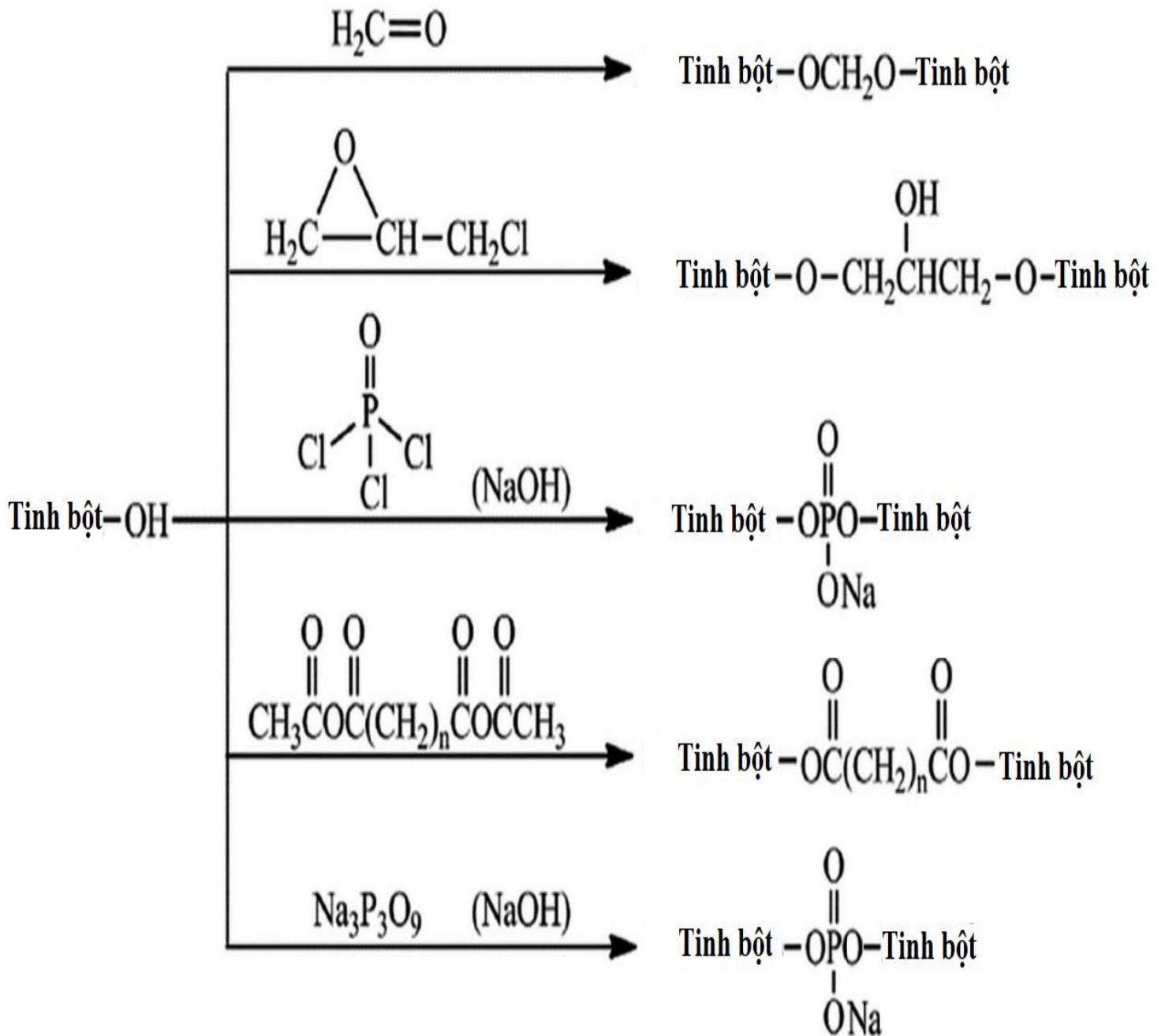
Hình 1.4. Cơ chế của quá trình thủy phân tinh bột trong môi trường axit.

### 1.1.3.2 Phản ứng tạo liên kết ngang

Quá trình tạo thành liên kết ngang trong tinh bột được thực hiện bằng các phản ứng hóa học với các nhóm chức hydroxyl trên cấu trúc tinh bột. Quá trình này đóng vai trò quan trọng để tạo thành các hợp chất mới có liên kết bền vững trong cấu trúc tinh bột. Ngoài ra, tinh bột sau quá trình biến tính làm tăng khả năng trương nở, tính chịu nhiệt. Phản ứng tạo liên kết ngang được thực hiện trong môi trường bazơ nằm

trong khoảng pH từ 8-12 với các chất xúc tác phản ứng như: natri tripolyphosphat, natri trimetaphosphat, phosphorusoxychloride, epichlorohydrin [21].

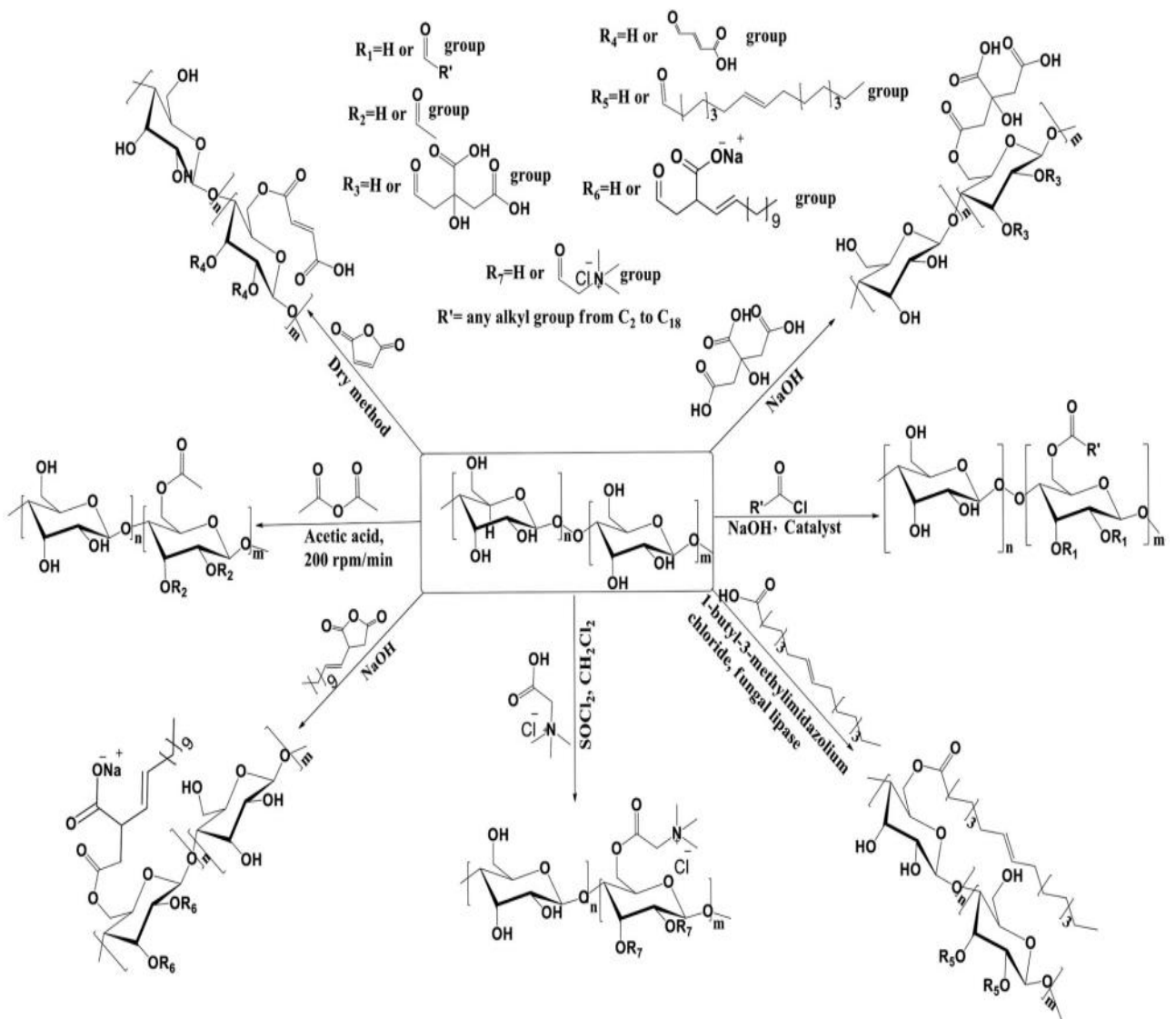
Các phản ứng của tinh bột tạo thành liên kết ngang thường được sử dụng



Hình 1.5. Các phản ứng tạo liên kết ngang của tinh bột.

### 1.1.3.3 Phản ứng este hóa

Khi thực hiện phản ứng este hóa trên nhóm chức hydroxyl của cấu trúc tinh bột để tạo thành tinh bột mới có chứa các nhóm chức este bên trong cấu trúc. Các nhóm hydroxyl trong cấu trúc tinh bột thực hiện các phản ứng este với các thường sử dụng hợp chất sau: acetyl hóa, axit acetic, axit anhydride, axit chloride, 1-butyl-3-methylimidazolium chloride, dẫn xuất maleic anhydride, octenyl succinic anhydride. Tuy nhiên, phản ứng este được sử dụng nhiều nhất là acetyl hóa được ứng dụng rất nhiều trong các ngành khác nhau như: công nghiệp thực phẩm, công nghệ sinh học và công nghệ dệt nhuộm được trình bày ở **Hình 1.6** [21].

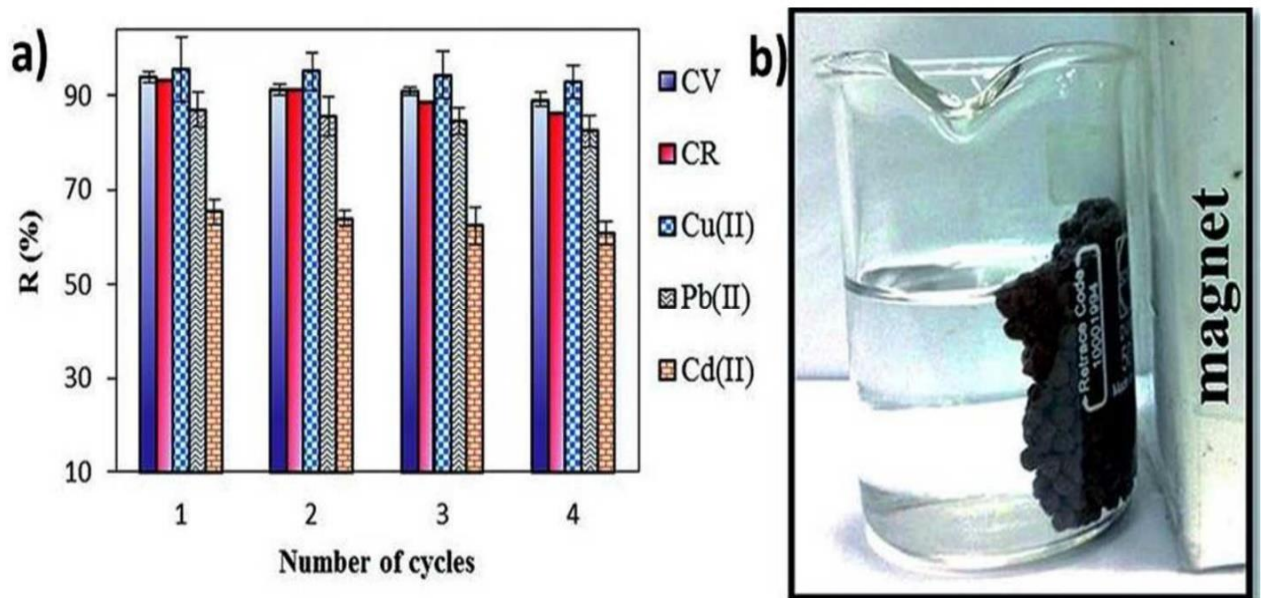


Hình 1.6. Các phản ứng este của tinh bột với các tác chất khác nhau.

### 1.1.4 Ứng dụng tinh bột trong xử lý môi trường

#### 1.1.4.1 Hấp phụ màu nhuộm

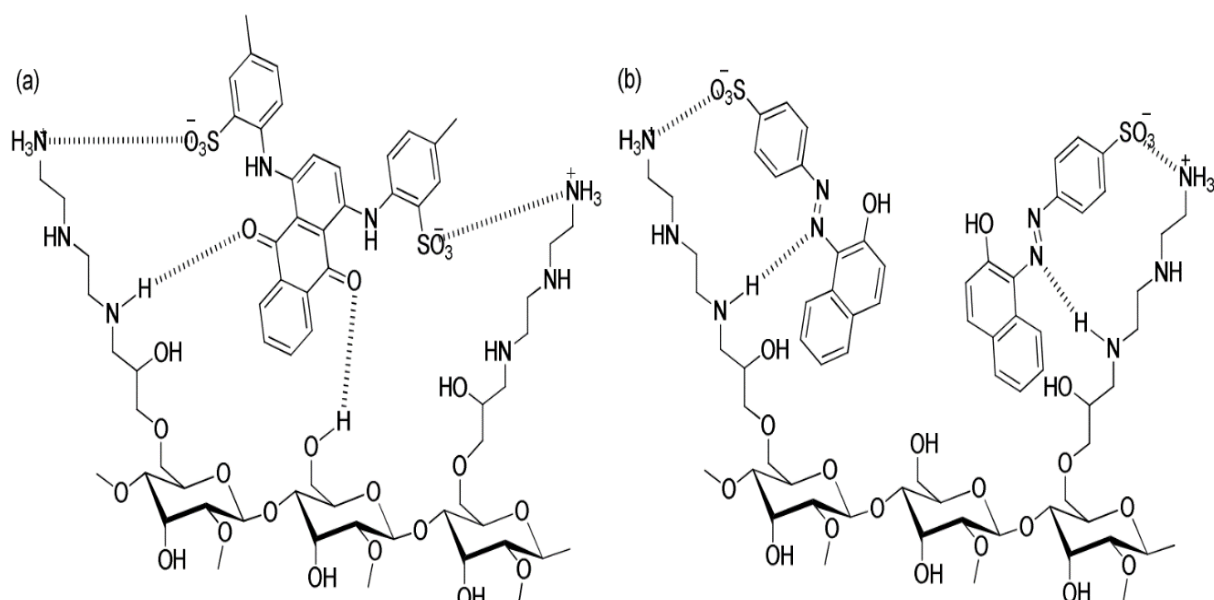
Tác giả Sekhavat [27] đã tổng hợp vật liệu hydrogel nanocompozit từ tính từ các tác chất ban đầu như: tinh bột carboxymethyl, polyvinyl imidazole, poly(vinyl alcohol), glutaraldehyde và  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Vật liệu sau quá trình tổng hợp được tiến hành hấp phụ các màu nhuộm đỏ Congo, Crystal Violet và các ion kim loại  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ . Quá trình hấp phụ đối với các màu nhuộm và các ion kim loại tuân theo mô hình hấp phụ Langmuir và vật liệu này có khả năng tái sử dụng sau 4 lần với hiệu suất hấp phụ trên 50 % cho các màu nhuộm và các ion kim loại trên được trình bày ở **Hình 1.7**.



*Hình 1.7.* Quá trình hấp phụ màu đỏ Congo, Crystal Violet và các ion  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  trên vật liệu hydrogel nanocompozit từ tính (a) và vật liệu từ tính này đã được tổng hợp (b).

Tác giả Xu [28] đã tổng hợp tinh bột có cấu trúc liên kết ngang từ những tác nhân có chứa các nhóm amoni bậc bốn và các nhóm carboxymethyl bên trong cấu trúc tinh bột để loại bỏ màu nhuộm axit (acid yellow 2G, acid red G) và màu nhuộm cơ bản (metyl green, metyl violet). Khoảng pH hấp phụ tối ưu của phản ứng đối với màu nhuộm axit nằm ở pH 2 và màu nhuộm cơ bản nằm ở giá trị pH 7. Tác giả Cheng [29] đã tổng hợp tinh bột dithiocarbamate loại bỏ các màu nhuộm trong nước và khả năng hấp phụ các màu nhuộm theo thứ tự giảm dần acid orange 7 > acid orange 10 > acid red 18 > acid black 1 > acid green 25. Tác giả Wang [13,30] đã tổng hợp tinh bột có liên kết ngang với các nhóm chức amino hấp phụ các màu nhuộm khác nhau

(acid orange 7, acid green 25). Cơ chế của quá trình hấp phụ là tương tác tĩnh điện và liên kết hydro giữa vật liệu này với các màu nhuộm được trình bày ở **Hình 1.8**.



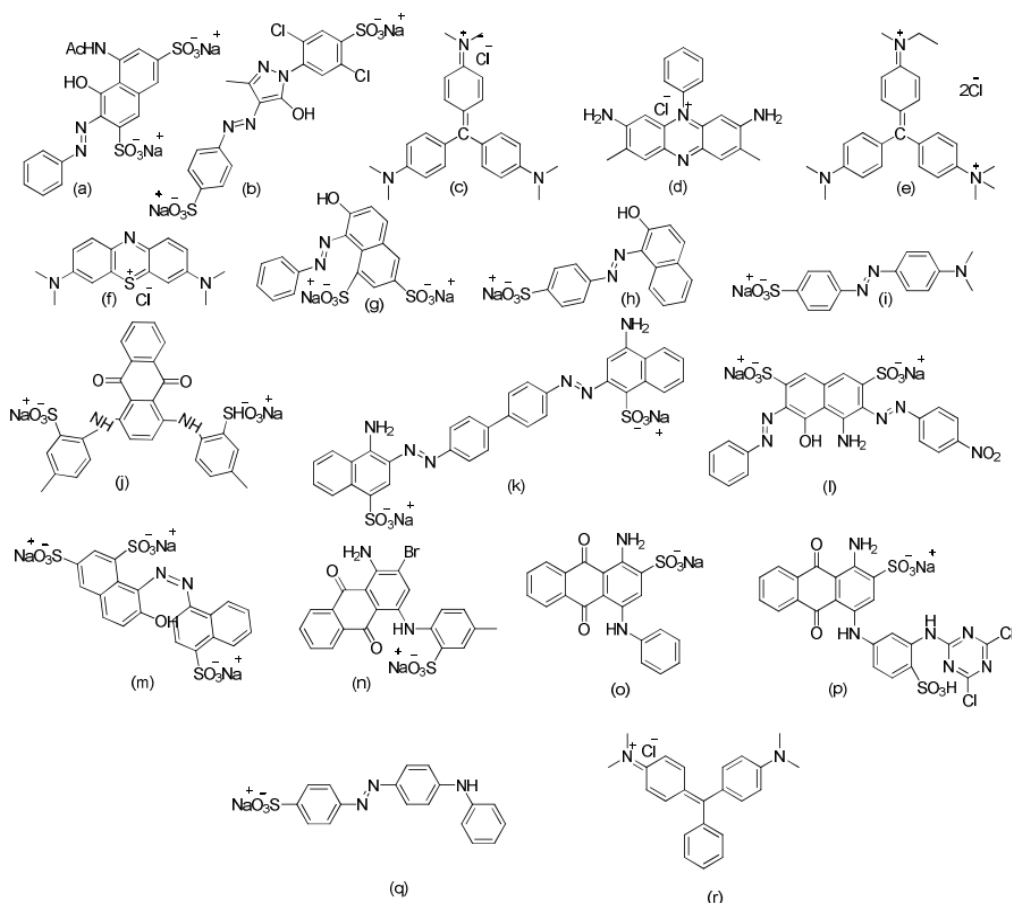
**Hình 1.8.** Cơ chế hấp phụ của tinh bột có chứa nhóm amino với các màu acid green 25 (a) và acid orange 7 (b) [30].

Cấu trúc của các màu nhuộm được trình bày ở **Hình 1.8** và dung lượng hấp phụ của màu nhuộm bằng các loại tinh bột tổng hợp với các phương pháp khác được mô tả ở **Bảng 1.1**.

**Bảng 1.1.** Sự hấp phụ các loại màu nhuộm trên các loại tinh bột khác nhau.

STT	Loại tinh bột	Màu nhuộm bị hấp phụ	Dung lượng hấp phụ (mg/g)	Tài liệu tham khảo
1	Tinh bột biến tính với dithiocarbamate	Acid orange 7	281,3	[29]
		Acid orange 10	196,2	
		Acid red 18	149,4	
		Acid black 1	219,3	
		Acid green 25	245,4	
2	Tinh bột amin có cấu trúc liên kết ngang	Acid orange 7	883,2	[30,31]
		Acid orange 10	561,8	
		Acid green 25	831,7	
		Acid red 18	949,0	

		Amido black 10B	650,4	
Compozite tạo				
3	thành tinh bột/acid humic	Xanh metylene	111,1	[32]



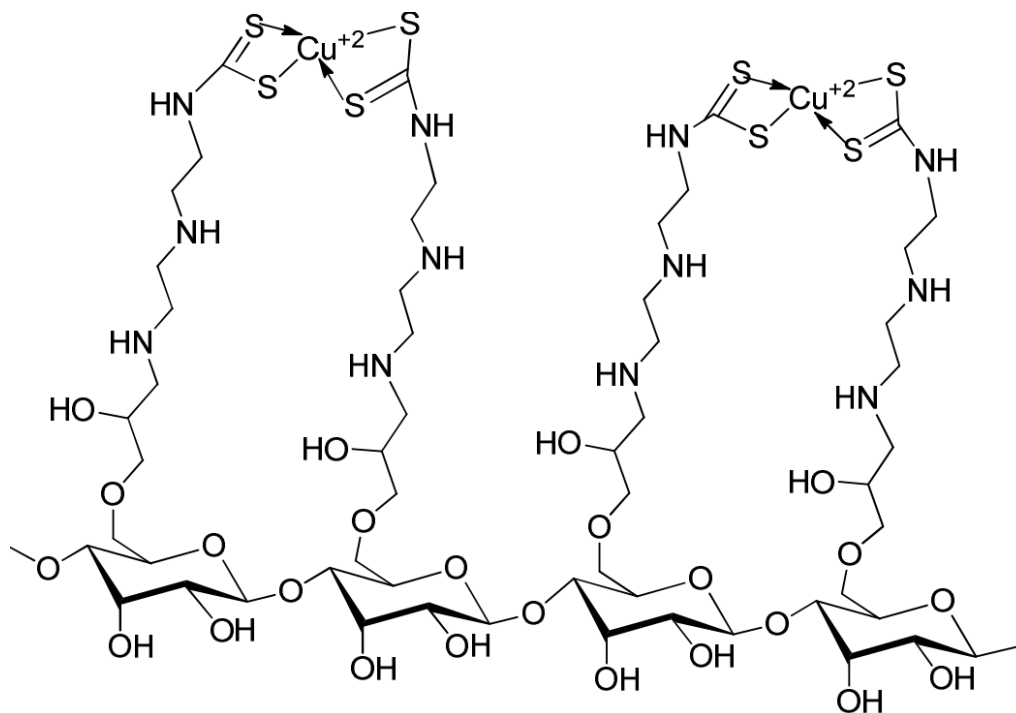
Hình 1.9. Các cấu trúc của màu (a) acid red G, (b) acid light yellow 2G, (c) methyl violet, (d) safranin T, (e) methyl green, (f) methylen blue, (g) acid orange 10, (h) acid orange 7, (i) acid orange 52, (j) acid green 25, (k) congo red, (l) acid black 1, (m) acid red 18, (n) acid blue 78, (o) acid blue 25, (p) reactive blue, (q) acid yellow 36 và (r) malachite green [13].

#### 1.1.4.2 Hấp phụ các ion kim loại

Tác giả Dong [33] đã tổng hợp tinh bột amin để loại bỏ các ion kim loại  $\text{Cu}^{2+}$  và  $\text{Cr}^{6+}$  đạt dung lượng hấp phụ cực đại lần lượt là 29,4 (mg/g) và 12,5 (mg/g). Trong khi đó, tác giả Kim [34] đã tổng hợp tinh bột có liên kết ngang với carboxymethyl để loại bỏ các ion kim loại hóa trị 2 ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ , và  $\text{Hg}^{2+}$ ) trong nước thải. Tác giả

Kweon [35] đã tổng hợp tinh bột bắp succinyl hóa và tinh bột bắp dạng oxi hóa để hấp phụ các ion kim loại  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ , và  $Cd^{2+}$ . Tác giả Güçlü [36] đã tổng hợp vật liệu nanocomposite từ tinh bột ghép với axit acrylic/montmorillonite (St-g-AA/MMT) để loại bỏ các ion kim loại  $Cu^{2+}$  và  $Pb^{2+}$  từ dung dịch nước và đạt giá trị hấp phụ cực đại ở giá trị pH là 4. Tác giả Keleş [37] đã tổng hợp St-g-AA để loại bỏ các ion  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ , và  $Cd^{2+}$  trong nước. Quá trình loại bỏ các ion này có giá trị dung lượng hấp phụ của  $Pb^{2+} > Cu^{2+} > Cd^{2+}$ . Tác giả Xu [13] tổng hợp tinh bột lưỡng tính có liên kết ngang với cấu trúc nhóm amoni bậc 4 và carboxymethyl hấp phụ  $Pb^{2+}$  trong nước với giá trị tối ưu ở khoảng pH là 4-5. Tác giả Sancey [38] tổng hợp tinh bột ngô carboxymethyl có liên kết ngang bên trong cấu trúc để loại bỏ các ion kim loại  $Cu^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ , và  $Ni^{2+}$ . Quá trình hấp phụ của tinh bột này đã loại bỏ hoàn toàn  $Cu^{2+}$  và  $Fe^{2+}$  trong nước thải, trong khi đó đối với các ion kim loại  $Zn^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ , và  $Ni^{2+}$  thì nồng độ của các ion này giảm xuống mức cho phép. Tác giả Parvathy [39] đã tổng hợp tinh bột polyacrylamide hydrogel để loại bỏ các ion kim loại  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  trong nước thải và kết quả của quá trình hấp phụ có giá trị dung lượng hấp phụ của  $Cu^{2+} > Pb^{2+} > Zn^{2+}$ . Tác giả Xiang [40] đã tổng hợp tinh bột dithiocarbamate để thực hiện quá trình loại bỏ ion  $Cu^{2+}$  theo cơ chế được trình bày ở

**Hình 1.10.**



*Hình 1.10.* Cơ chế của quá trình loại bỏ ion  $Cu^{2+}$  trên tinh bột dithiocarbamate.



Sự hấp phụ các ion kim loại khác nhau với các dẫn xuất tinh bột khác nhau với các giá trị dung lượng hấp phụ cực đại được trình bày ở **Bảng 1.2**.

*Bảng 1.2.* Sự hấp phụ các ion kim loại trên các loại tinh bột khác nhau.

STT	Các loại tinh bột	Các ion kim loại	Dung lượng hấp phụ cực đại (mg/g)	Tài liệu trích dẫn
1	Tinh bột oxi hóa	$\text{Cu}^{2+}$	79,1	[41]
		$\text{Pb}^{2+}$	48,3	
		$\text{Zn}^{2+}$	37,3	
		$\text{Cd}^{2+}$	14,6	
2	Tinh bột dialdehyde 8-aminoquinoline	$\text{Zn}^{2+}$	77,9	[42]
3	Tinh bột dithiocarbamate	$\text{Cu}^{2+}$	66,1	[40]

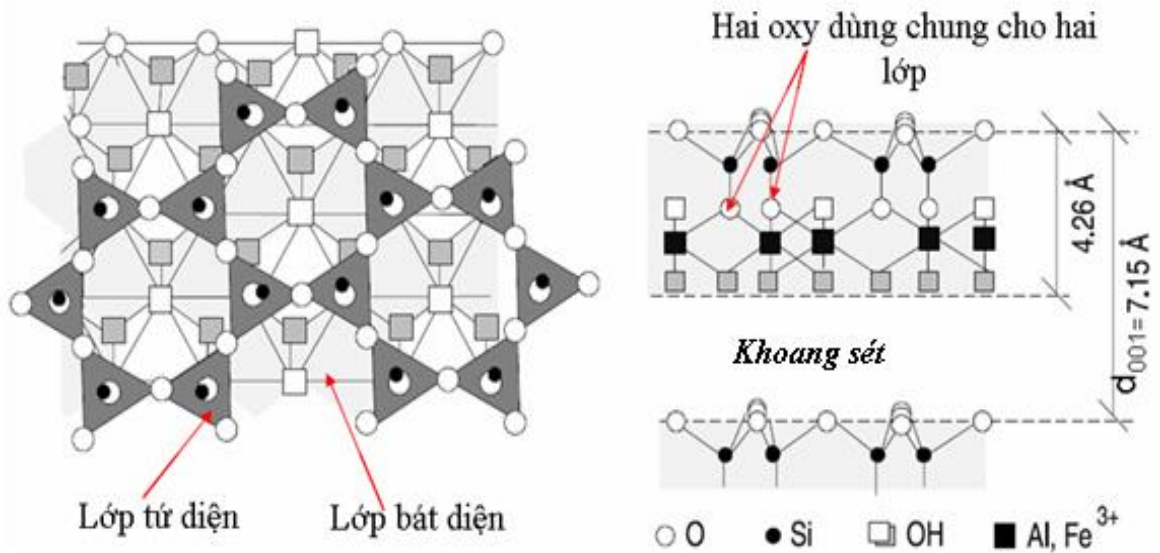
## 1.2 Tổng quan về MMT và ứng dụng trong xử lý môi trường

### 1.2.1 Tổng quan về MMT

Các khoáng đất sét chứa các hợp chất phyllosilicates có kích thước hạt nhỏ đặc trưng bởi một cấu trúc tứ diện  $\text{SiO}_4^{4-}$  tạo các liên kết các mặt bát diện dạng oxide  $\text{AlO}_6$ .  $\text{Si}^{4+}$  nằm ở tâm được bao quanh bởi bốn góc  $\text{O}^{2-}$  tạo thành mặt tứ diện và mặt bát diện được tạo thành từ các tâm hoạt tính ion kim loại liên kết với sáu góc  $\text{O}^{2-}$  nằm ở góc, đây là hai loại đơn vị cấu trúc chính trong các khoáng sét [43].

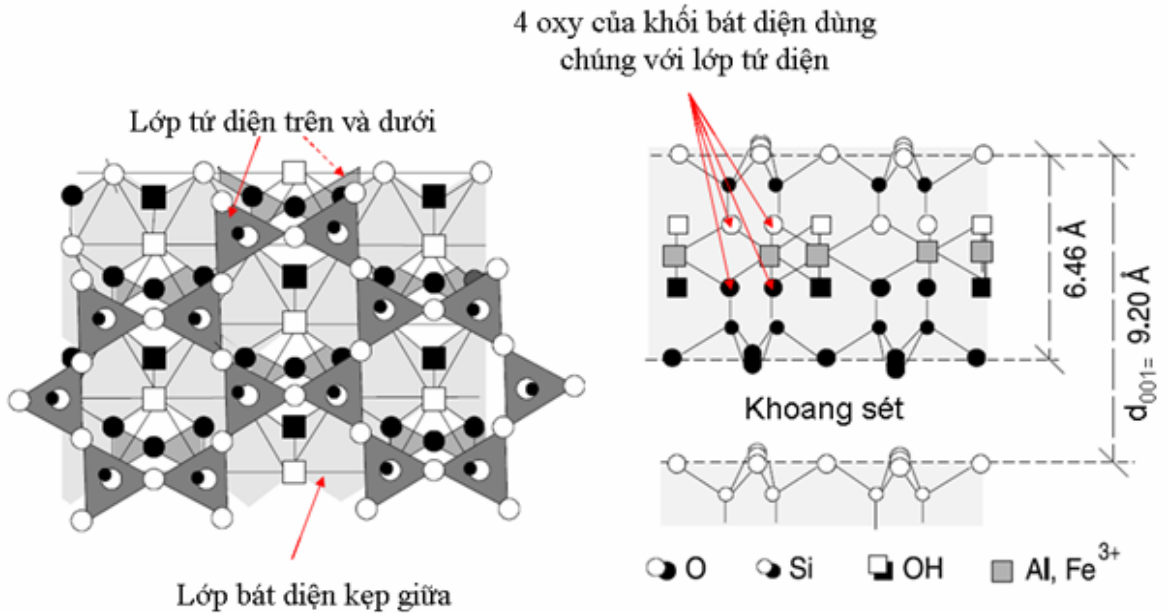
Đặc tính của khoáng sét dựa vào sự liên kết của các nguyên tử, ion, cấu trúc hóa học, và các loại liên kết tồn tại bên trong các lớp. Khoáng sét được chia làm 3 nhóm chính dựa vào sự liên kết giữa các mặt liên kết bên trong cấu trúc vật liệu.

- Cấu trúc 1:1: gồm có một mặt tứ diện liên kết với mặt bát diện (Kaolinite, Serpentine). Hai mặt liên kết với nhau bằng các cạnh oxy ở đỉnh nằm ở trên lớp tứ diện và oxy cũng nằm ở các đỉnh của mặt bát diện. Ở mỗi khối bát diện có sáu đỉnh liên kết trong đó hai đỉnh có các cạnh oxy ở đỉnh liên kết với mặt tứ diện và bốn đỉnh còn lại của mặt bát diện liên kết với hydro tạo thành các nhóm chức hydroxyl bên trong cấu trúc.



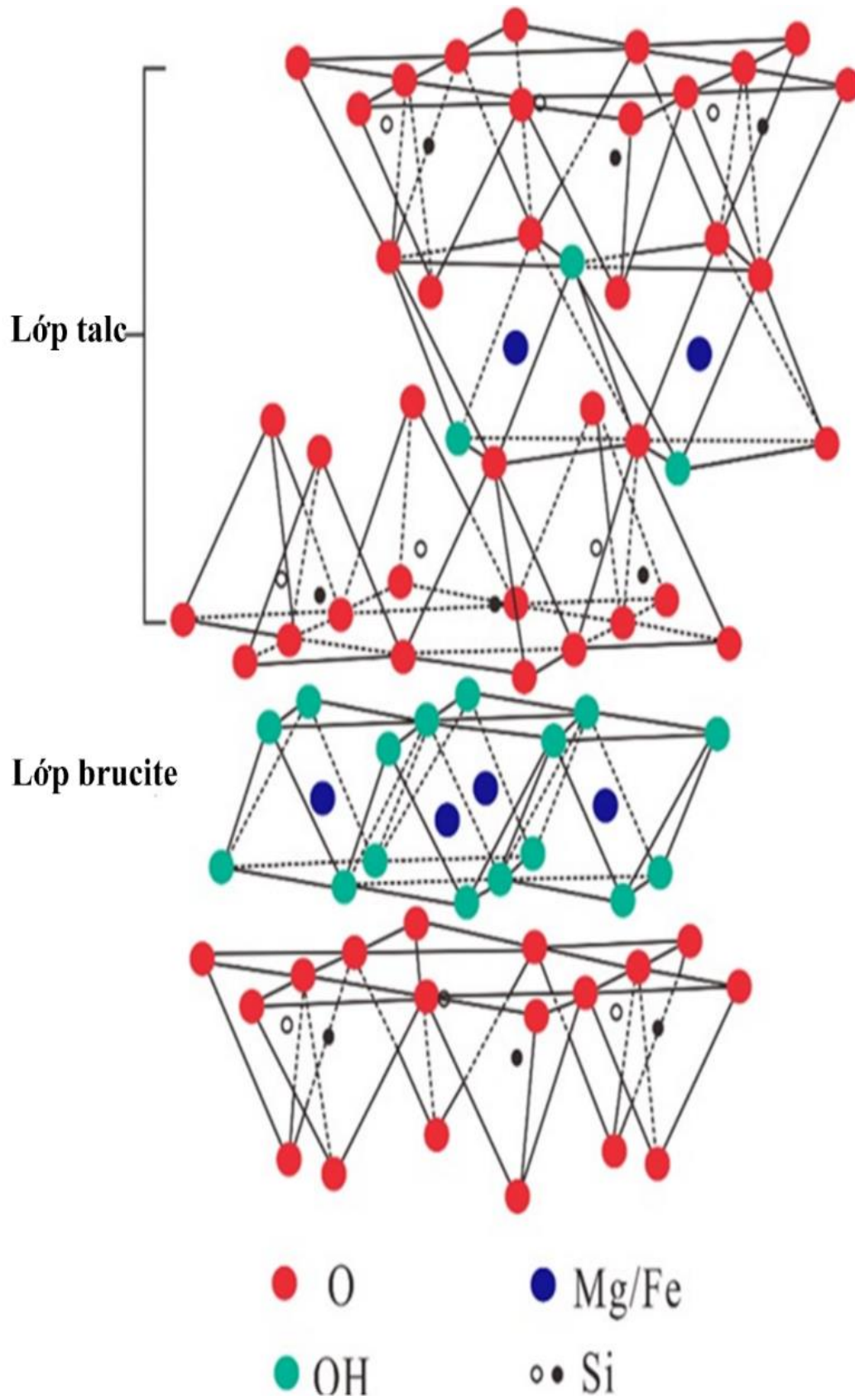
Hình 1.11. Cấu trúc khoáng sét có cấu trúc 1:1.

- Cấu trúc 2:1: gồm có một mặt bát diện nằm giữa mặt lớp tứ diện (Smectite, Vermiculite, Mica). Khối bát diện sẽ có hai đỉnh dùng chung oxy với mặt tứ diện ở trên, hai đỉnh nữa dùng chung oxy của mặt tứ diện bên dưới và hai đỉnh còn lại liên kết hydro tạo thành các nhóm chức hydroxyl. Các nhóm OH tạo thành có vị trí liên kết nằm ở mặt giữa bên trong khoáng sét [44].



Hình 1.12. Cấu trúc khoáng sét có cấu trúc 2:1.

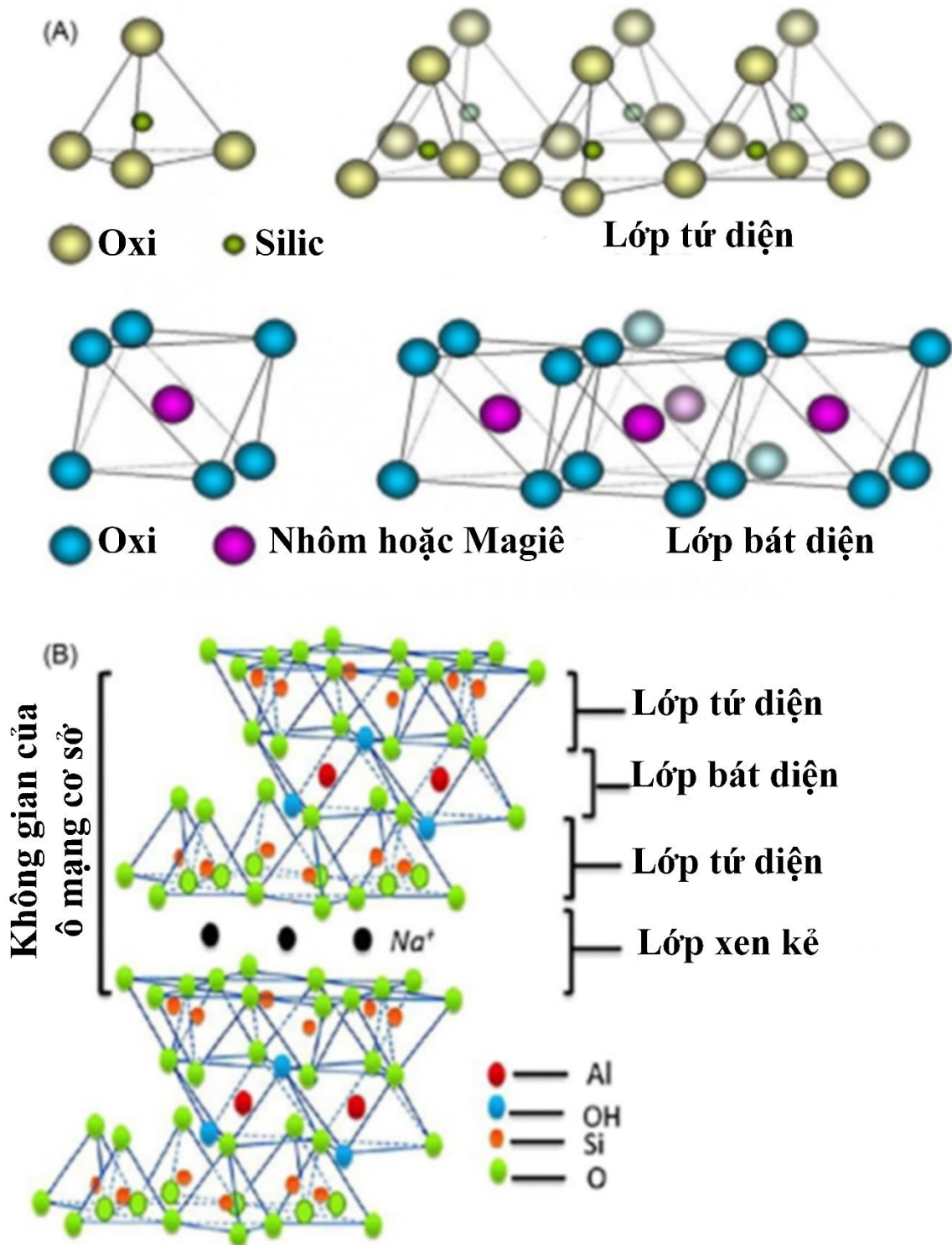
- Cấu trúc (2:1:1): gồm một cấu trúc như nhóm (2:1) và thêm một mạng lưới bát diện. (Chlorite). Cấu trúc dạng sandwich 2:1 được cấu tạo từ lớp talc và không gian giữa cấu trúc hợp chất  $(Mg^{2+}, Fe^{3+})(OH)_6$  thường có tên gọi khác: lớp brucite [45].



Hình 1.13. Cấu trúc khoáng sét có cấu trúc 2:1:1.

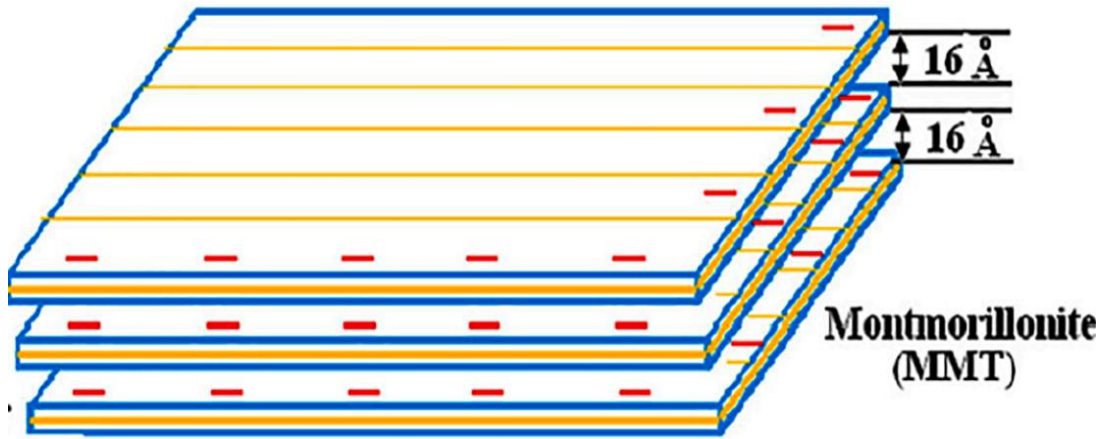
Bảng 1.3. Các loại khoáng sét được phân loại do lớp cấu trúc.

Loại lớp	Nhóm chính	Nhóm phụ	Loại
1:1	Kaolin - Serpentine	Kaolinites  Serpentines	Kaolinite, dickite, nacrite, halloysite  Chrysolite, lizardite, amesite
2 :1	Porophyllite - Talc – Smectite  Vermiculite  Mica  Brittle mica	Diocahedralsmectites  Triocahedralsmectites  Diocahedral vermiculite Triocahedral vermiculite  Diocahedral vermiculite Triocahedral vermiculite  Diocahedral brittle micas Triocahedrall brittle micas	Pyrophyllite, talc  Montmorillonite, bentonite, laponite, sepiolite, nontronite, beidellite  Saponite, hectorite, sauconite  Dioc. vermiculite, Trioc. vermiculite  Muscovite, paragonite Phlogopite, biotite  Margarite Seybertite, xanthophyllite, brandisite
2:1:1	Chlorite	Diocahedral chlorites  Triocahedral chlorites	Pennine, dinochlore,  Prochlorite



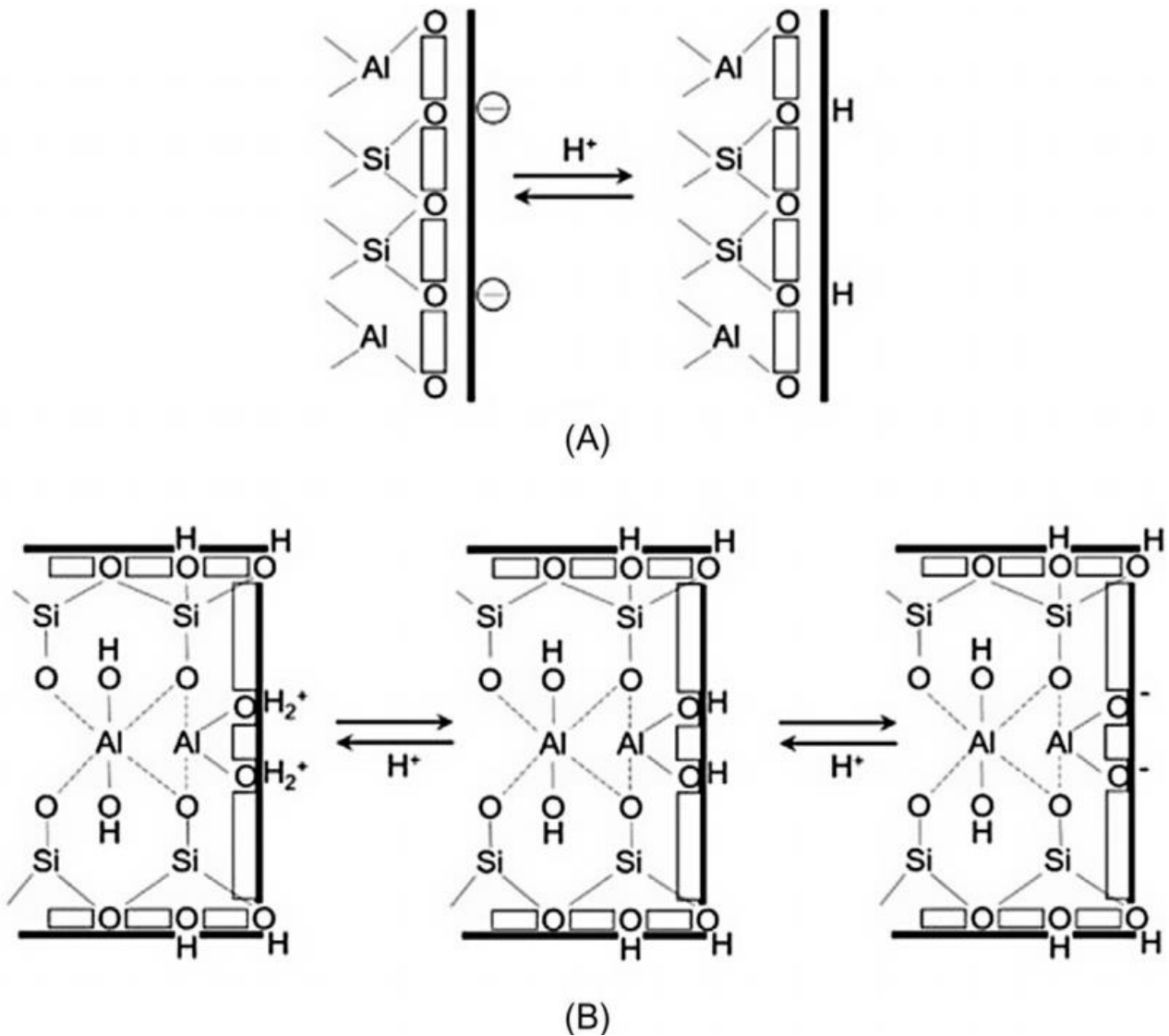
Hình 1.14. Các cấu trúc lớp của tinh thể trong các loại khoáng sét.

Khoáng MMT có công thức dạng  $Al_2O_3.SiO_2.nH_2O$  là thành phần chính của bentonite, một loại khoáng thuộc nhóm smectite với cấu trúc lớp 2:1 có nhóm chức O-Si-O hình thành các lực liên kết giữa các phân tử như: lực Van der Waals, lực tĩnh điện ở giữa hai lớp khoáng sét của MMT.



Hình 1.15. Các cấu trúc lớp của Montmorillonite.

Trong khoáng sét luôn có sự trao đổi của các cation ( $\text{Al}^{3+}$  thay thế bằng  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  hay  $\text{Si}^{4+}$  thay thế bằng  $\text{Al}^{3+}$ ) tạo thành các điện tích âm trên các lớp và làm ảnh hưởng đặc tính vật lý, hóa học của MMT [44,46].

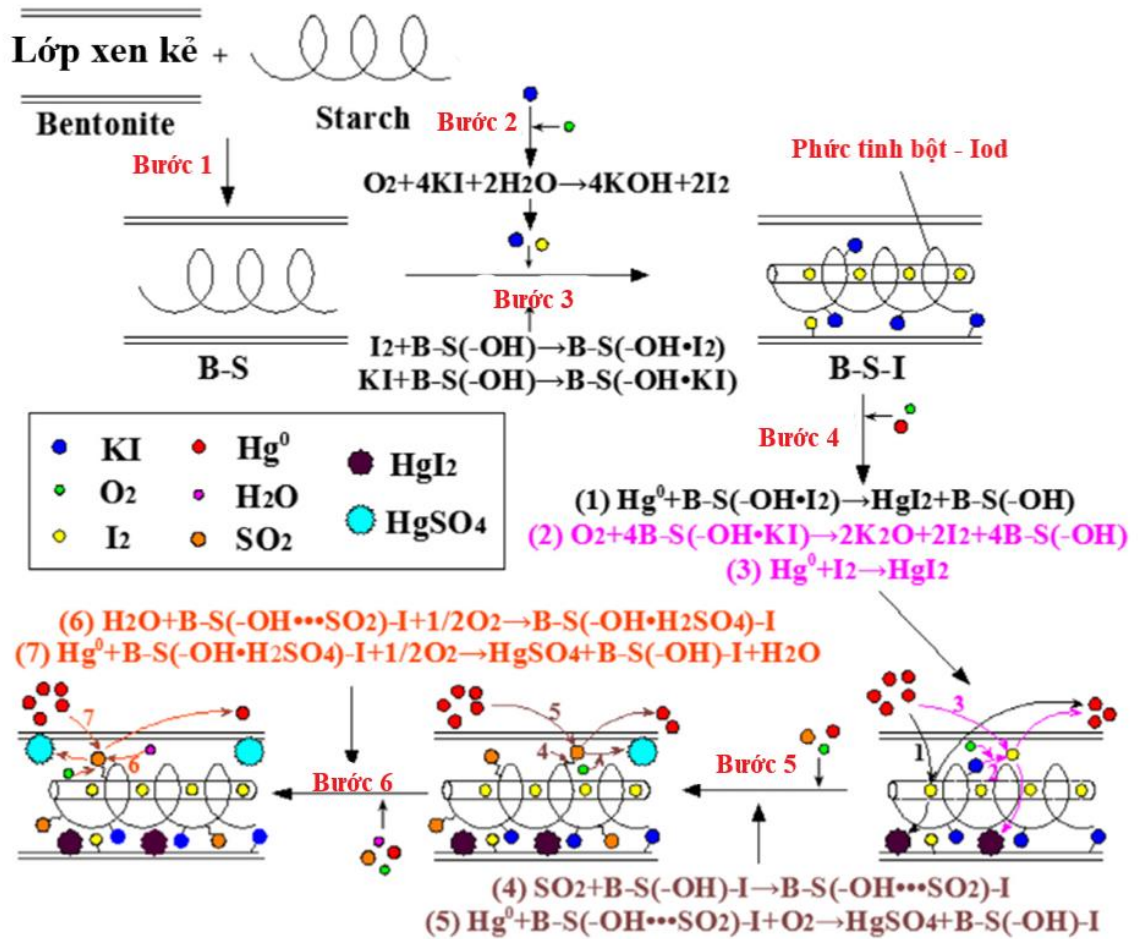


Hình 1.16. Sự trao đổi đồng hình (A) và những cạnh của cấu trúc lớp MMT (B).



### 1.2.2 Ứng dụng của MMT trong xử lý môi trường

Tác giả Ebru Al [36] đã biến tính tinh bột với acid acrylic/MMT với hàm lượng khối lượng 0 - 10 % để đánh giá khả năng hấp phụ của vật liệu đối với hai ion kim loại  $\text{Cu}^{2+}$  và  $\text{Pb}^{2+}$  ở pH 4, vật liệu có giá trị dung lượng hấp phụ lần lượt là 2,06 mmol/g và 1,67 mmol/g đối với hai ion kim loại  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ . Quá trình hấp phụ của hai ion kim loại trên tuân theo phương trình động học bậc 2. Bên cạnh đó, tác giả Haizhong Shao [47] đã tổng hợp vật liệu từ ba tác chất ban đầu như: KI, bentonite, tinh bột. Vật liệu hấp phụ sau quá trình tổng hợp được tiến hành hấp phụ Hg được trình bày trong **Hình 1.17**.



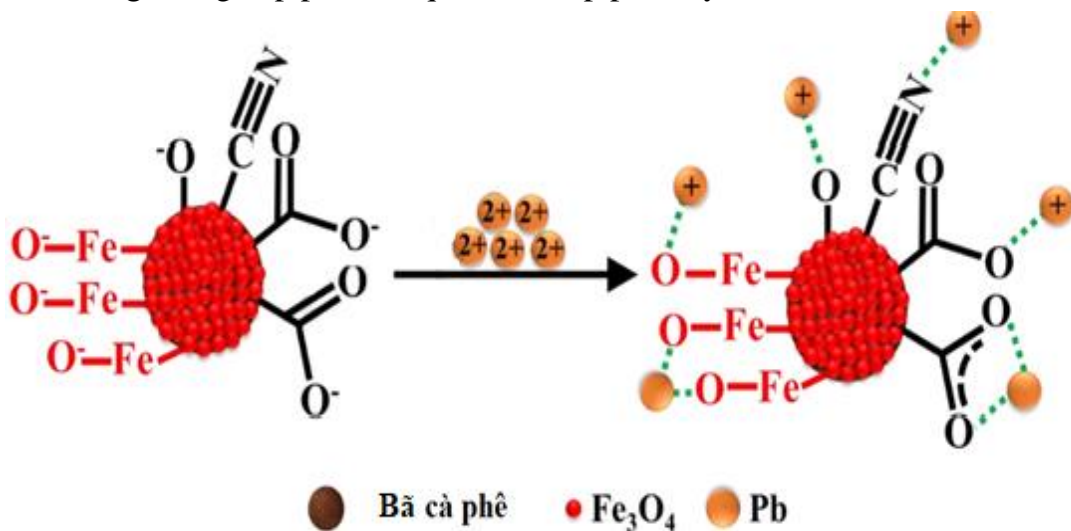
Hình 1.17. Cơ chế của quá trình biến tính tinh bột với bentonite sử dụng hấp phụ Hg.

Tác giả Youness Abdellaoui [48] đã so sánh quá trình xử lý các kim loại Pb, Cu, Cd trên MMT thương mại, Na-MMT, Ca-MMT. Ba vật liệu hấp phụ tuân theo phương trình động học bậc 2 với hệ số  $R^2$  gần bằng 1 và phương trình đẳng nhiệt Langmuir có dung lượng hấp phụ  $\text{MMT-Na} > \text{Ca-MMT} > \text{MMT}$ . Bên cạnh đó, tác giả Abollino [49] đã đánh giá khả năng hấp phụ của MMT, vermiculite với các ion

kim loại  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ , và  $\text{Zn}^{2+}$ . Giá trị thực nghiệm cho thấy MMT ít bị ảnh hưởng tác động bởi ion  $\text{Na}^+$  hơn vermiculite và giá trị dung lượng hấp phụ vermiculite lớn hơn MMT. Tác giả Anjali Achazhiyath Edathil [50] đã tổng hợp vật liệu từ tính từ quá trình xử lý bã cà phê được phân tán trong các hạt nano  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  để loại bỏ ion kim loại  $\text{Pb}^{2+}$ . Tác giả chỉ ra rằng phản ứng hấp phụ của vật liệu này tương thích với phương trình hấp phụ động học bậc 2 và mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir đạt giá trị dung lượng cực đại là 41,5 (mg/g).

Để cải thiện khả năng nong khoáng của vật liệu MMT-chitosan nhằm tăng khả năng hấp phụ trong môi trường nước. Vật liệu này được biến tính với cation hydroxyl-nhôm ( $\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}^{7+}$  hay còn gọi là cation Keggin) nhằm tăng khoảng nong bên cấu trúc. Khoảng nong khoáng giữa các mặt MMT tăng lên và làm tăng khả năng hấp phụ các ion kim loại, chất hữu cơ trên bề mặt hay ở bên trong của vật liệu. Mặt khác, khi sử dụng MMT biến tính với chitosan được sử dụng để loại bỏ các ion kim loại  $\text{Cr}^{6+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  có hàm lượng rất cao trong nước thải [51-54].

Ngoài ra, một nghiên cứu khác khi sử dụng MMT được biến tính với các cation hữu cơ tự nhiên như: L-carnitine, L-cysteine ethyl ester, L-cystine dimethyl ester và thiamine, phenyltrimethylammonium, hexadecyltrimethylammonium xử lý các ion kim loại  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ . Bên cạnh đó, khả năng hấp phụ ion kim loại khi sử dụng khoáng Kaolinite tự nhiên để loại bỏ các ion kim loại  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  có thời gian hấp phụ tối ưu là 30 phút, trong đó yếu tố pH có ý nghĩa rất quan trọng ảnh hưởng rất lớn đến dung lượng hấp phụ của quá trình hấp phụ này [55,56].

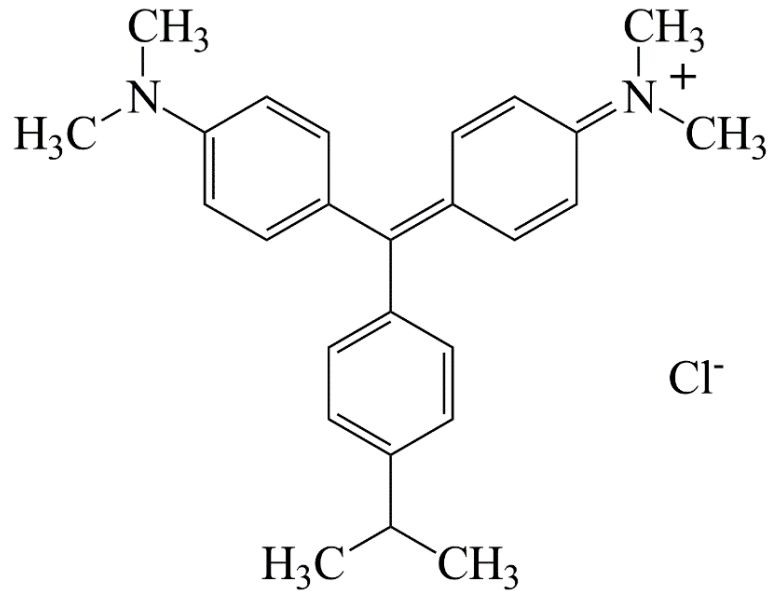


Hình 1.18. Sự loại bỏ ion  $\text{Pb}^{2+}$  từ nguồn nguyên liệu bã cà phê và sắt từ.



Tác giả Nguyễn Thị Thanh Huyền đã sử dụng than sinh học có nguồn gốc từ thực vật loại bỏ màu CV với điều kiện tối ưu như: 15 g/L, 360 phút, hiệu suất hấp phụ đạt 94 % và phản ứng tuân theo mô hình đẳng nhiệt Langmuir đạt dung lượng hấp phụ là 30,3 mg/g [57,58].

Tác giả Phương Thảo đã chế tạo vật liệu mới từ cây sen để xử lý màu nhuộm CV với giá trị dung lượng cực đại là 142,9 (mg/g) [59].



Hình 1.19. Thành phần hóa học của màu nhuộm CV.

L luận án này trình bày các khảo sát quá trình loại bỏ màu nhuộm CV trên MMT biến tính với tinh bột. Màu nhuộm CV còn gọi là tím gentian, mang điện tích dương khi hòa tan trong môi trường nước. Những ứng dụng màu CV được sử dụng nhiều trong ngành dược và màu nhuộm này được sử dụng như một chất khử trùng và giúp phân lập các vi khuẩn dưới kính hiển vi. Trong ngành công nghiệp sản xuất giấy, màu nhuộm này được sử dụng làm chất tạo màu trong sản xuất giấy màu, khăn giấy, các sản phẩm khác. Đặc biệt trong ngành in và dệt, màu này được sử dụng để in lên các bề mặt vải, lụa hoặc nhuộm các sợi tự nhiên, tổng hợp, vải dệt từ các thực vật khác. Khi màu nhuộm CV ở nồng độ cao tiếp xúc với da, mắt, đường hô và quá trình tiếp xúc, tích tụ trong khoảng thời gian dài thì màu nhuộm này gây ra ảnh hưởng đến sức khỏe. Khi tiếp xúc với da, nó có thể gây kích ứng, viêm nhiễm da và dị ứng da. Khi tiếp xúc với mắt, nó có thể gây chảy nước mắt, viêm nhiễm và tổn thương ở mắt. Ngoài ra, khi hít thở sẽ gây ra viêm phổi, viêm đường hô hấp. Khi tiếp xúc với màu nhuộm này có khả năng gây ung thư và đột biến gen. Nhiều nghiên cứu đã chỉ ra rằng

màu nhuộm CV gây tác động lên cấu trúc DNA và gây ra đột biến gen trong các tế bào làm xuất hiện các bệnh ung thư khác nhau: ung thư bàng quang, ung thư gan và ung thư da. Việc loại bỏ các màu nhuộm trong nước là một thách thức rất lớn vì các hợp chất này rất bền, khó phân hủy với môi trường [60,61].

### **1.3 Tổng quan về hấp phụ**

Hấp phụ là quá trình lắng đọng các phân tử trên bề mặt phân cách (rắn-lỏng, khí-rắn, khí-lỏng, lỏng-khí). Các phân tử bị hấp phụ trên bề mặt được gọi là chất bị hấp phụ và bề mặt xảy ra sự hấp phụ đó được gọi là chất hấp phụ. Nếu trường hợp các phân tử của chất bị hấp phụ đi xuyên vào lớp bề mặt của chất hấp phụ thì quá trình được gọi sự hấp thụ. Quá trình các chất bị hấp phụ bị giải phóng khỏi bề mặt được gọi là sự giải hấp phụ.

Do đó, tùy vào lực tương tác giữa chất bị hấp phụ và chất hấp phụ được phân loại thành hấp phụ vật lý và hấp phụ hóa học. Quá trình hấp phụ vật lý được tạo thành lực liên kết Van der Waals giữa các phân tử ở trên bề mặt và quá trình hấp phụ hóa học được tạo thành lực liên kết hóa học trên các nhóm chức giữa chất bị hấp phụ và chất hấp phụ [62].

#### **1.3.1 Hấp phụ vật lý**

Tác chất hấp phụ sẽ liên kết với tác nhân bị hấp phụ (các ion, phân tử) bằng lực Van der Waals xảy ra vị trí phân cách của bề mặt. Ở trên bề mặt xảy ra một quá trình tương tác bởi các lực tĩnh điện, lực định hướng, lực tán xạ, và lực cảm ứng. Hiện tượng tương tác vật lý không tạo ra bất kỳ phản ứng hóa học giữa tác chất hấp phụ với tác nhân bị hấp phụ, do đó hiện tượng này không xảy ra thay đổi về mặt điện tích của hai tác nhân này. Hơn thế nữa, tương tác vật lý thường rất nhỏ do năng lượng hoạt hoá và năng lượng tương tác đều rất nhỏ. Về mặt ứng dụng trong công nghệ trong thực tiễn, phương pháp hấp phụ vật lý không được sử dụng nhiều trong xử lý các chất ô nhiễm trong nước [62].

#### **1.3.2 Hấp phụ hoá học**

Các liên kết hóa học được tạo thành từ quá trình tương tác giữa tác nhân hấp phụ với tác nhân bị hấp phụ. Các tương tác thường xảy ra trong các phản ứng như: tương tác giữa các ion, tương tác cộng hóa trị, tương tác phối trí. Khi xảy ra phản ứng, các cấu trúc sẽ thay đổi và nhiệt phản ứng của quá trình này có thể đạt đến 100

kcal/mol. Tuy nhiên, phản ứng hấp phụ trong hệ thường diễn ra cùng một lúc các phản ứng vật lý, hóa học [63].

Dung lượng hấp phụ của vật liệu ở trạng thái cân bằng được tính toán theo công thức như sau:

$$q_e = \frac{(C_o - C_e) \cdot V}{m} \quad (1)$$

- $m$  là khối lượng chất hấp phụ được sử dụng cho quá trình hấp phụ (g)
- $V$  là thể tích dung dịch dùng cho quá trình hấp phụ (L)
- $C_o$  là nồng độ chất bị hấp phụ của dung dịch ban đầu (mg/L)
- $C_e$  là nồng độ còn lại sau quá trình hấp phụ ở thời điểm cân bằng (mg/L)
- $q_e$  là dung lượng hấp phụ ở thời điểm cân bằng (mg/g)

### 1.3.3 Mô hình hấp phụ đẳng nhiệt

Phản ứng hấp phụ khi đạt đến trạng thái cân bằng hóa học, các giá trị của tác chất hấp phụ sẽ là một hàm tính toán với nhiều các tham số nhiệt độ, nồng độ hoặc áp suất được biểu diễn bởi phương trình sau [64]:

$$Q = f(T, C, P) \quad (2)$$

Khi nhiệt phản ứng hằng số ( $T =$  hằng số), phương trình  $q = f_T(P, C)$  đặt tên là phương trình đẳng nhiệt hấp phụ. Phương trình biểu diễn giá trị dung lượng hấp phụ tại một thời điểm vật liệu ảnh hưởng bởi áp suất, nồng độ ban đầu của chất bị hấp phụ ở một nhiệt độ xác định.

Quá trình hấp phụ được thực hiện qua các phương trình đẳng nhiệt như: Henry, Langmuir, Dubinin, Tempkin, Freundlich ... dựa vào tính chất của phản ứng [65]. Trong đó, các phương trình đẳng nhiệt Freundlich và Langmuir được dùng nhiều nhất trong quá trình hấp phụ các ion kim loại, màu nhuộm trong nước được trình bày ở

#### Bảng 1.4.

*Bảng 1.4. Các loại mô hình hấp phụ thường được dùng trong thực nghiệm*

Mô hình	Công thức	Tương tác của phản ứng
Langmuir	$q_e = q_{\max} \frac{K_L \times C}{1 + K_L \times C}$	Hóa học, vật lý

Freundlich

$$q_e = K_{FX} C_e^{1/n}, (n > 1)$$

Những giá trị trên được của hai công thức được trình bày như sau:

- $q_e$ : dung lượng hấp phụ của vật liệu tại thời điểm cân bằng,  $q_{max}$ : dung lượng hấp phụ cực đại ở trạng thái cân bằng (mg/g).
- $C_e$ : nồng độ của dung dịch còn lại tại thời điểm cân bằng (mg/L).
- $K_F, K_L$ : các hằng số hấp phụ của phương trình Freundlich [(mg/g)(L/mg)<sup>n</sup>] và Langmuir (L/mg).

### 1.3.3.1 Mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir

Phương trình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir áp dụng cho mô hình hấp phụ đưa ra rất nhiều học thuyết khác nhau như [66-68]:

- Ở các tâm phản ứng của tác chất sẽ tương tác mạnh với các phân tử bị hấp phụ trên bề mặt.
- Mỗi tâm sẽ tương tác với một phân tử trên bề mặt.
- Năng lượng tại các tâm hoạt tính là giống nhau, bề mặt của tác chất ban đầu luôn bằng nhau, và không bị ảnh hưởng dưới sự xuất hiện của các phân tử hấp phụ.
- Bề mặt chất hấp phụ có sự đồng nhất, năng lượng hấp phụ trên các trung tâm hoạt tính như nhau và không phụ thuộc vào sự có mặt của các tiểu phân hấp phụ trên các tâm bên cạnh.
- Mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir được dùng cho hệ phân cách giữa hai pha rắn-lỏng và khí-rắn.

Phương trình hấp phụ được tính toán dựa vào công thức sau:

$$q_e = q_{max} \times \frac{K_L \times C_e}{1 + K_L \times C_e} \quad (3)$$

Ghi chú:

$q_e$ : dung lượng hấp phụ của vật liệu tại thời điểm cân bằng (mg/g)

$q_{max}$ : dung lượng hấp phụ cực đại khi phản ứng đạt trạng thái cân bằng (mg/g)

$C_e$ : nồng độ của dung dịch còn lại tại thời điểm cân bằng (mg/L)

$K_L$ : hằng số hấp phụ của phương trình đẳng nhiệt Langmuir (L/mg).

### Ý nghĩa của mô hình đẳng nhiệt Langmuir

- Dựa vào mô hình đẳng nhiệt Langmuir có thể xác định dung lượng hấp phụ cực đại của vật liệu hấp phụ trên bề mặt ở trạng thái cân bằng.
- Giá trị của  $R_L$  được xác định từ  $K_L$  qua công thức:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (4)$$

$R_L$ : hệ số ở trạng thái cân bằng.

$C_0$ : nồng độ ban đầu của chất bị hấp phụ (mg/L).

$K_L$ : hằng số hấp phụ của phương trình đẳng nhiệt Langmuir (L/mg).

Dựa vào giá trị  $R_L$  sẽ xác định được quá trình hấp phụ xảy ra thuận lợi

Giá trị của $R_L$	Quá trình hấp phụ
$R_L > 1$	Không thuận lợi
$R_L = 1$	Tuyến tính
$0 < R_L < 1$	Thuận lợi
$R_L = 0$	Xảy ra theo một chiều

#### 1.3.3.2 Mô hình đẳng nhiệt Freundlich

Sự hấp phụ xảy ra trên bề mặt vật liệu không đồng nhất dựa vào phương trình thực nghiệm với những giả định như sau [67,68]:

- Ái lực và sự phân bố nhiệt của chất bị hấp phụ không đồng đều trên bề mặt của vật liệu.
- Ở các nồng độ khác nhau thì tỷ lệ chất hấp phụ trên một khối lượng chất bị hấp phụ không phải là một hằng số.
- Sự hấp phụ không lý tưởng và thuận nghịch, không bị hạn chế bởi sự hình thành đơn lớp.
- Quá trình hấp phụ xảy ra đầu tiên ở các tâm hấp phụ mạnh với các năng lượng khác nhau. Dung lượng hấp phụ của vật liệu là tổng số các tâm hấp phụ bên trong cấu trúc vật liệu.

Phương trình hấp phụ đẳng nhiệt của mô hình thực nghiệm Freundlich được trình bày như sau:

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (5)$$

Để xác định các tham số của quá trình hấp phụ đẳng nhiệt, phương trình được đưa về dưới dạng sau:

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (6)$$

Các giá trị sau:

- $K_F$ : hằng số hấp phụ của phương trình Freundlich  $[(\text{mg/g})(\text{L/mg})^n]$ .
- $C_e$  (mg/L): nồng độ của dung dịch còn lại tại thời điểm cân bằng.
- $q_e$  (mg/g): dung lượng của chất bị hấp phụ tại thời điểm cân bằng.
- $n$ : giá trị hằng số trong phương trình đặc trưng cho năng lượng hấp phụ không đồng nhất trên bề mặt của vật liệu.

Dựa vào phương trình thực nghiệm của quá trình phân tích vật liệu. Vẽ đường biểu diễn mối liên hệ giữa  $\log q_e$  và  $\log C_e$  để xác định các giá trị tham số  $K_F$  và  $n$  trong biểu thức trên.

### Ý nghĩa của mô hình đẳng nhiệt Frenundlich

- Khi giá trị  $n < 1$  thì có thể dự đoán mô hình không thích hợp để mô tả quá trình hấp phụ. Nếu giá trị  $n > 1$  có thể dự đoán rằng mô hình thích hợp để mô tả quá trình hấp phụ ở khoảng nồng độ nghiên cứu. Khi  $n = 1$ , quá trình hấp phụ xảy ra không thuận nghịch trong hệ phản ứng.
- Dựa vào mô hình Freundlich có thể đánh giá khả năng hấp phụ của chất bị hấp phụ trên bề mặt. Nếu giá trị  $n$  càng lớn thì chất bị hấp phụ càng tương tác mạnh với chất hấp phụ, khả năng hấp phụ sẽ ngày càng tăng.
- Mô hình Freundlich chỉ phù hợp cho mô tả quá trình hấp phụ ở khoảng nồng độ hẹp.

#### 1.3.3.3 Mô hình hấp phụ Sips

Mô hình này là sự kết hợp của mô hình Langmuir và Freundlich để tính toán của quá trình hấp phụ không đồng nhất của vật liệu. Dạng phi tuyến của mô hình Sips được trình bày theo công thức sau [69]:

$$q_e = \frac{Q_s \beta_s C_e^{1/\alpha_s}}{1 + \beta_s C_e^{1/\alpha_s}} \quad (7)$$

$C_e$  là nồng độ chất bị hấp phụ còn lại ở thời điểm cân bằng (mg/L);  $q_e$ ,  $Q_s$  là dung lượng hấp phụ tại thời điểm cân bằng và dung lượng hấp phụ cực đại của vật liệu (mg/g);  $\beta_s$  là hằng số cân bằng Sips (L/mg);  $\alpha_s$  là hệ số của mô hình Sips.

#### ***Ý nghĩa của mô hình Sips:***

Mô hình Sips sẽ chuyển thành mô hình đẳng nhiệt Freundlich khi nồng độ chất bị hấp phụ thấp. Ngược lại, khi nồng độ chất bị hấp phụ cao thì mô hình Sips sẽ chuyển thành mô hình đẳng nhiệt Langmuir.

#### ***1.3.3.4. Mô hình hấp phụ Redlich-Peterson***

Là sự kết hợp giữa mô hình Langmuir và Freundlich với ba tham số  $\alpha_{RP}$ ,  $K_{RP}$ ,  $\beta$ . Dạng tuyến tính của phương trình Redlich Peterson như sau [69]:

$$\ln\left(K_{RP} \frac{C_e}{q_e} - 1\right) = \beta \ln C_e + \ln \alpha_{RP} \quad (8)$$

$C_e$  là nồng độ chất bị hấp phụ còn lại ở thời điểm cân bằng (mg/L);  $q_e$  là dung lượng hấp phụ cực đại của vật liệu (mg/g),  $K_{RP}$  (L/g),  $\alpha_{RP}$  (L/mg) và  $\beta$  là hằng số của đường đẳng nhiệt Redlich-Peterson. Giá trị của  $\beta$  là số mũ nằm giữa giá trị 0 và 1. Khi giá trị  $\beta$  tiến về phía 0 thì các đường đẳng nhiệt Redlich-Peterson tiếp cận mô hình đẳng nhiệt Freundlich ở nồng độ cao. Ngược lại khi giá trị  $\beta$  tiến về phía 1 thì mô hình Redlich-Peterson sẽ phù hợp với mô hình đẳng nhiệt Langmuir khi ở nồng độ thấp.

#### ***1.3.4 Mô hình hấp phụ động học***

Trong hệ lỏng - rắn, các phản ứng diễn ra qua nhiều bước sau:

- Phân tử hấp phụ di chuyển lên bề mặt của tác chất hấp thu qua các mao quản
- Tác nhân hấp phụ sẽ bị khuếch tán vào hệ mao quản của tác chất hấp thu.
- Những phân tử sẽ liên kết với các tâm hoạt tính của tác chất hấp thu.
- Trong hệ phản ứng, các bước nào thực hiện rất chậm sẽ là bước quyết định của phản ứng động học. Phản ứng khuếch tán trong hệ dung dịch diễn ra chậm và là yếu tố quyết định phản ứng hấp phụ.
- Ảnh hưởng tốc độ phản ứng dựa vào việc biến đổi nồng độ tác nhân hấp phụ theo yếu tố thời gian.

- Tốc độ của một quá trình hấp phụ được xác định bởi sự thay đổi nồng độ của chất bị hấp phụ theo thời gian. Một vài mô hình động học hấp phụ đã được đưa ra để giải thích cơ chế hấp phụ.

#### 1.3.4.1 Mô hình động học bậc 1

Mô hình động học bậc 1 có thể xác định các giá trị hấp phụ ở nhiều thái khác nhau được trình bày như sau [46]:

- ❖ Khi hệ phản ứng đạt đến trạng thái cân bằng.
- ❖ Xảy ra khi hệ phản ứng tạo phức trong dung dịch.
- ❖ Khi hệ có hàm lượng chất tan hấp phụ tuyến tính đẳng nhiệt hay độc lập theo thời gian.

Phương trình động học được biểu diễn bằng công thức:

$$\frac{dq}{dt} = k_1(q_e - q) \quad (9)$$

Phương trình được đưa về dạng sau:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1 \cdot t}{2,303} \quad (10)$$

Trong đó,

- $q_e$  là dung lượng hấp phụ vật liệu ở trạng thái cân bằng (mg/g).
- $q_t$  là dung lượng hấp phụ vật liệu xảy ra tại thời điểm  $t$  (mg/g).
- $k_1$  là hằng số của phản ứng hấp phụ ( $\text{phút}^{-1}$ ).

#### 1.3.4.2 Mô hình động học bậc 2

Mô hình hấp phụ bậc 2 có thể xác định tốc độ của hệ phản ứng xảy ra ở các tâm hấp phụ trên bề mặt của vật liệu [46]:

$$\frac{dq}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (11)$$

Phương trình được rút gọn về dạng như sau:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \left( \frac{1}{q_e} \right) \cdot t \quad (12)$$

Trong đó,

- $q_e$  là dung lượng hấp phụ vật liệu ở trạng thái cân bằng (mg/g)
- $q_t$  là dung lượng hấp phụ vật liệu xảy ra tại thời điểm  $t$  (mg/g)
- $k_2$  là hằng số của phản ứng hấp phụ ( $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{phút}^{-1}$ )



Từ phương trình, xây dựng đồ thị dựa vào các giá trị thực đo được để xác định các giá trị dung lượng hấp phụ cực đại ở thời điểm cân bằng và các hằng số hấp phụ  $k_1, k_2$  của hai phương trình động học bậc 1 và bậc 2. Dựa vào hệ số tương quan của hai phương trình để xác định quá trình hấp phụ của vật liệu tuân theo phương trình động học bậc 1 hay bậc 2.

#### 1.3.4.3 Mô hình Elovich

Phương trình động học quá trình hấp phụ đa lớp trên bề mặt không đồng nhất và mô hình phi tuyến được trình bày như sau [70]:

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(1 + \alpha\beta t)$$

Trong đó:  $q_t$  là dung lượng hấp phụ tại thời điểm  $t$ ;  $\alpha$  là tốc độ hấp phụ ban đầu (mg/g.phút);  $\beta$  là hằng số Elovich.

#### 1.3.4.4 Mô hình khuếch tán nội hạt

Phương trình khuếch tán nội hạt theo Morris và Weber có mối liên hệ giữa thời gian  $t^{1/2}$  và dung lượng chất bị hấp phụ  $q_t$  được tính theo công thức như sau [71,72]:

$$q_t = k_{int}.t^{1/2} + C$$

Trong đó:  $q_t$  (mg/g) là dung lượng hấp phụ tại thời điểm  $t$ ;  $k_{int}$  là hằng số tốc độ động học khuếch tán nội Webber-Morris và  $t$  là thời gian tiến hành hấp phụ.

#### 1.3.5 Nhiệt động học của hấp phụ

Xác định các giá trị trong phương trình nhiệt động học để biết bản chất của vật liệu hấp phụ. Các tham số độ biến thiên entapi ( $\Delta H$ ), độ biến thiên entropi ( $\Delta S$ ), và hệ số năng lượng Gibb ( $\Delta G$ ) (giá trị này được tính toán dựa vào mô hình đẳng nhiệt Langmuir. Phương trình nhiệt động học được trình bày theo công thức [73]:

$$\Delta G = - RT \ln k \quad (13)$$

Dựa vào phương trình Van't Hoff để xác định giá trị của độ biến thiên entropi theo công thức sau:

$$\Delta G = \Delta H - T.\Delta S \quad (14)$$

Dựa vào phương trình Clausius-Clapeyron để xác định các tham số của hệ số  $k$  và độ biến thiên entropi:

$$\ln k = - \frac{\Delta G}{RT} = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (15)$$

Trong đó,

- $k$  là hằng số hấp phụ Clausius-Clapeyron (L/mol).
- $T$  là nhiệt độ của dung dịch phản ứng (K).
- $R$  là hằng số pha khí (8,314 J/mol.K).

### ***1.3.6 Cơ chế quá trình hấp phụ của ion kim loại và màu nhuộm***

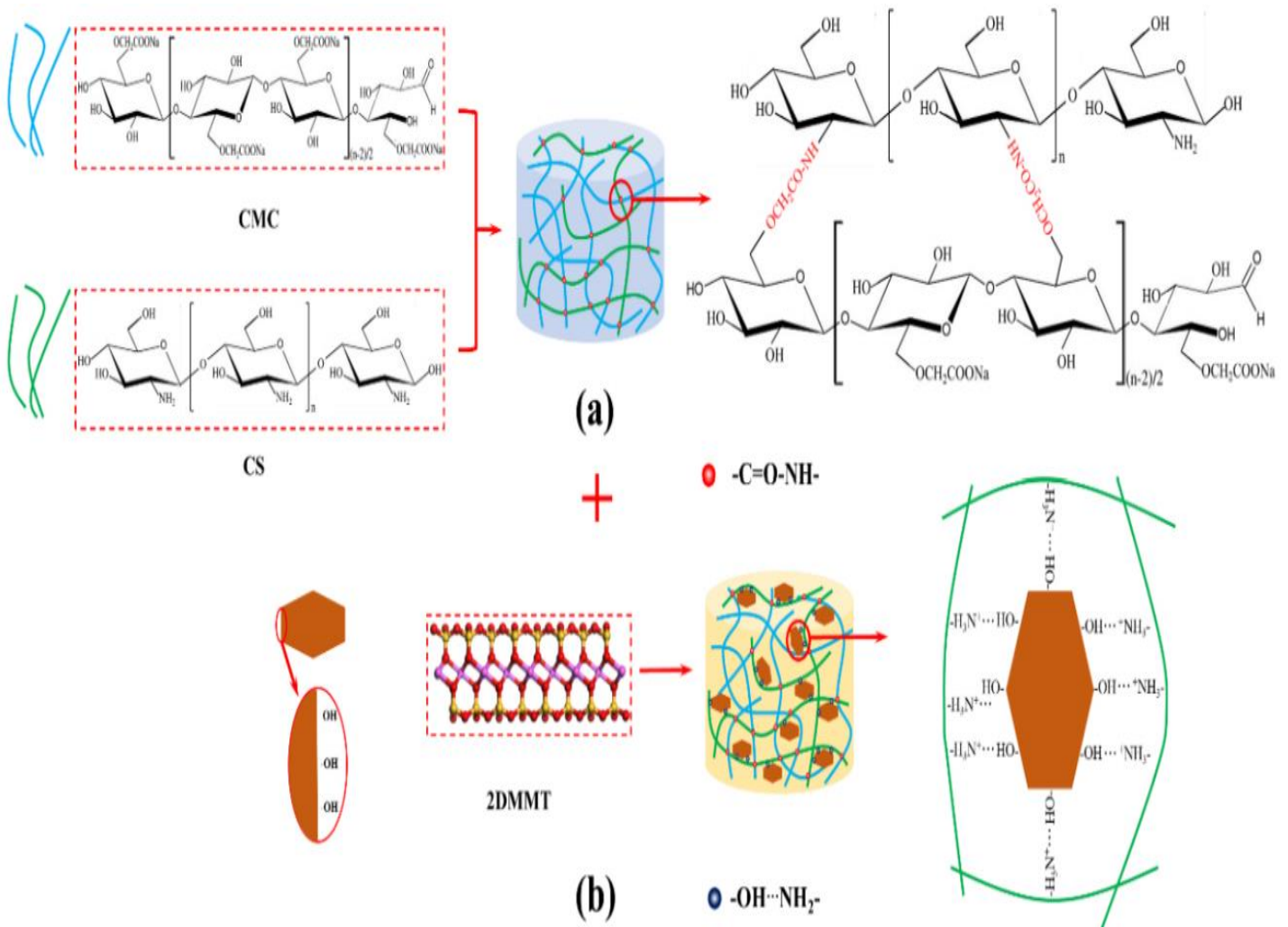
Phương pháp hấp phụ đóng vai trò rất quan trọng vì hiệu quả, tiết kiệm trong quá trình xử lý các chất ô nhiễm trong môi trường nước. Đặc trưng các vật liệu hấp phụ thường có các cấu trúc hydrogel với các nhóm chức đặc trưng sau: -COOH, -NH<sub>2</sub>, -SO<sub>3</sub>H và -OH có khả năng hấp phụ các loại màu nhuộm và các ion kim loại khác nhau trong nước thải.

Cơ chế hấp phụ giúp hiểu rõ ràng quá trình hấp màu nhuộm và các ion kim loại xảy ra trong dung dịch. Tuy nhiên, các tương tác thường xảy ra giữa chất hấp phụ và chất bị hấp phụ trong hệ phản ứng gồm: liên kết tĩnh điện, liên kết hydro, liên kết  $\pi$ - $\pi$ , liên kết ion, tạo phức bề mặt. Vì thế, quá trình hấp phụ phụ thuộc rất nhiều vào vật liệu hấp phụ có cấu trúc hydrogel (carboxymethyl cellulose, chitosan, đất sét hectorit, graphene) và các điều kiện ảnh hưởng đến khả năng quá trình hấp phụ như: pH, nhiệt độ, nồng độ, khối lượng chất hấp phụ.

#### ***1.3.6.1 Liên kết tĩnh điện***

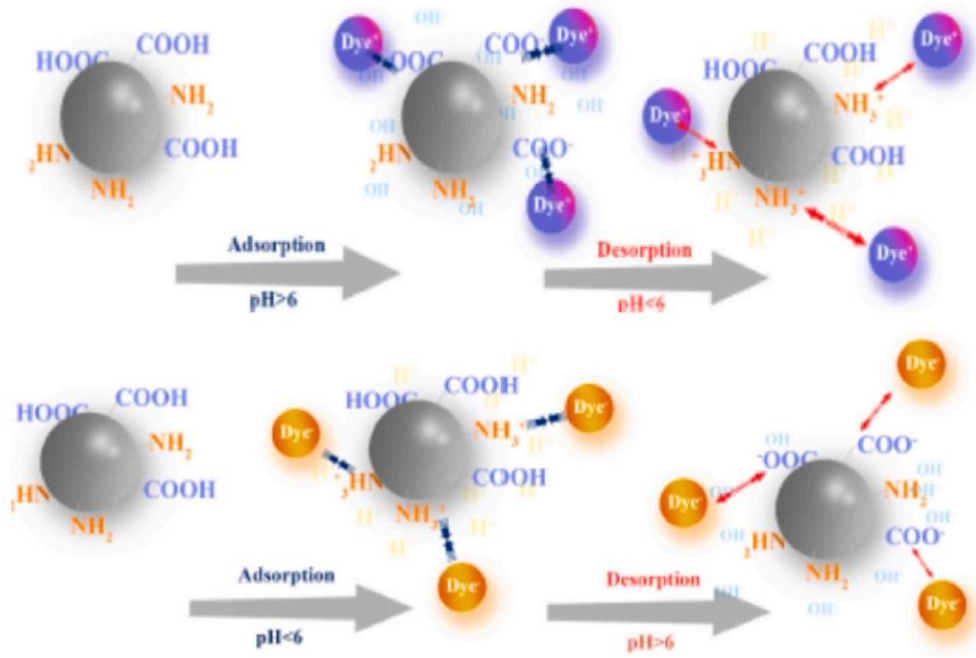
Tương tác tĩnh điện được tạo thành giữa hai các phân tử hay nguyên tử tích điện trái dấu thì hút nhau và ngược lại. Thông thường, cường độ điện tích bề mặt và khoảng cách giữa hai hạt điện tích có cường độ điện tích bề mặt càng lớn và khoảng cách càng gần thì hút nhau càng mạnh. Ngoài ra, pH của dung dịch có vai trò quyết định đến quá trình hấp phụ màu nhuộm, các ion kim loại trên vật liệu. Khi pH của dung dịch hấp phụ có giá trị khác với điểm đẳng điện tích của vật liệu thì bề mặt của nhóm chức hydrogel có khả năng mang tích âm hoặc dương. Quá trình hấp phụ vật liệu xảy ra khi các màu nhuộm, ion kim loại tích điện tích trái dấu với vật liệu này.

Tác giả Wang [25,74] đã tổng hợp vật liệu hydrogel carboxymethyl cellulose/chitosan để loại bỏ màu nhuộm xanh metylen ở giá trị pH 11 và axit da cam II ở giá trị pH 2 trong dung dịch.



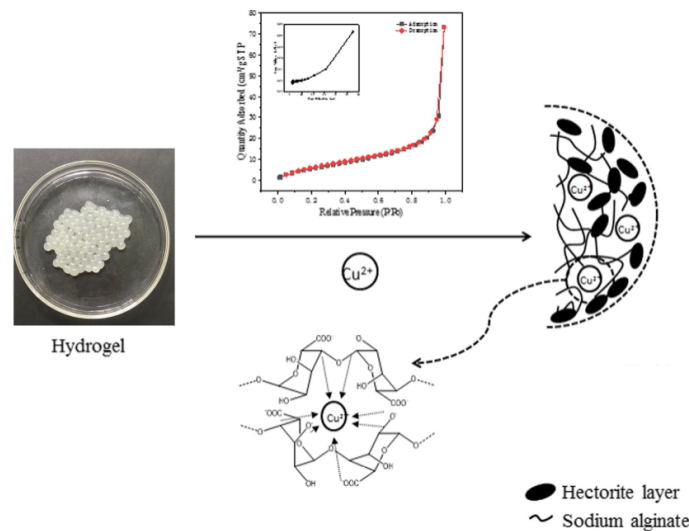
Hình 1.20. Sơ đồ tổng hợp vật liệu carboxymethyl cellulose/chitosan từ tác chất carboxymethyl cellulose và chitosan ban đầu.

Khi pH 11, các nhóm chức carboxylic bị khử liên kết thành  $-\text{COO}^-$  và chiếm ưu thế trong vật liệu hình thành liên kết với xanh metylen mang điện tích dương với giá trị dung lượng hấp phụ là 110 mg/g. Tại pH 2, các nhóm amin trên vật liệu tồn tại ở dạng proton hóa ( $\text{NH}_4^+$ ) hấp phụ của axit da cam II mang điện tích âm với giá trị dung lượng hấp phụ đạt được là 100 mg/g (Hình 1.21).



Hình 1.21. Quá trình hấp phụ và giải hấp của màu nhuộm xanh metylen và axit da cam (II) tương tác tĩnh điện với vật liệu hấp phụ.

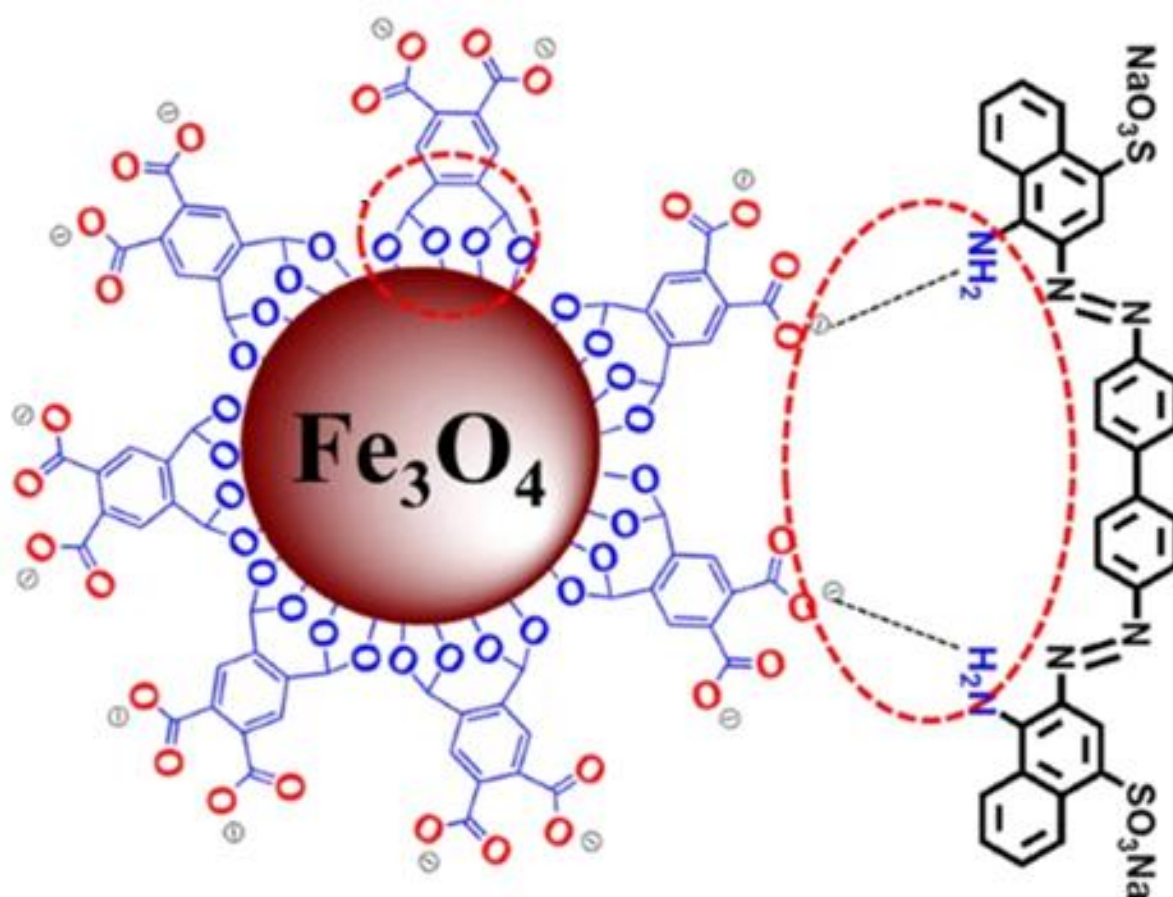
Ngoài ra, tác giả Tong [75] đã sử dụng vật liệu hấp phụ natri alginat/hectorit để loại bỏ ion kim loại  $\text{Cu}^{2+}$  đạt hiệu suất phản ứng trên 3,4% trong khoảng giá trị từ pH 2 đến 4. Khi tăng pH 5,2, hiệu suất hấp phụ của vật liệu đạt 96,1%. Khi vật liệu ở giá trị pH thấp, dung dịch phản ứng có nhiều ion  $\text{H}^+$  tham gia quá trình hấp phụ và cạnh tranh trực tiếp đến khả năng hấp phụ của  $\text{Cu}^{2+}$  lên bề mặt của các nhóm chức tại vị trí tâm hoạt tính tương tác tĩnh điện mạnh với các ion  $\text{Cu}^{2+}$  làm giảm hiệu suất hấp phụ của dung dịch.



Hình 1.22. Cơ chế của hấp phụ ion  $\text{Cu}^{2+}$  trên vật liệu natri alginat/hectorit.

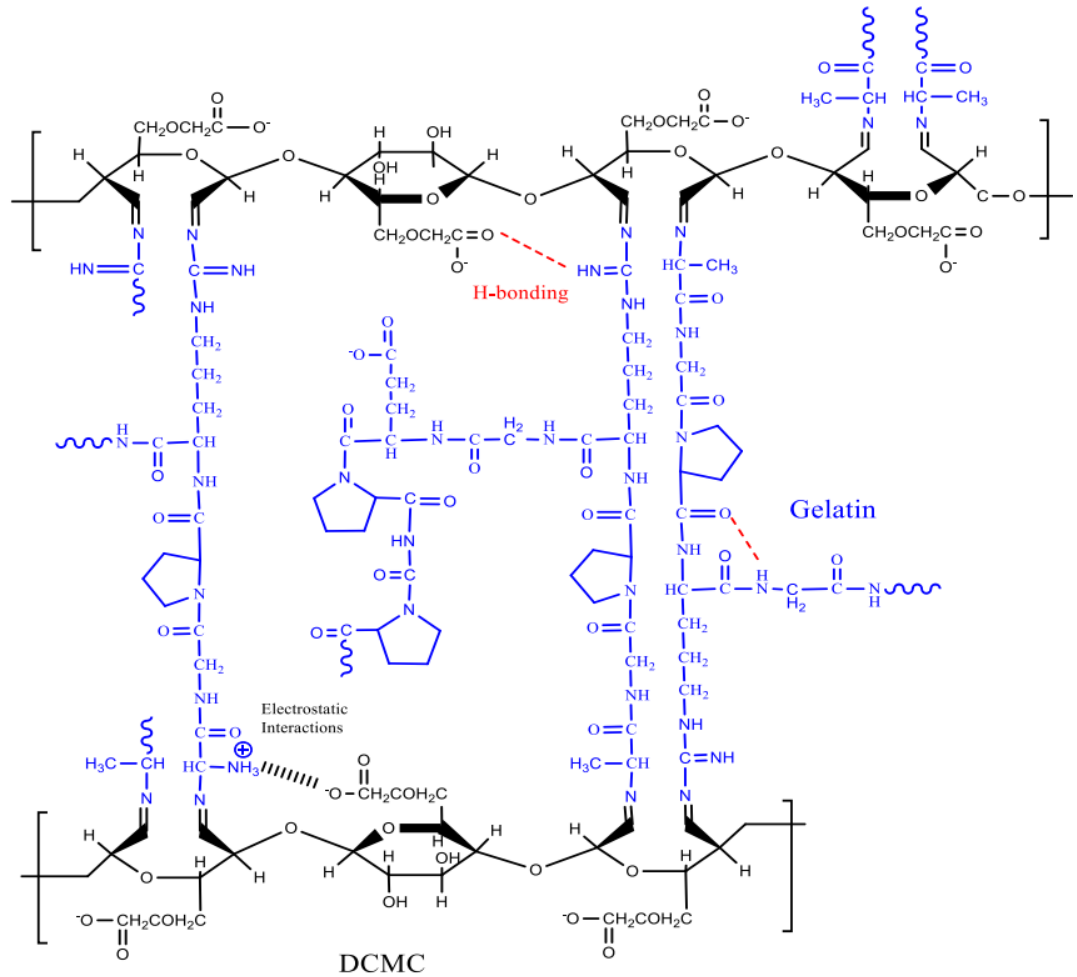
### 1.3.6.2 Liên kết hydro

Liên kết hydro là lực hút tĩnh điện chủ yếu giữa nguyên tử hydro liên kết cộng hóa trị với một nguyên tử hoặc nhóm có độ âm điện cao hơn, đặc biệt là các nguyên tố nitơ (N), oxy (O), hoặc flo (F). Các liên kết hydro có thể xảy ra trong pha khí, pha lỏng và pha rắn và có vai trò quan trọng trong nhiều quá trình sinh học (cấu trúc của protein và DNA) và hóa học (các chất béo). Nghiên cứu của tác giả Sobhan [76] đã tổng hợp vật liệu từ tính từ các hạt ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) có dạng nano liên kết axit 1,2,4,5-Benzenetetracarboxylic để hấp phụ màu nhuộm xanh metylen theo cơ chế liên kết hydro giữa các nhóm carboxylat ( $-\text{COO}^-$ ) của vật liệu này với các phân tử xanh metylen (**Hình 1.23**).



*Hình 1.23.* Cơ chế hấp phụ xanh metylen trên vật liệu nano sắt từ.

Bên cạnh đó, tác giả Sethi [77] đã tổng hợp vật liệu dialdehyde carboxymethyl cellulose-gelatin để loại bỏ màu RhB và MV trong nước. Kết quả của quá trình hấp phụ đạt hiệu suất lần lượt là 96,5% RhB, 90% MV ở giá trị pH tối ưu là 6.

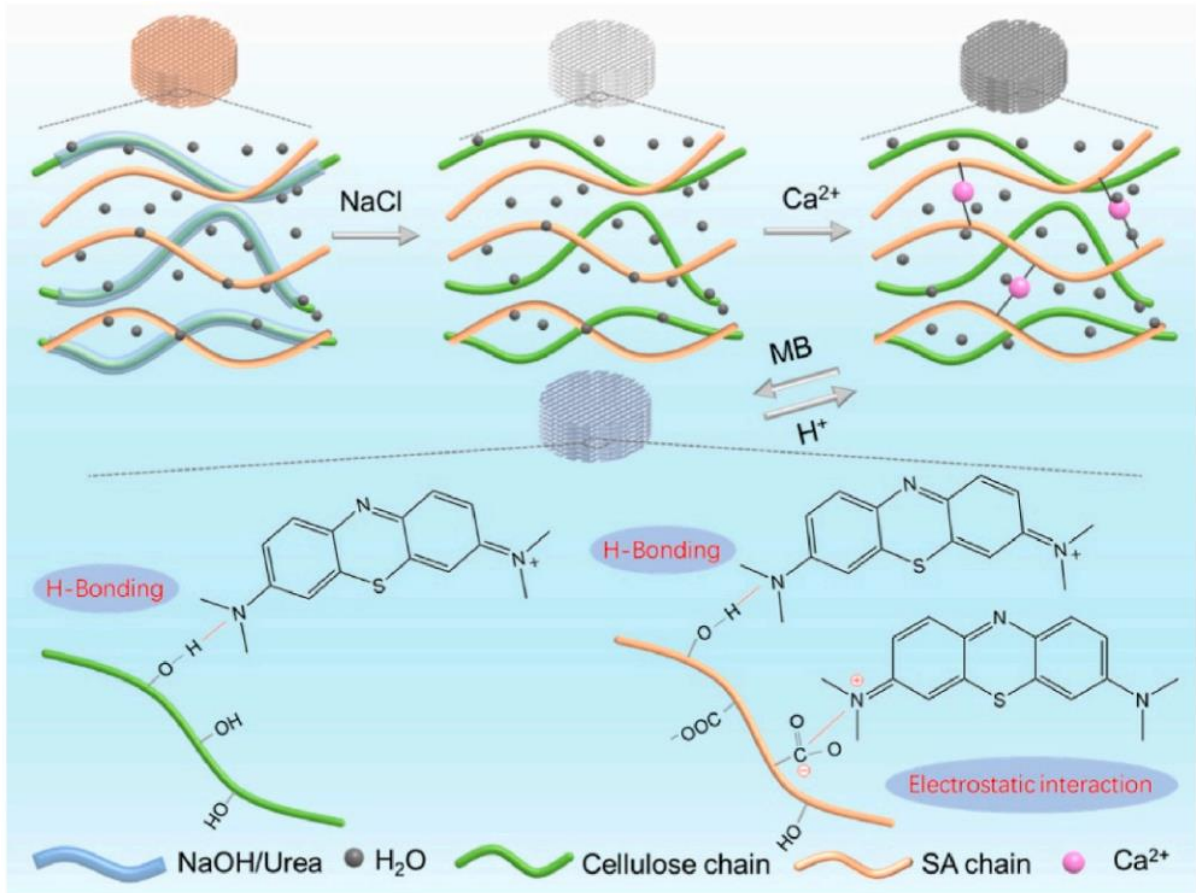


Hình 1.24. Phản ứng tạo liên kết ngang giữa gelatin và dialdehyd carboxymethyl cellulose.

Nghiên cứu của tác giả Nguyen [71] đã tổng hợp vật liệu nano composite chitosan/hematite chứa nhóm chức OH và ứng dụng cho quá trình xử lý màu đỏ Congo trong nước. Trong khi đó, tác giả Zhu [25] đã tổng hợp thành công vật liệu cellulose/alginate hấp phụ màu nhuộm xanh metylen trong nước. Cơ chế hấp phụ được giải thích bằng sự tương tác giữa vật liệu này chứa các nhóm chức OH liên kết các phân tử MB. Quá trình hấp phụ xảy ra giữa vật liệu này với nhóm  $-N(CH_3)_2$  trong phân tử MB thông qua liên kết hydro ( $O-H \cdots N$ ), ngoài ra các nhóm carboxylat trong phân tử alginate đã liên kết với nhóm  $=N^+(CH_2)$  trong phân tử MB thông qua tương tác tĩnh điện. **Hình 1.25** biểu diễn quá trình hấp phụ của vật liệu cellulose/alginate đối với màu nhuộm xanh metylen. Bên cạnh đó, những nghiên cứu của các tác giả Sethi, Nguyen, Zhu [25,71,77] đã tổng hợp thành công các vật liệu hấp phụ khác nhau như: dialdehyde carboxymethyl cellulose/gelatin, vật liệu nano composite chitosan-hematite, vật liệu cellulose/alginate có chứa các nhóm chức  $-OH$ , nhóm  $COO^-$  trong



vật liệu liên kết với các màu nhuộm MB, RhB, CV thông qua các liên kết hydro, lực Van der Waals và tương tác tĩnh điện.



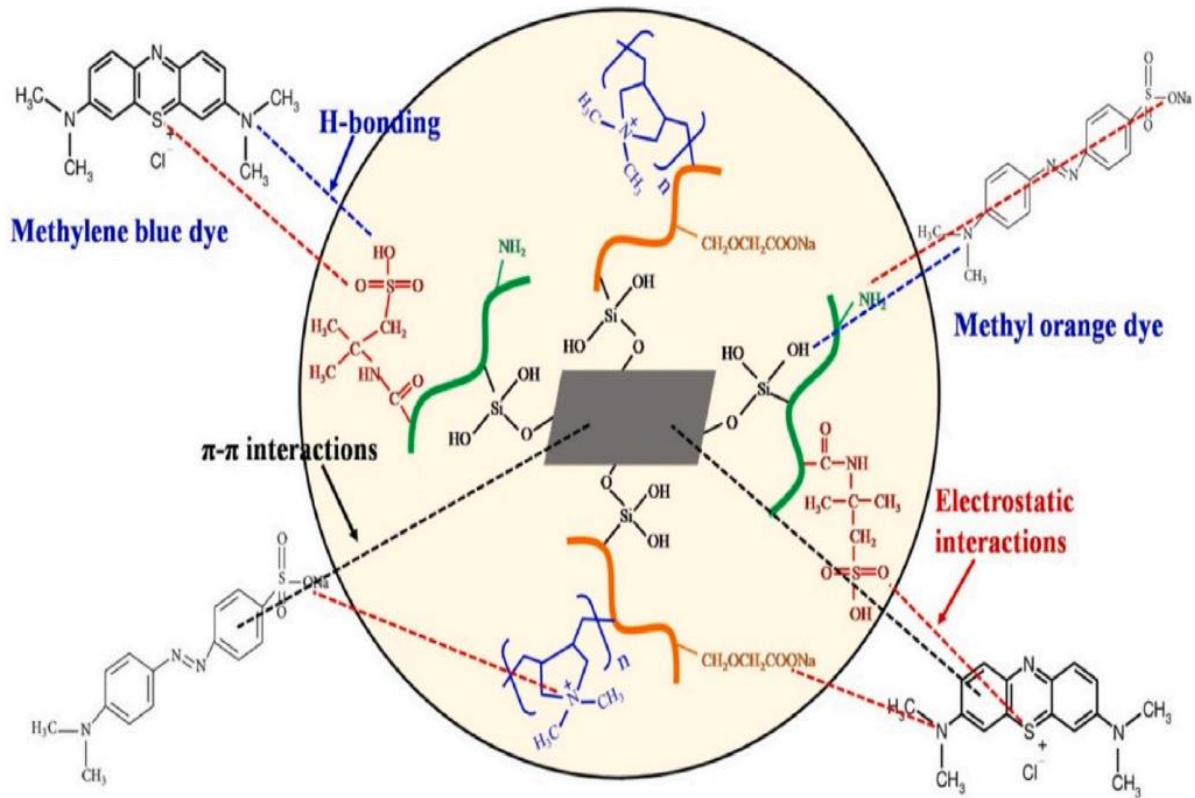
Hình 1.25. Quy trình tổng hợp vật liệu cellulose/alginate ứng dụng hấp phụ màu xanh metylen [25].

### 1.3.6.3 Liên kết $\pi$ - $\pi$

Tương tác này xảy ra giữa các phân tử nhận và cho trong các vật liệu hấp phụ, tương tác này xảy ra càng mạnh khi trong phân tử có chứa các nhóm chức -OH hay -COOH ở trên cấu trúc bề mặt của vật liệu. Tác giả Mittal [14] đã tổng hợp vật liệu chitosan/carboxymethyl cellulose dùng để xử lý màu nhuộm trong nước thải. Dựa vào mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir, vật liệu này đạt giá trị dung lượng hấp phụ cực đại khi ở trạng thái cân bằng là 655,9 mg/g đối với xanh metylen và 404,52 mg/g đối với metyl da cam.

Cơ chế của quá trình tổng hợp vật liệu từ các tác chất chitosan, carboxymethyl cellulose: tương tác tĩnh điện, tương tác  $\pi$ - $\pi$ , và đồng thời tạo liên kết hydro ở các vị trí tâm hấp phụ với các màu nhuộm trong dung dịch (**Hình 1.26**). Do các lớp trong cấu trúc vật liệu xếp chồng lên nhau và tương tác với nhau thông qua tương tác  $\pi$ - $\pi$

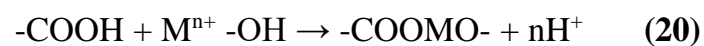
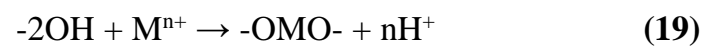
làm cho các liên kết giữa vật liệu này và màu nhuộm ngày càng bền vững trong hệ phản ứng [15].



Hình 1.26. Quá trình hấp phụ màu nhuộm xanh metylen và metyl da cam trên vật liệu chitosan/carboxymethyl cellulose.

#### 1.3.6.4 Liên kết ion

Liên kết này được hình thành từ quá trình tương tác tĩnh điện giữa các ion mang điện tích dương và điện tích âm trong dung dịch phản ứng [16]. Những nhóm chức hydroxyl và carboxyl có khả năng loại bỏ các ion kim loại bằng các phản ứng trao đổi giữa các ion kim loại với  $H^+$  trên bề mặt các nhóm hydroxyl của vật liệu được trình bày như sau:



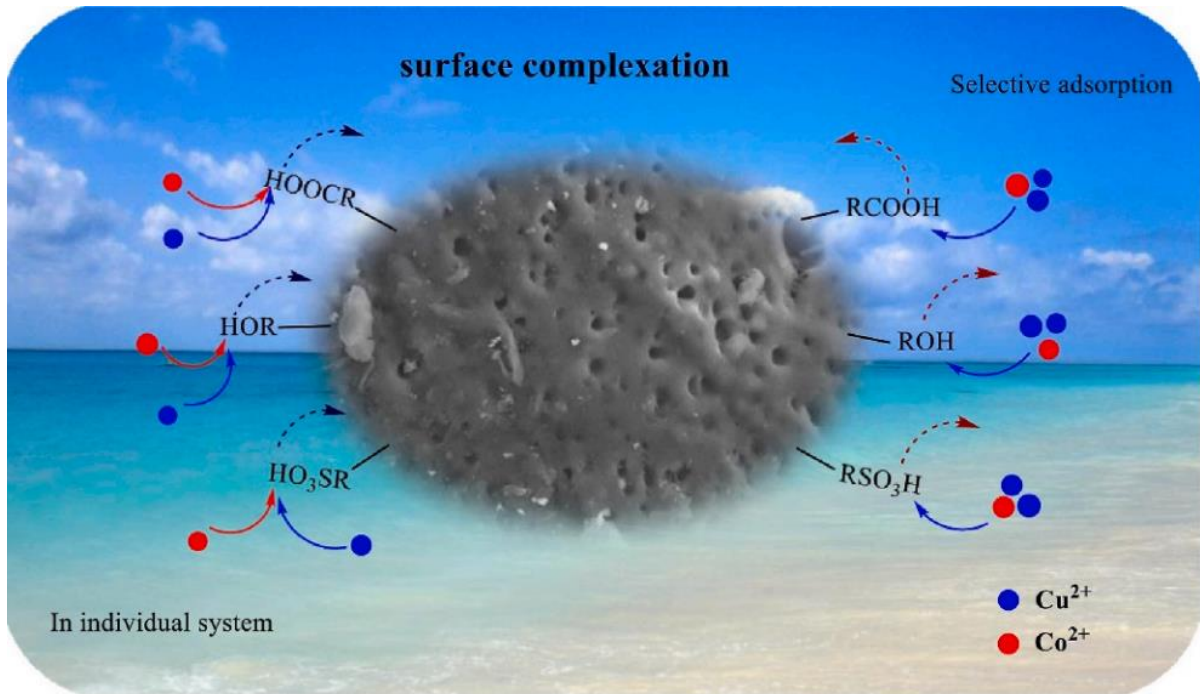
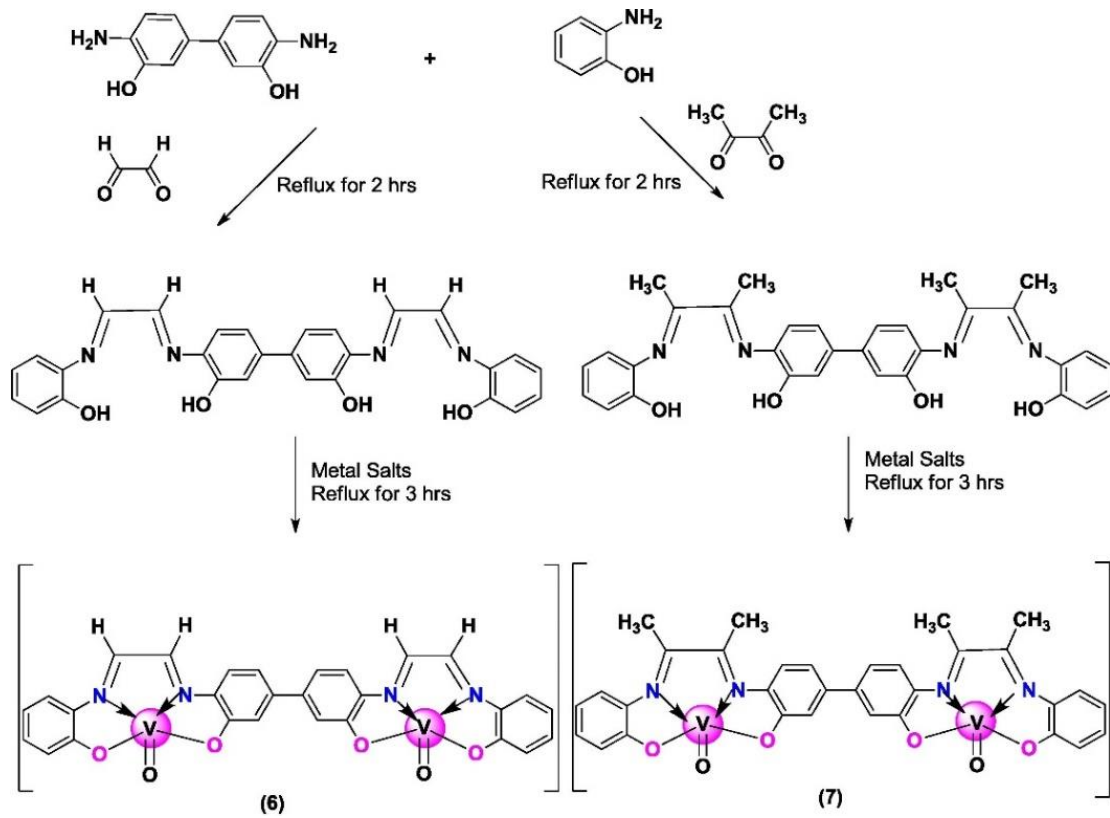


Trong đó M là các kim loại phản ứng và n là điện tích ion của ion kim loại trong dung dịch. Tác giả Vũ [78] đã tổng hợp thành công một loại vật liệu mới là natri alginat/carboxymetyl cellulose có các nhóm chức hydrogel trên bề mặt dùng để xử lý các ion kim loại trong nước. Vật liệu hấp phụ tuân theo phương trình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir có giá trị dung lượng cực đại lần lượt đối với các ion kim loại  $Mn^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  và  $Cu^{2+}$  lần lượt là 71,83 mg/g, 89,49 mg/g và 105,93 mg/g. Mặc khác, tác giả Abdel-Halim [79] tổng hợp thành công một vật liệu hấp phụ mới tinh bột/poly (N,N-Diethylaminoethyl methacrylate) chứa các nhóm hydrogel để xử lý màu nhuộm với hiệu suất của quá trình hấp phụ 95,96 % ở pH 1 và khi pH 10 thì vật liệu không có khả năng hấp phụ màu nhuộm.

#### 1.3.6.5 Tạo phức chất

Quá trình hình thành phức chất xảy ra khi một tác nhân có cặp electron (các nguyên tử hoặc ion) tương tác với một tác nhân khác (kim loại) có khả năng nhận cặp electron để tạo thành các hợp chất phức khác nhau.

Độ bền của phức chất phụ thuộc vào khả năng tạo liên kết cho và nhận của các phân tử trong hợp chất, hơn thế nữa liên kết này đóng vai trò quan trọng trong quá trình loại bỏ các màu nhuộm và các ion kim loại trong nước. Tác giả Hou [22] đã tổng hợp thành công vật liệu mới bằng cách thực hiện phản ứng giữa tác nhân hydroxyapatite với chitosan để loại bỏ màu đỏ Congo trong nước. Dung lượng hấp phụ cực đại của vật liệu khi phản ứng đạt đến trạng thái cân bằng là 796 mg/g. Các nghiên cứu cơ chế xử lý màu nhuộm cho thấy rằng các nhóm -OH, -NH<sub>2</sub> và PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> hấp phụ màu methyl cam xảy ra nhiều tương tác khác nhau trên cấu trúc bề mặt vật liệu. Trong đó, các liên kết hydro, tương tác tĩnh điện và trao đổi ion giữ vai trò quan trọng trong quá trình hấp phụ methyl cam. Bên cạnh đó, tác giả Jianzhe Ma [80] đã tổng hợp một vật liệu natri lignosulfonate có chứa các nhóm chức hydrogel dùng để hấp phụ các ion kim loại  $Cu^{2+}$  và  $Co^{2+}$  trong nước và đạt dung lượng hấp phụ cực đại lần lượt là 709 mg/g và 601 mg/g. Cơ chế của quá trình hấp phụ hai ion kim loại  $Cu^{2+}$  và  $Co^{2+}$  liên kết các nhóm chức -COO<sup>-</sup> và -RSO<sub>3</sub><sup>-</sup> trên bề mặt vật liệu natri lignosulfonate được trình bày ở **Hình 1.27**.



Hình 1.27. Quá trình hấp phụ các ion kim loại  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  trên vật liệu natri lignosulfonate [81].

## CHƯƠNG 2. THỰC NGHIỆM

### 2.1 Nguyên liệu hóa chất và thiết bị dùng phân tích

#### 2.1.1 Nguyên liệu hóa chất

Các hóa chất được sử dụng trong quá trình tổng hợp vật liệu, biến tính vật liệu, khảo sát quá trình hấp phụ màu CV và các ion kim loại trong nước.

*Bảng 2.1. Các hóa chất được dùng trong quá trình thực nghiệm*

STT	Công thức	Tên hóa chất	Độ tinh khiết	Hãng/Quốc gia
1	$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Cadmium nitrate tetrahydrate	99,5 %	Merck
2	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	Lead (II) nitrate	99,0 %	Merck
3	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$	Nickel (II) nitrate hexahydrate	99,9 %	Merck
4	$\text{C}_{25}\text{H}_{30}\text{N}_3\text{Cl}$	Crystal Violet	99,0 %	Merck
5		Bentonite		Lâm Đồng (Việt Nam)
6	$\text{NaIO}_4$	Sodium Periodate	99,5 %	Merck
7	$(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$	Tinh bột	Amylose pectin > 80 %	Việt Nam
8	$\text{NaOH}$	Sodium Hydroxide	99,5 %	Merck
9	$\text{HCl}$	Dung dịch HCl	36,5 %	Merck

### 2.1.2 Thiết bị dùng phân tích

Bảng 2.2. Các thiết bị dùng để phân tích tinh bột, tinh bột oxy hóa, các vật liệu biến tính.

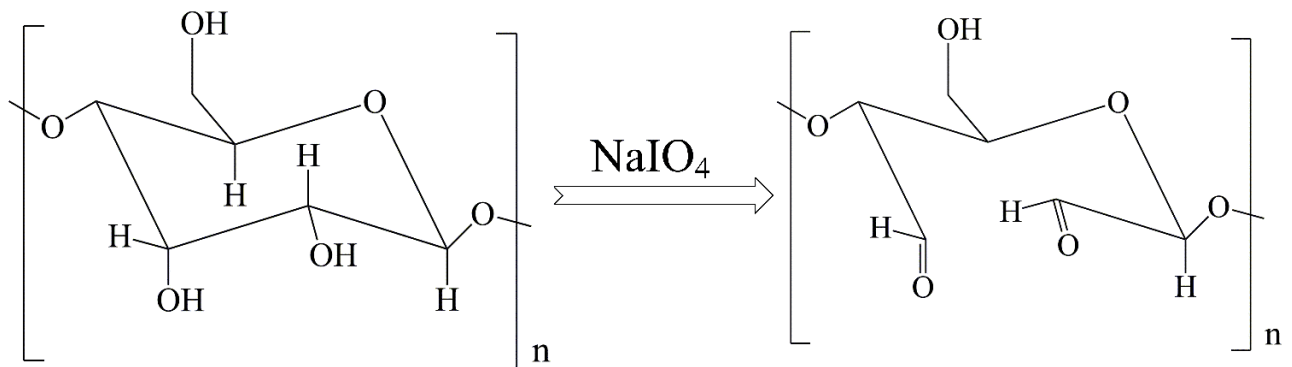
STT	Thiết bị	Thông số	Hãng/Quốc gia
1	Cân điện tử	Cân 220 g, sai số 0,0001 g	Sartorius, Đức
2	pH kế HI 2211 - 02	Khoảng đo pH -2-16, độ phân giải 0,01, độ chính xác $\pm 0,01$	Hanna, Rumani
3	Máy lắc ngang KS 4000	Tốc độ lắc 10 - 500 rpm	IKA, Hàn Quốc
4	Máy ly tâm lạnh Z216 MK	Tốc độ ly tâm 15000 rpm, Khoảng nhiệt độ -20 °C – 40 °C	Hermle, Đức
5	Máy huỳnh quang tia X EDX 8100	Nguyên tố C-U, Điện áp ống phóng 5 kV– 50 kV, Tích hợp camera trong buồng mẫu phân tích	Shimadzu, Nhật
6	Máy nhiễu xạ tia X'PERT PRO	Điện áp tối đa 60 kV và cường độ tối đa 60 mA, Độ lặp lại góc quét 0,0001 °, Dải đo góc 2 theta: 4-140 °	Panalytical - Hà Lan
7	Thiết bị TGA 55	Khoảng nhiệt độ phân tích 1000°C, Độ chính xác $\pm 1$ °C, Tốc độ gia nhiệt 0,1-100 °C/phút, Độ phân giải 0,1µg	Waters - Mỹ
8	Máy quang phổ hồng ngoại Nicolet iS50	Độ phân giải 4 cm <sup>-1</sup> , Tỷ lệ tín hiệu/nhiều: 35000:1, Độ tuyến tính tiêu chuẩn ASTM < 0,1 %T	Thermo Scientific – Mỹ

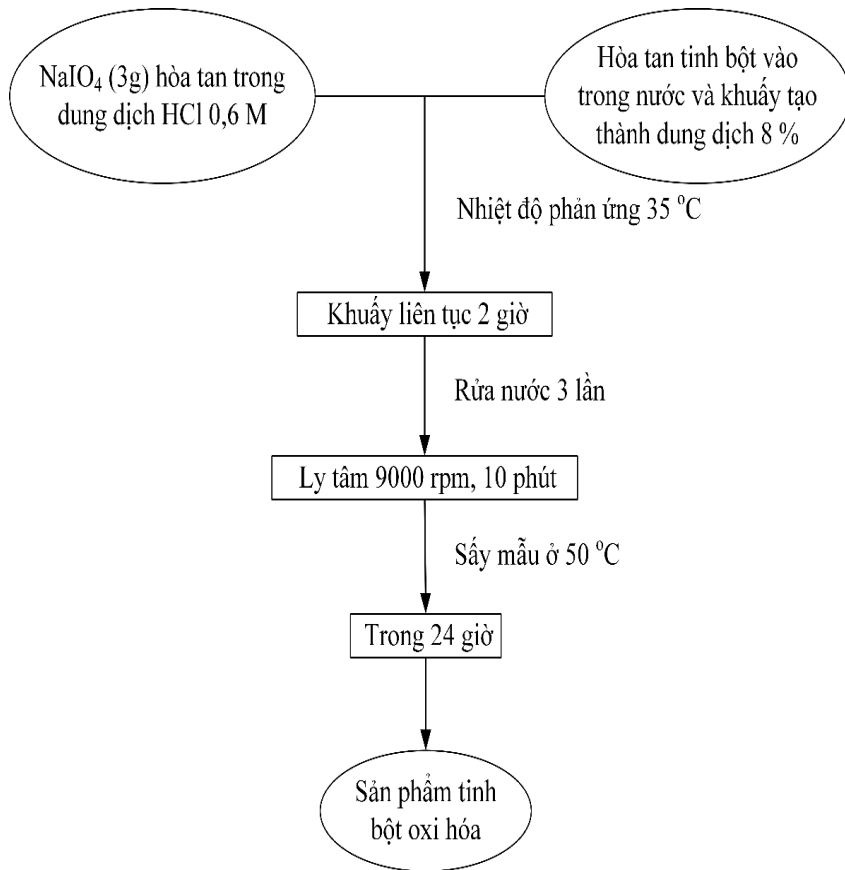
9	Máy quang phổ phát xạ Plasma ICP-OES Perkin Elmer Optima 8300	Độ phân giải của hệ thống 0,006 nm ở 200 nm, Phủ toàn giải phổ 163 nm -782 nm, Nguồn điện 200-254 VAC, 20 A 50/60 Hz	Perkin Elmer - Mỹ
10	Máy quang phổ tử ngoại khả kiến	Bước sóng hấp thu $\lambda = 592$ nm.	Cary 50 (Varian - Úc)

## 2.2 Tổng hợp tinh bột oxi hóa và MMT

### 2.2.1 Tinh bột oxi hoá

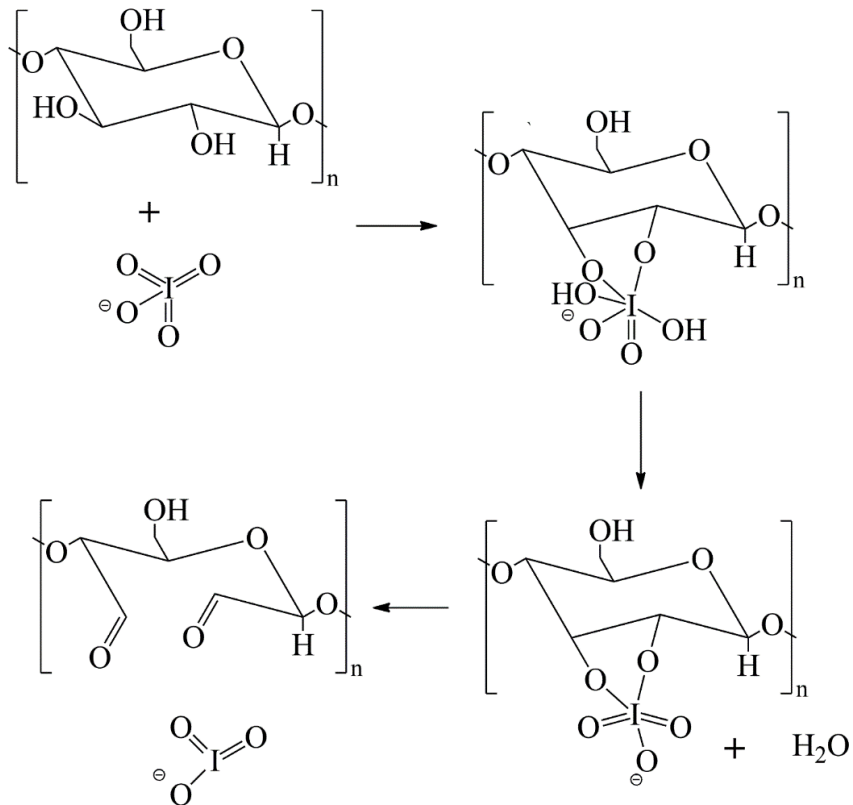
Lấy 3g  $\text{NaIO}_4$  cho vào dung dịch HCl 6M khuấy tan hoàn toàn (**Hình 2.1**). Mặt khác, cho từ từ tinh bột vào dung dịch nước cất và khuấy đều để thu được dung dịch tinh bột 8%. Cho từ từ dung dịch natri periodat vào dung dịch có chứa tinh bột và khuấy trộn mạnh ở 35 °C trong 2 giờ. Sản phẩm được ly tâm với tốc độ 9000 rpm trong 10 phút, rửa lại bằng nước cất, sấy ở 50 °C, 24 giờ. Tinh bột sau thực hiện quá trình oxi hóa được bảo quản, lưu trữ trong tủ hút ẩm, và tiến hành biến tính với MMT. Phản ứng giữa tinh bột và  $\text{NaIO}_4$  tạo thành tinh bột oxi hóa được trình bày theo phương trình sau [81]:





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

Phản ứng giữa  $\text{NaIO}_4$  với tinh bột xảy ra theo cơ chế như sau:



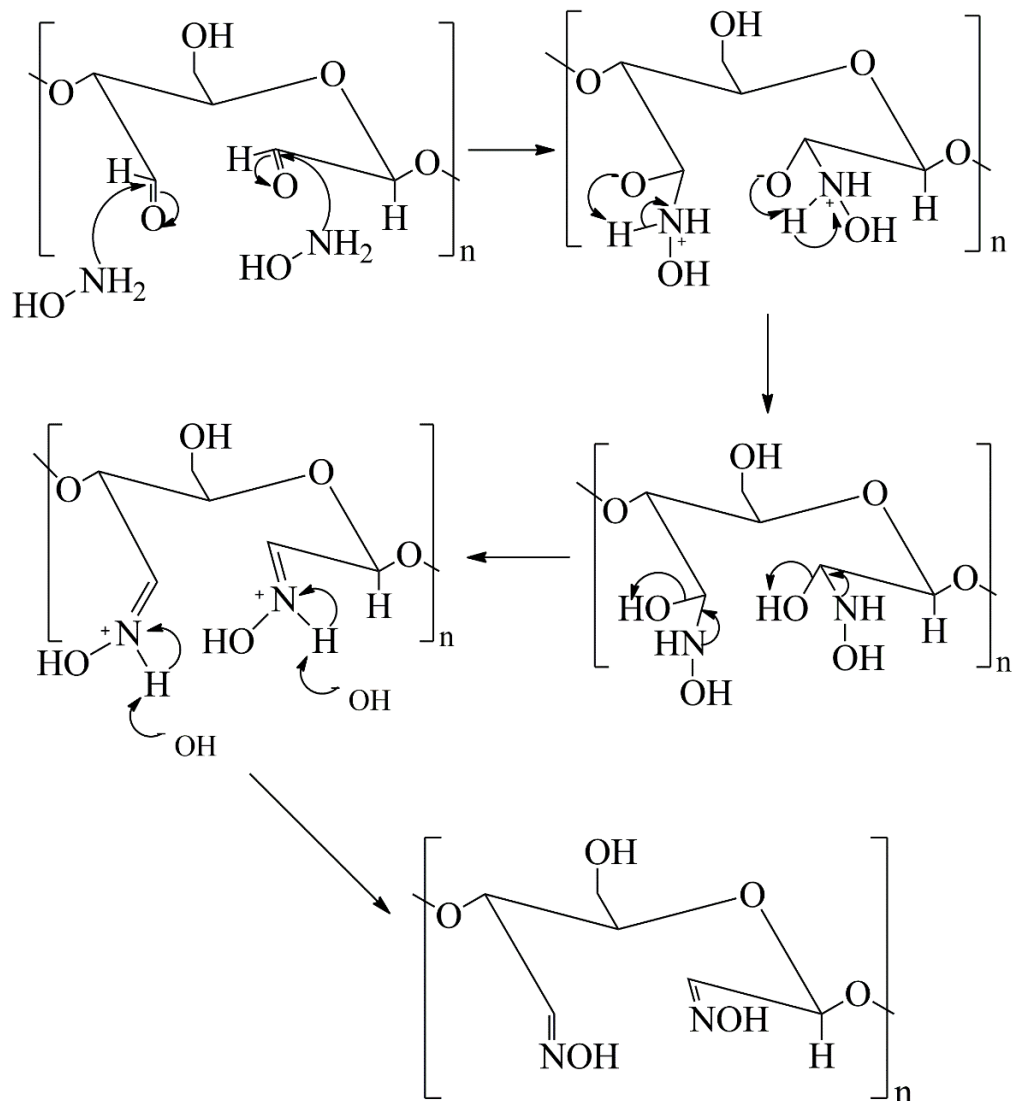
Sản phẩm tinh bột oxy hóa được tiến hành xác định hàm lượng nhóm chức carbonyl theo quy trình phân tích sau: cân chính xác 0,5 g tinh bột oxy hóa cho vào 150 ml nước và gia nhiệt 10 phút. Dùng HCl 0,118 M để chỉnh dung dịch đến pH 3,77 và làm lạnh dung dịch. Cho thêm 30 ml hydroxylamin hydrochloride và khuấy ở 40 °C trong 4 giờ thu được sản phẩm kết tủa oxim (=N-OH). Kết tủa Oxim và mẫu trắng (nước cất) được chuẩn độ bằng HCl 0,118 M để xác hàm lượng nhóm carboxyl theo công thức sau [82]:

$$\text{CHO (\%)} = 0,118 \times 0,028 \times (V_{\text{kiểm soát}} - V_{\text{mẫu}}) \times 100\%$$

$V_{\text{kiểm soát}}$ : thể tích HCl sử dụng đối với mẫu trắng (nước cất)

$V_{\text{mẫu}}$ : thể tích HCl sử dụng đối với mẫu

Quá trình phản ứng của tinh bột khi cho thuốc thử hydroxylamin hydrochloride vào trong dung dịch xảy ra theo phản ứng sau:



### 2.2.2 Tổng hợp MMT từ nguồn bentonite ban đầu

Nguồn nguyên liệu bentonite được xử lý qua nhiều giai đoạn khác nhau để tạo thành MMT tinh chế. Sau đó, sản phẩm MMT sau quá trình tinh chế được biến tính với tinh bột và tinh bột oxi hóa để tạo thành các vật liệu hấp phụ màu CV và các ion  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  trong nước.

#### 2.2.2.1 Quá trình xử lý bentonite nguyên liệu

Nguyên liệu bentonite thô được cho vào nước cất với tỉ lệ bentonite/nước = 1g/50 ml. Hỗn hợp này được khuấy trộn liên tục trong 24 giờ để tạo thành dung dịch huyền phù. Sau đó, tiến hành sa lắng hỗn hợp bằng cột sa lắng (đường kính cột 15 cm, chiều cao cột 1 m) trong khoảng 6 giờ. Sau quá trình sa lắng, gạn lấy huyền phù phía trên cách phần đáy khoảng 5 cm và loại bỏ phần tạp chất chất rắn bên dưới. Dung dịch huyền phù này được đem ly tâm 9000 rpm và tiến hành sấy 50 °C trong 24 giờ để thu được sản phẩm MMT cho vào bình hút ẩm để tiến hành thực hiện các phản ứng biến tính với tinh bột, tinh bột oxi hóa. Sau đó, tiến hành khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình loại bỏ màu nhuộm CV và các ion kim loại  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  [83].

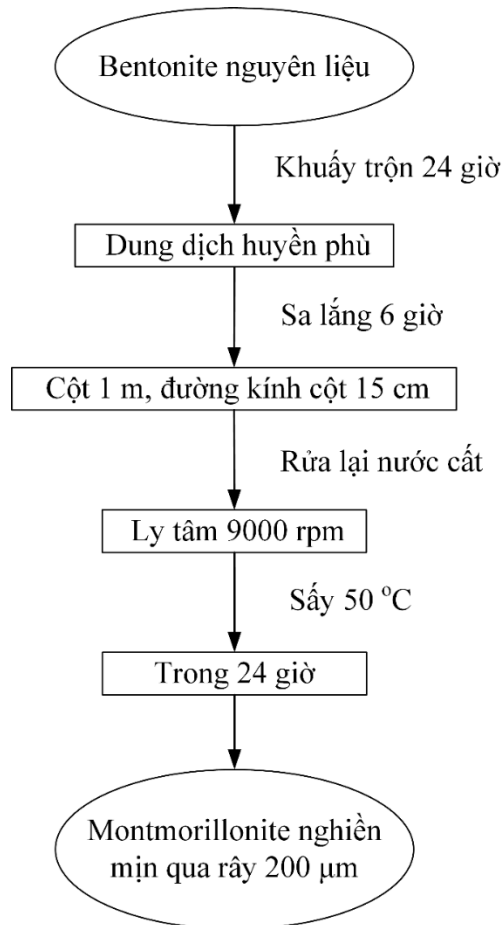
#### 2.2.2.2 Montmorillonite biến tính với tinh bột và tinh bột oxi hóa

Lấy 4 g MMT tinh chế cho vào 250 ml nước cất khuấy liên tục trong 24 giờ. Sử dụng tinh bột (tinh bột oxi hóa) với tỉ lệ khối lượng của MMT:tinh bột (tinh bột oxi hóa) là 1:0,6 rồi khuấy trong 150 ml nước cất ở nhiệt độ 40 °C. Tiếp đó, dung dịch tạo thành được cho vào hỗn hợp MMT khuấy tiếp trong 4 giờ. Hỗn hợp sau phản ứng được ly tâm với tốc độ vòng 9000 rpm, 10 phút, rửa lại 5 lần. Sản phẩm sau khi rửa sạch và sấy trong thời gian 24 giờ, ở nhiệt độ 50 °C.

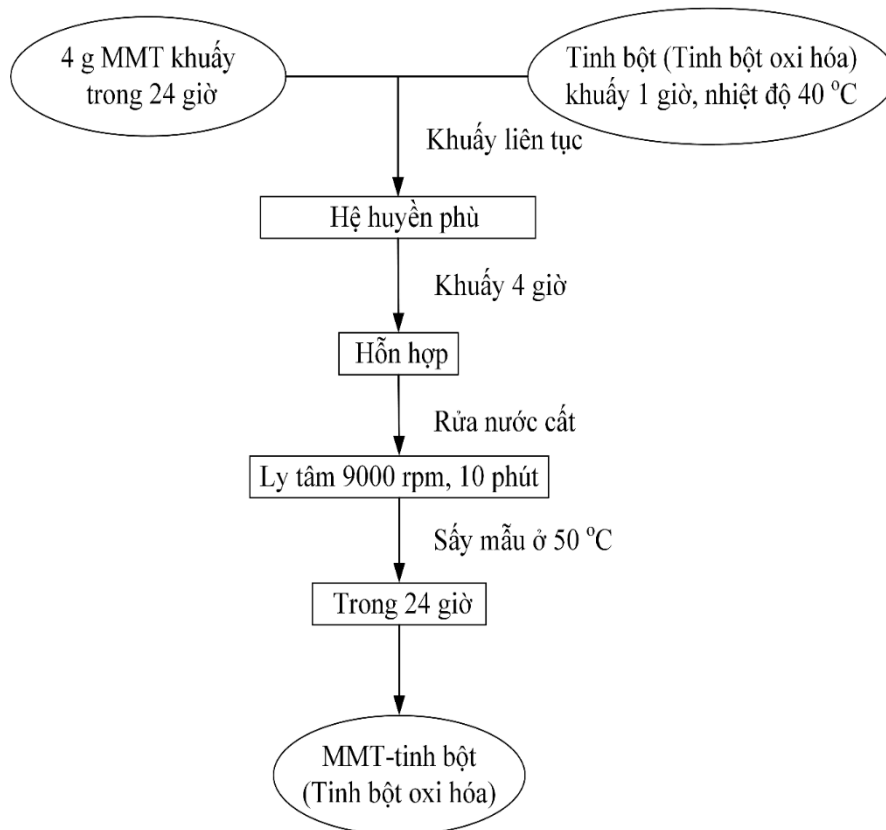
Sản phẩm MMT tinh chế được tiến hành đánh giá bằng các phương pháp: quang phổ hồng ngoại, nhiễu xạ tia X, ảnh hiển vi điện tử quét ghép với quang phổ tán xạ năng lượng, nhiệt trọng lượng để xác định các cấu trúc MMT sau quá trình tinh chế vật liệu.

Vật liệu MMT-tinh bột, MMT-tinh bột oxi hóa tổng hợp từ quá trình biến tính MMT với tinh bột, tinh bột oxi hóa được tiến hành hấp phụ màu nhuộm CV và các ion  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  trong nước. Sơ đồ xử lý bentonite nguyên liệu thành MMT tinh chế và quá trình tổng hợp vật liệu được trình bày (**Hình 2.2** và **Hình 2.3**)





Hình 2.2. Sơ đồ xử lý bentonite nguyên liệu thành montmorillonite



Hình 2.3. Sơ đồ biến tính MMT với tinh bột (tinh bột oxi hóa).

## 2.3 Quy trình hấp phụ các ion kim loại $Pb^{2+}$ , $Cd^{2+}$ , $Ni^{2+}$ và màu CV

### 2.3.1 Nghiên cứu sự hấp phụ các ion $Pb^{2+}$ , $Cd^{2+}$ , $Ni^{2+}$

Tiến hành nghiên cứu khả năng hấp phụ của các ion kim loại  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  trên MMT-tinh bột và đánh giá các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình hấp phụ trên vật liệu này thông qua các thông số sau: pH của dung dịch, khối lượng chất hấp phụ, nồng độ và thời gian hấp phụ của vật liệu.

#### 2.3.1.1 Ảnh hưởng của pH

Để xác định giá trị pH của dung dịch hấp phụ, nghiên cứu được thực hiện ở nồng độ ban đầu 40 (mg/L), thể tích hấp phụ ( $V = 50$  ml), khối lượng chất hấp phụ ( $m = 0,2$  g) và pH của dung dịch nằm trong khoảng 4 – 6.

#### 2.3.1.2 Ảnh hưởng của khối lượng

Để xác định khối lượng hấp phụ của vật liệu, nghiên cứu được thực hiện ở nồng độ ban đầu 40 (mg/L), thể tích hấp phụ ( $V = 50$  ml), pH của dung dịch đã được xác định và thay đổi khối lượng của chất hấp phụ từ 4 (g/L) – 24 (g/L).

#### 2.3.1.3 Ảnh hưởng của nồng độ và thời gian

Để xác định nồng độ và thời gian của chất hấp phụ, nghiên cứu được thực hiện ở pH của dung dịch và khối lượng của chất hấp phụ đã được nghiên cứu, thể tích chất hấp phụ ( $V = 50$  ml), thời gian từ 1 phút đến 120 phút và nồng độ hấp phụ từ 40 (mg/L) đến 400 (mg/L).

Các thí nghiệm được tiến hành ly tâm ở 9000 rpm, 10 phút để loại bỏ chất hấp phụ ra khỏi dung dịch. Các dung dịch này được xác định bằng phương pháp quang phổ phát xạ nguyên tử ICP-OES

### 2.3.2 Nghiên cứu sự hấp phụ màu CV

Nghiên cứu dung lượng hấp phụ màu nhuộm CV trên MMT-tinh bột và ảnh hưởng của các yếu tố đến quá trình hấp phụ như: pH của dung dịch, khối lượng chất hấp phụ, nồng độ chất hấp phụ và thời gian hấp phụ.

#### 2.3.2.1 Ảnh hưởng của pH

Để xác định giá trị pH của dung dịch hấp phụ, nghiên cứu được thực hiện ở nồng độ ban đầu 60 (mg/L), thể tích hấp phụ ( $V = 50$  ml), khối lượng chất hấp phụ ( $m = 0,1$  g) và pH của dung dịch nằm trong khoảng từ 4 – 10.

### 2.3.2.2 Ảnh hưởng của khối lượng

Nghiên cứu khối lượng hấp phụ được thực hiện ở nồng độ ban đầu 60 (mg/L) của chất hấp phụ, thể tích hấp phụ ( $V = 50$  ml), pH của dung dịch đã nghiên cứu và thay đổi khối lượng của chất hấp phụ từ 0,1 g – 1,2 g.

### 2.3.2.3 Ảnh hưởng của nồng độ và thời gian

Để xác định nồng độ và thời gian của chất hấp phụ, nghiên cứu được thực hiện ở pH của dung dịch và khối lượng của chất hấp phụ đã nghiên cứu, thể tích chất hấp phụ ( $V = 50$  ml), thời gian từ 1 phút đến 120 phút và nồng độ hấp phụ ban đầu từ 20 (mg/L) đến 200 (mg/L).

Các thí nghiệm được tiến hành ly tâm ở 9000 rpm, 10 phút để loại bỏ chất hấp phụ ra khỏi dung dịch. Các dung dịch này được xác định bằng phương pháp quang phổ UV-Vis.

## 2.4 Các phương pháp phân tích mẫu

### 2.4.1 Quang phổ hồng ngoại

Dùng phương pháp quang phổ hồng ngoại (Nicolet iS50, Thermo Scientific, Mỹ) để xác định các nhóm đặc trưng của các cấu trúc hợp chất tổng hợp với điều kiện số sóng đo được ghi nhận trong khoảng  $600\text{ cm}^{-1}$  đến  $4000\text{ cm}^{-1}$ .

### 2.4.2 Quang phổ tán xạ năng lượng

Xác định hàm lượng của nguyên tố trong các sản phẩm được tổng hợp sử dụng phương pháp quang phổ tán xạ năng lượng. Các chùm tia X được chiếu vào mẫu được đặt buồng mẫu và ghi nhận các bức xạ huỳnh quang của từng nguyên tố trong mẫu. Thiết bị EDX 8100 – Shimadzu (Nhật) với nguồn điện 50 kV, cường độ 3A dùng để thực hiện quá trình phân tích mẫu vật liệu tạo thành.

### 2.4.3 Ảnh hiển vi điện tử quét xạ trường

Xác định hình dạng và cấu trúc trên bề mặt của các vật liệu bằng thiết bị kính hiển vi điện tử quét FESEM S-4800 (Hitachi, Nhật) với nguồn điện áp 15 kV và độ phóng đại 7000 lần.

### 2.4.4 Nhiệt trọng lượng

Quá trình phân tích vật liệu tổng hợp được thực hiện ở 38 °C đến 900 °C sử dụng thiết bị TGA 55 với tốc độ gia nhiệt 20 °C/phút trong môi trường không khí.

### 2.4.5 *Nhiều xạ tia X*

Kỹ thuật nhiễu xạ tia X cho phép xác định bán kính lượng và thành phần hóa học của các mẫu vật liệu. Các sản phẩm trước biến tính như: tinh bột oxi hóa, tinh bột, MMT và quá trình biến tính MMT-tinh bột, MMT-tinh bột oxi hóa được thực hiện nguồn tia X ( $\text{CuK}_\alpha$ ) với bước sóng của  $\lambda = 0,154$  (nm), bước nhảy  $0,0008^\circ$ , góc quét  $2\theta$  nằm trong khoảng  $5 - 100^\circ$  trên thiết bị Panalytical (X'Pert Pro - Hà Lan).

### 2.4.6 *Phổ phát xạ nguyên tử ICP-OES*

Xác định hàm lượng các ion kim loại  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  trong dung dịch thực hiện trên máy ICP-OES Perkin Elmer Optima 8300 với điều kiện thực hiện như sau: nguồn tạo Plasma với công suất 1350 W, tốc độ dòng khí 13 lít/phút khi tiến hành phân tích các ion kim loại trong dung dịch.

### 2.4.7 *Phân tích điện tích bề mặt hấp phụ*

Phương pháp xác định điện tích bề mặt, sự phân bố và kích thước lỗ xốp của vật liệu bằng thiết bị BET-NOVA 3200e (Quantachrome Instrument, Mỹ) dựa trên đường hấp phụ BET trong khí  $\text{N}_2$  ở 77 K.

### 2.4.8 *Quang phổ UV-Vis*

Hàm lượng màu nhuộm CV trong dung dịch được tiến hành đo trên thiết bị phân tích Cary 50 (Varian - Úc), ở bước sóng hấp thụ  $\lambda = 592$  nm.

### 2.4.9 *Xác định pH ở vị trí đẳng điện tích*

$\text{pH}_{\text{zpc}}$  được xác định ở vị trí vật liệu không mang điện tích vì các vị trí tâm hoạt tính của các nhóm chức trong sản phẩm bị ảnh hưởng rất lớn từ giá trị pH của phản ứng. Khi  $\text{pH}_{\text{dung dịch hấp phụ}} > \text{pH}_{\text{zpc}}$ , các tâm hoạt tính trên bề mặt của vật liệu tích điện âm sẽ làm cho quá trình hấp phụ CV tăng lên. Khi  $\text{pH}_{\text{dung dịch phản ứng}} < \text{pH}_{\text{zpc}}$ , các tâm hoạt tính trên bề mặt mang điện tích dương do xuất hiện lực đẩy giữa vật liệu với cation màu nhuộm. Hơn thế nữa, ở pH nồng độ thấp có sự cạnh tranh giữa màu nhuộm tích điện dương và các ion  $\text{H}^+$  trên bề mặt vật liệu và làm giảm hiệu suất hấp phụ.

Để xác định giá trị  $\text{pH}_{\text{zpc}}$ , Cân chính xác một lượng 0,1 g tác chất đưa vào các bình thí nghiệm chứa sẵn 50 ml dung dịch NaCl 0,1 M và điều chỉnh được các pH ban đầu ( $\text{pH}_i$ ) bằng NaOH 0,1 M, HCl 0,1 M để pH đạt giá trị từ 3 đến 12. Tiến hành lắc mẫu ở tốc độ không đổi 150 rpm, 24 giờ, ở nhiệt độ phòng. Sau quá trình hấp phụ,

sản phẩm được tiến hành lọc và đo pH của dung dịch ( $\text{pH}_f$ ). Vẽ đường biểu diễn của giá trị  $\text{pH}_i$  ban đầu và  $\Delta\text{pH}$  ( $\Delta\text{pH} = \text{pH}_i - \text{pH}_f$ ). Điểm đẳng tích điện được xác định tại điểm giao nhau của  $\text{pH}_i$  trên trục tung và  $\Delta\text{pH}$  trên trục hoành của đồ thị.

### CHƯƠNG 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

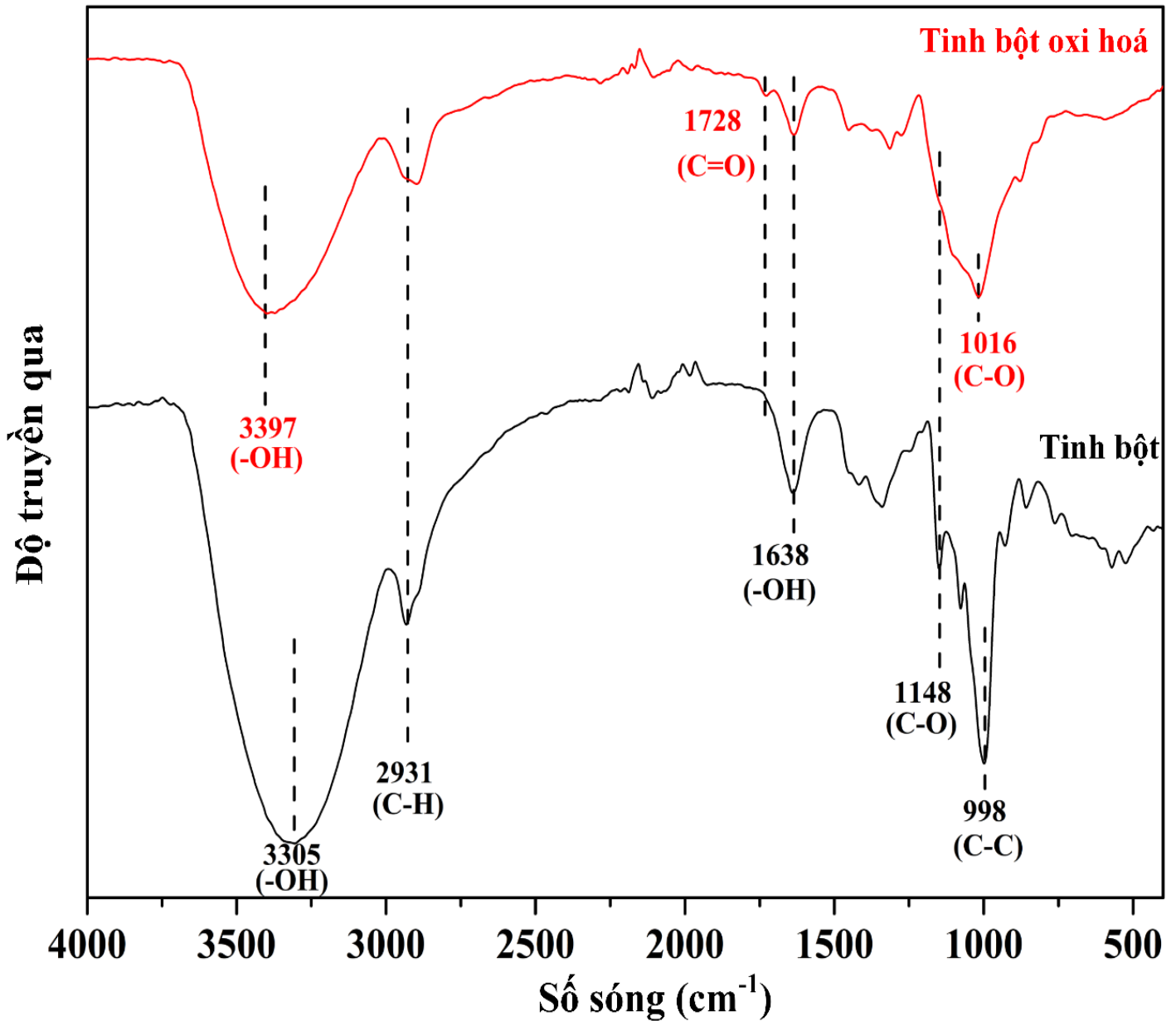
#### 3.1 Tinh bột oxi hóa

##### 3.1.1 Phổ hồng ngoại

Phản ứng oxi hóa tinh bột được trình bày trong **Hình 2.1**, natri periodat đóng vai trò tác nhân oxi hóa thực hiện quá trình oxi hóa chuyển đổi các nhóm chức -OH thành các nhóm chức C=O trong cấu trúc tinh bột trong **Hình 3.1** và **Bảng 3.1**. Các đỉnh đặc trưng ở vị trí  $3305\text{ cm}^{-1}$  và  $3397\text{ cm}^{-1}$  tương ứng dao động kéo giãn của nhóm chức -OH của tinh bột và tinh bột oxi hóa [84]. Đỉnh đặc trưng ở vị trí  $2931\text{ cm}^{-1}$  ứng với dao động của nhóm chức C-H, tại vị trí  $1638\text{ cm}^{-1}$  tương ứng với nhóm -OH trong phân tử nước bị hấp phụ trên tinh bột [81,85]. Ở vị trí  $1148\text{ cm}^{-1}$  xảy ra dao động kéo giãn của liên kết C-O, vị trí  $998\text{ cm}^{-1}$  tương ứng với dao động nhóm chức C-C của phân tử tinh bột [86]. Khi so sánh cấu trúc tinh bột ban đầu, tinh bột oxi hóa tổng hợp trên phổ hồng ngoại cho thấy rằng tinh bột oxi hóa có đỉnh hấp thụ ở vị trí  $1728\text{ cm}^{-1}$  đặc trưng nhóm chức carbonyl trong cấu trúc [87].

*Bảng 3.1.* Các số sóng, đặc trưng dao động, nhóm chức của tinh bột và tinh bột oxi hóa.

Số sóng ( $\text{cm}^{-1}$ )	Các dao động, liên kết đặc trưng	Nhóm chức
3305, 3397	Kéo giãn của tinh bột, tinh bột oxi hóa	-OH
2931	Kéo bất đối xứng (tinh bột)	C-H
1728	Kéo giãn (tinh bột oxi hóa)	C=O
1638	Kéo giãn (nước)	O-H
1148	Kéo giãn (tinh bột)	C-O
1016	Kéo giãn (tinh bột oxi hóa)	C-O
998	Kéo bất đối xứng (tinh bột)	C-C



Hình 3.1. Phổ hồng ngoại của tinh bột và tinh bột oxi hóa.

Phản ứng oxi hóa tinh bột sử dụng tác chất natri periodat đã làm thay đổi các liên kết C-OH ở vị trí C<sub>2</sub> và C<sub>3</sub> của các phân tử tinh bột tạo thành các nhóm chức carbonyl đặc trưng của tinh bột oxi hóa. Phổ hồng ngoại của tinh bột oxi hóa có sự dịch chuyển đến vị trí 1016 cm<sup>-1</sup> và có đỉnh hấp thụ không nhọn. Bên cạnh đó, tinh bột oxi hóa có vị trí đặc trưng 1728 cm<sup>-1</sup> so với tinh bột trước khi tiến hành thực hiện phản ứng oxi hóa [88].

Như vậy, ion IO<sub>4</sub><sup>-</sup> của natri periodate đã phản ứng mạnh với nhóm -OH trên phân tử tinh bột và chuyển hóa thành các nhóm carbonyl tạo thành các phân tử tinh bột oxi hóa kích thước nhỏ giúp có quá trình biến tính tiếp theo để tạo thành vật liệu rất

thuận lợi do các phân tử dễ dàng đan xen vào cấu trúc. Kết quả này phổ hồng ngoại tinh bột oxi hóa phù hợp với tác giả Ziegler-Borowska [89].

Hiệu suất của quá trình biến tính tinh bột thành tinh bột oxi hóa này được tính toán theo công thức sau [82]:

$$\text{CHO (\%)} = 0,118 \times 0,028 \times (V_{\text{kiểm soát}} - V_{\text{mẫu}}) \times 100\%$$

$V_{\text{kiểm soát}}$ : thể tích HCl sử dụng đối với mẫu trắng (nước cất).

$V_{\text{mẫu}}$ : thể tích HCl sử dụng đối với mẫu thử.

Kết quả của quá trình chuẩn độ sau 2 lần phân tích mẫu

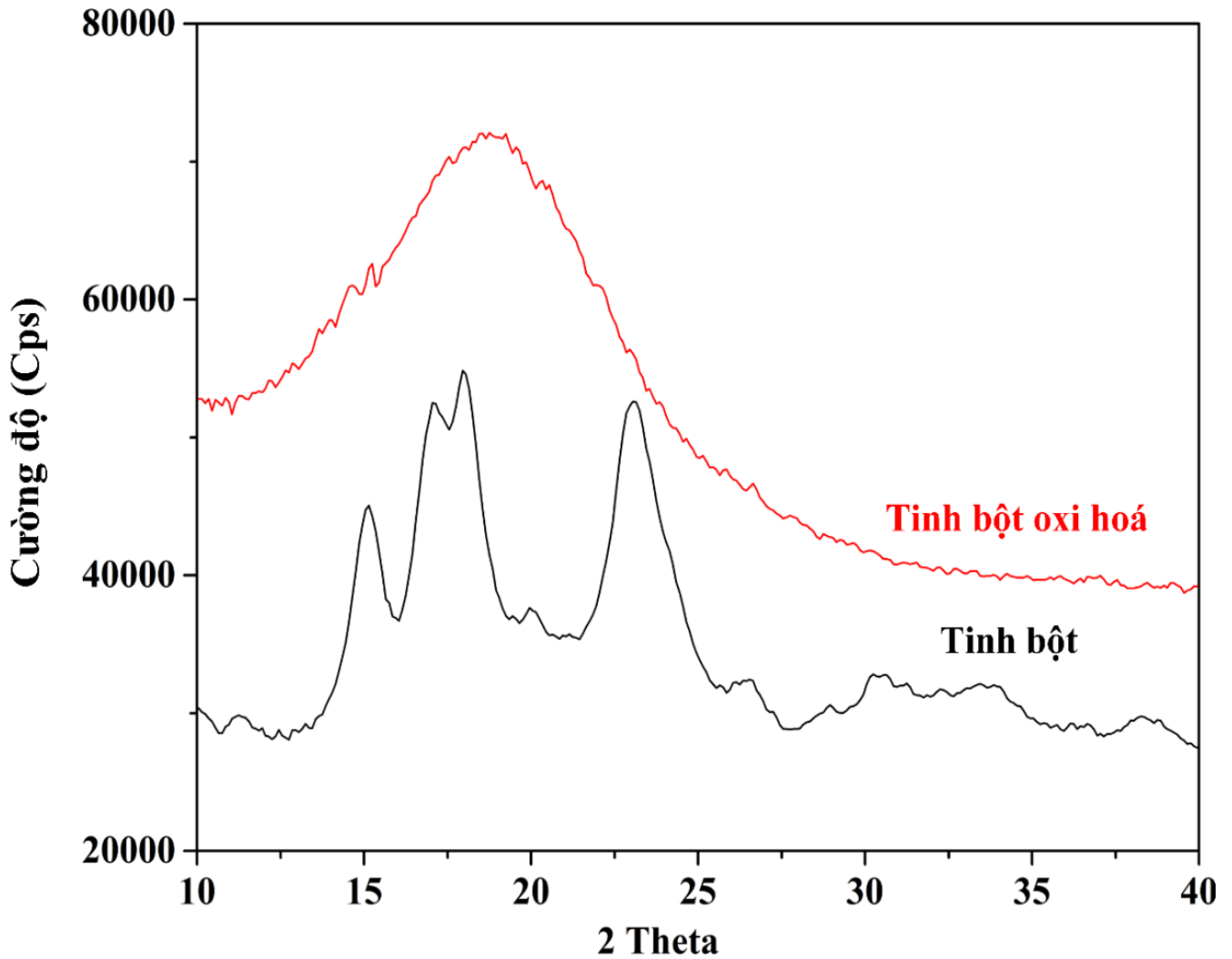
Kết quả phân tích	$V_{\text{kiểm soát}}$ (ml)	$V_{\text{mẫu}}$ (ml)	Hiệu suất của quá trình oxi hóa (%)	Hiệu suất trung bình sau 2 lần (%)
Lần 1	150,2	8,3	46,9	47,5
Lần 2	157,4	11,7	48,1	

### 3.1.2 Nhiễu xạ tia X

Quá trình oxi hóa tinh bột các nhóm chức hydroxyl của tinh bột bị oxi hóa chuyển thành nhóm các nhóm chức aldehyde và quá trình oxi hóa sẽ làm thay đổi cấu trúc liên kết của tinh bột. Phổ nhiễu xạ tia X của tinh bột có các đỉnh nhiễu xạ chính nằm ở các vị trí như: 14,9 °, 16,9 °, 21,9 °, 24,1 °. Trong khi đó, các vị trí nhiễu xạ của tinh bột đã không xuất hiện này vì vậy tinh bột bị oxi hóa bởi tác chất natri periodat [89]. **Hình 3.2** cho thấy rằng, tinh bột có sự sắp xếp trật tự trong mạng tinh thể so với tinh bột oxi hóa do tác nhân natri periodat đã làm phá vỡ các cấu trúc tinh thể đặc trưng của các phân tử tinh bột ban đầu.

Kết quả nhiễu xạ của tinh bột oxi hóa không xuất hiện các đỉnh nhiễu xạ ở vị trí góc 2 theta nằm trong khoảng 12 ° đến 25 ° so với tinh bột. Cấu trúc của tinh bột oxi hóa tạo thành nhiều các phân tử nhỏ, có sự liên kết không trật tự trong cấu trúc, và không tạo thành các mặt mạng trong cấu trúc ô mặt cơ sở. Do đó, nhiễu xạ XRD của tinh bột oxi hóa không hình thành các đỉnh giống so với cấu trúc tinh bột ban đầu.



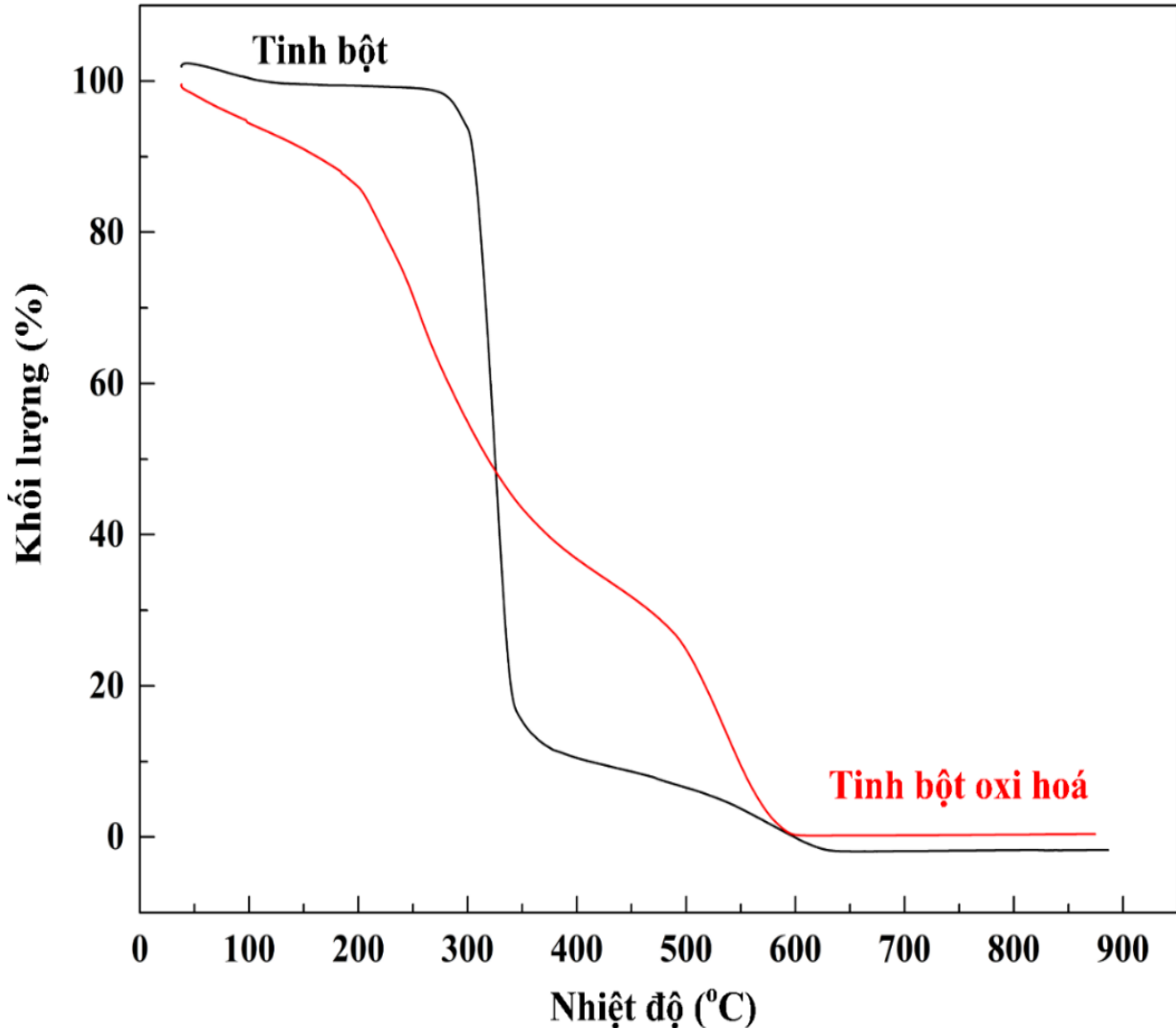


Hình 3.2. Nhiễu xạ XRD của tinh bột và tinh bột oxi hóa.

### 3.1.3 Nhiệt trọng lượng

Tinh bột bắt đầu bị phân hủy ở nhiệt độ 350 °C với phần trăm khối lượng giảm rất nhanh 80 %, khi tăng nhiệt đến 600 °C thì phần trăm khối lượng giảm chậm với 15 %, và phân hủy hoàn toàn khi nhiệt độ trên 600 °C (Hình 3.3). Đối với tinh bột oxi hóa, nhiệt độ của quá trình phân hủy bắt đầu ở nhiệt độ 210 °C và sự phân hủy nhiệt xảy ra chậm đến nhiệt độ 500 °C với khối lượng giảm đi khoảng 50 % và khi nhiệt độ đạt đến 600 °C thì khối lượng mất 25 % và khi nhiệt độ trên 800 °C xảy ra phản ứng phân hủy nhiệt hoàn toàn. Tinh bột có vùng cấu trúc tinh thể nên khoảng nhiệt độ phân hủy hẹp hơn tinh bột oxi hóa. Tuy nhiên, sau khi thực hiện quá trình oxi hóa và thủy phân bằng acid cho thấy cấu trúc tinh bột bị phá hủy nên nhiệt độ phân hủy của tinh bột oxi hóa thấp hơn tinh bột do quá trình hòa hóa những mạch cấu trúc bên trong và làm giảm phân tử lượng [90,91].

Như vậy, trong khoảng nhiệt < 350 °C thì tinh bột oxi hóa, tinh bột có sự giảm khối lượng rất lớn do xảy quá trình phân hủy các phân tử bên trong cấu trúc và khi nhiệt độ tăng đến 600 °C thì quá trình giảm khối lượng chậm hơn. Khi nhiệt độ tăng trên 600 °C, khối lượng tinh bột giảm dần do các phân tử bị đốt cháy hoàn toàn và khối lượng không thay đổi.



Hình 3.3. Giảm đồ TGA của tinh bột, tinh bột oxi hóa.

### 3.2 Tinh chế MMT từ nguồn bentonite

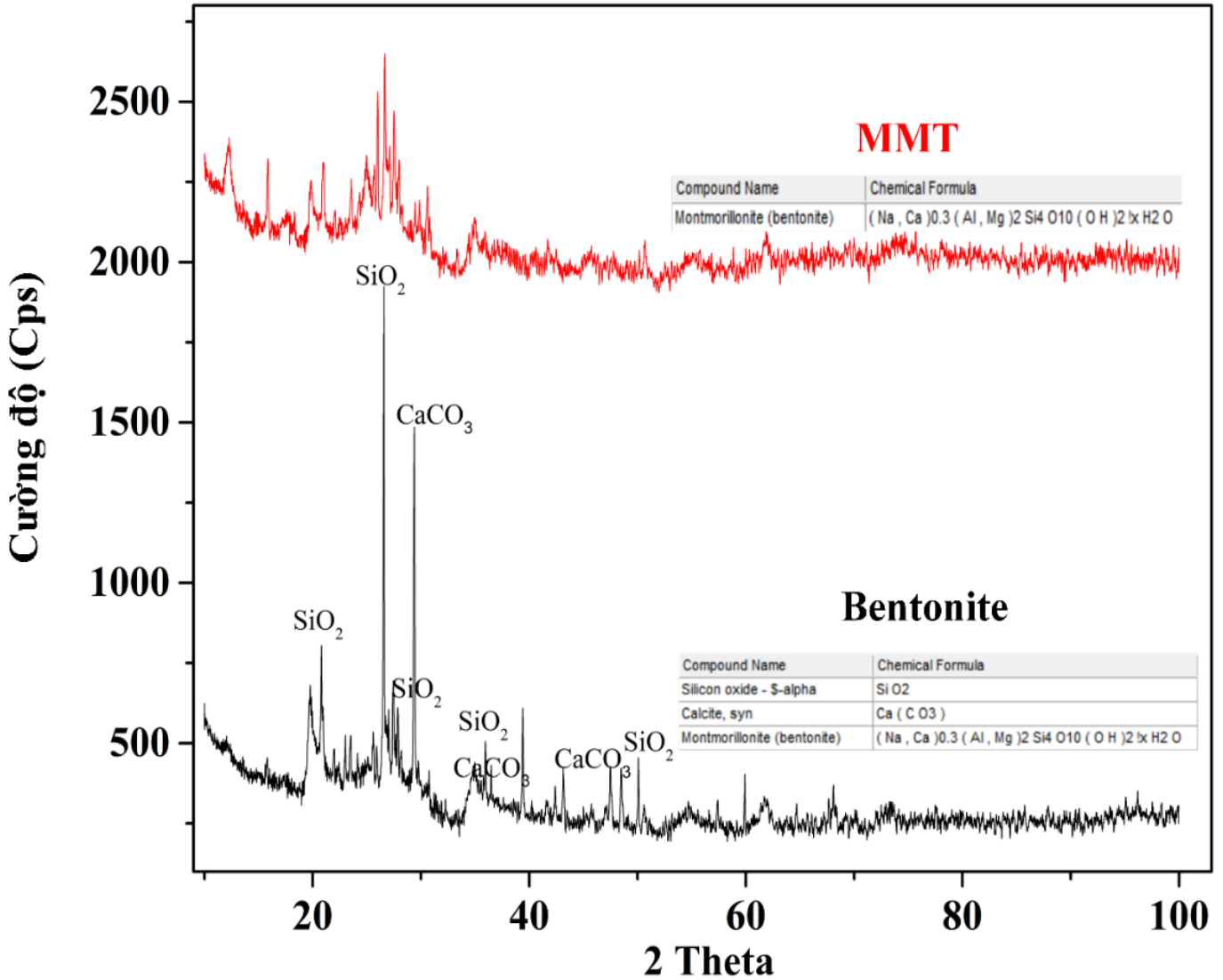
Nguồn bentonite ban đầu thực hiện quá trình tinh chế qua các giai đoạn khác nhau được trình bày ở **Hình 2.2**. Sau đó, sản phẩm MMT tinh chế được tiến hành phân tích thành phần hóa học trong bentonite ban đầu và MMT tinh chế được chỉ ra ở **Bảng 3.2**.

*Bảng 3.2.* Thành phần hóa học của bentonite ban đầu và MMT tinh chế

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

**Bảng 3.2** cho thấy rằng tỉ lệ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> của bentonite có tỷ lệ nằm 1/2 - 1/4 chứng tỏ có hàm lượng cát khá nhỏ. Khi so sánh thành phần hóa học của bentonite nguyên liệu cho thấy rằng hàm lượng của nhôm oxit, silic oxit, sắt oxit luôn cao hơn và có hiện diện titan oxit, magan oxit của bentonite nguyên liệu.

Kết quả phân tích nhiễu xạ tia X của bentonite và MMT tinh chế với góc quét  $2\theta = 10^\circ - 100^\circ$  được chỉ ra **Hình 3.4**. Khi bentonite chưa tiến hành tinh chế thì thành phần hóa học gồm có: SiO<sub>2</sub>, CaCO<sub>3</sub>, và khoáng MMT có công thức là (Na, Ca)<sub>0,3</sub>(Al, Mg)<sub>2</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub>.xH<sub>2</sub>O. Các nguồn đất sét được khai thác từ mỏ nên chứa nhiều cát, đá vôi bên trong và hàm lượng phần trăm về khối lượng của MMT tương đối thấp. Để tăng hàm lượng MMT dùng cho các phản ứng hấp phụ màu nhuộm, các ion kim loại bằng cách loại bỏ các tạp chứa trong bentonite sử dụng phương pháp sa lắng. Kết quả phân tích ở **Bảng 3.2** cho thấy rằng sau khi quá trình tinh chế cho thấy hàm lượng silic oxit giảm rất ít khoảng 1 % do cát tồn tại trong bentonite rất nhỏ. Trong khi đó, canxi oxit giảm nhiều nhất 5 % do đá vôi trong bentonite rất nhiều và đã được loại bỏ hoàn toàn khi so sánh hai nhiễu xạ XRD bằng cách nhận danh qua phần mềm X'Pert HighScore Plus. Kết quả sản phẩm sau khi tinh chế thu được MMT và các thành phần oxit còn sau không thay đổi nhiều so với trước tinh chế.



Hình 3.4. Nhiễu xạ XRD của bentonite và MMT tinh chế.

Tiến hành ước lượng hàm lượng sản phẩm MMT sau quá trình tinh chế bằng cách phân tích quang phổ tán xạ năng lượng để xác định hàm lượng các nguyên tố trong sản phẩm tổng hợp MMT:  $(\text{Na}, \text{Ca})_{0.3}(\text{Al}, \text{Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$  có phân tử lượng là 426,9 (g/mol).

- Hàm lượng Si được tính từ kết quả **Bảng 3.2**: 28,4 % quy từ  $\text{SiO}_2$
- Hàm lượng MMT tính dựa vào Si có hàm lượng gần 100 %

Tóm lại quá trình tinh chế MMT từ nguyên liệu bentonite ban đầu dựa vào phân tích nhiễu xạ tia X, quang phổ tán xạ năng lượng. Kết quả chứng tỏ rằng MMT tổng hợp thành công vì các thành phần tạp  $\text{SiO}_2$  và  $\text{CaCO}_3$  có trong mẫu được xử lý hoàn toàn trong sản phẩm và MMT tinh chế có hàm lượng về khối lượng 100 %.

### 3.3 Vật liệu MMT-tinh bột và MMT-tinh bột oxi hóa

#### 3.3.1 Vật liệu MMT-tinh bột

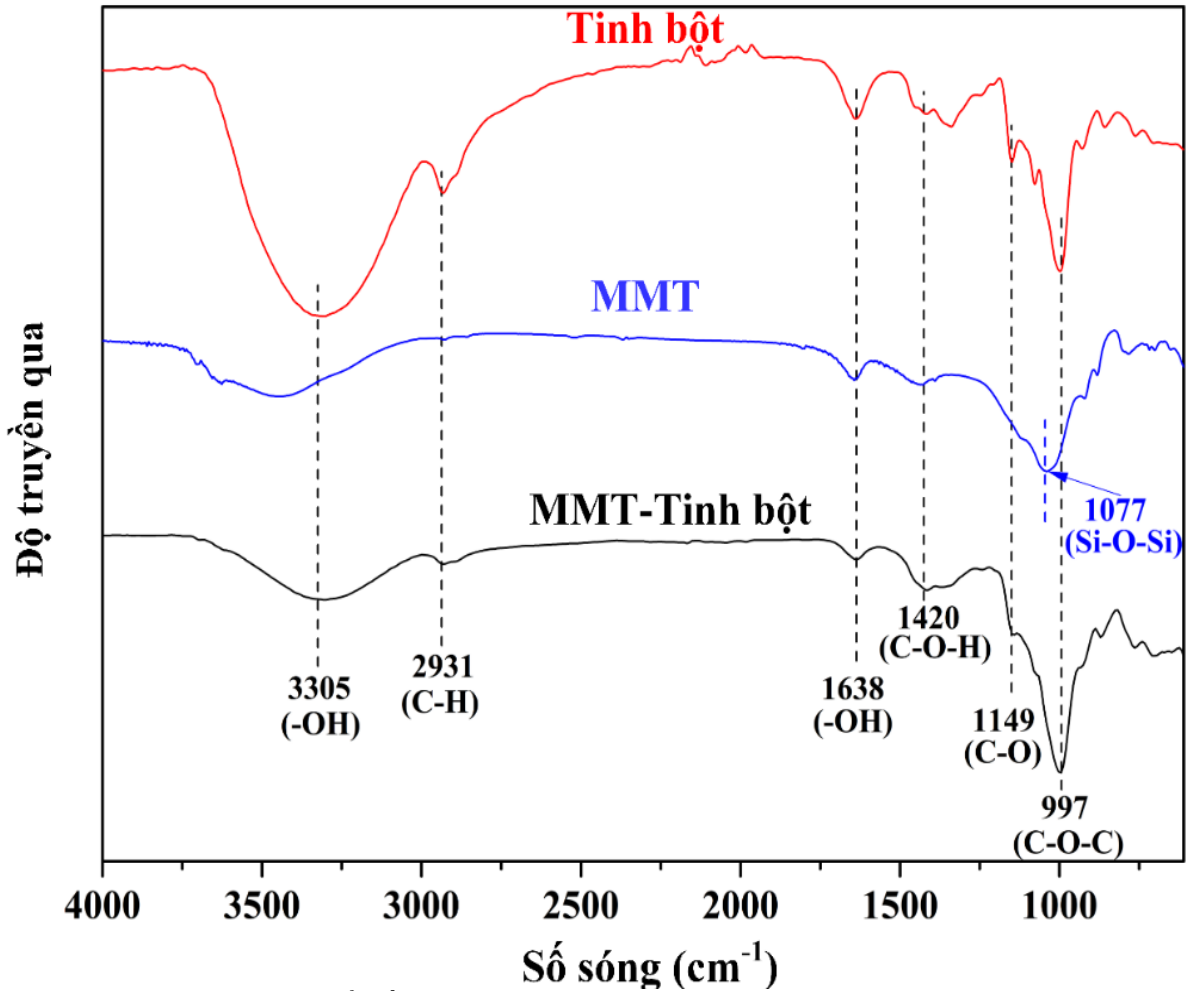
##### 3.3.1.1 Phổ hồng ngoại

Các đỉnh hấp thụ ở các vị trí  $3305\text{ cm}^{-1}$  và  $1638\text{ cm}^{-1}$  đặc trưng nhóm chức -OH và dao động của nước trong cấu trúc tinh bột [92]. Mặt khác, MMT-tinh bột và tinh bột có một đỉnh hấp thụ đặc trưng cho liên kết C-O nằm ở vị trí  $1149\text{ cm}^{-1}$ . Ở vùng  $3500\text{-}3700\text{ cm}^{-1}$ , có một đỉnh hấp thụ mạnh tương ứng dao động của nhóm -OH trong MMT liên kết với các lớp tứ diện, bát diện với các cation  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  có đỉnh hấp thụ nằm ở vị trí  $1077\text{ cm}^{-1}$  tương ứng dao động kéo đối xứng của liên kết Si-O-Si trong cấu trúc của MMT.

Bên cạnh đó, vật liệu biến tính MMT-tinh bột xuất hiện các đỉnh ở vị trí  $1420\text{ cm}^{-1}$  và  $997\text{ cm}^{-1}$  tương ứng với dao động biến dạng liên kết C-O-C và C-O-H trong vật liệu này [60,93]. Vật liệu biến tính MMT-tinh bột tổng hợp có liên kết của nhóm C-H và nhóm C-O có cường độ hấp thụ giảm do các phân tử tinh bột đã đan xen với các lớp khoang của cấu trúc MMT được trình bày ở **Hình 3.5**.

*Bảng 3.3.* Các số sóng, đặc trưng dao động, nhóm chức của MMT, tinh bột, MMT-tinh bột.

Số sóng ( $\text{cm}^{-1}$ )	Cấu trúc đặc trưng	Nhóm chức
3305	Kéo giãn của tinh bột, MMT-tinh bột	-OH
2931	Kéo bất đối xứng (tinh bột)	C-H
1638	Kéo bất đối xứng của $\text{H}_2\text{O}$ (MMT, tinh bột)	O-H
1149	Kéo bất đối xứng của tinh bột	C-O
1420 và 997	Kéo bất đối xứng của MMT-tinh bột	C-O-H, C-O-C
1077	Kéo đối xứng của MMT	Si-O-Si



Hình 3.5. Phổ hồng ngoại của MMT-tinh bột, MMT, và tinh bột.

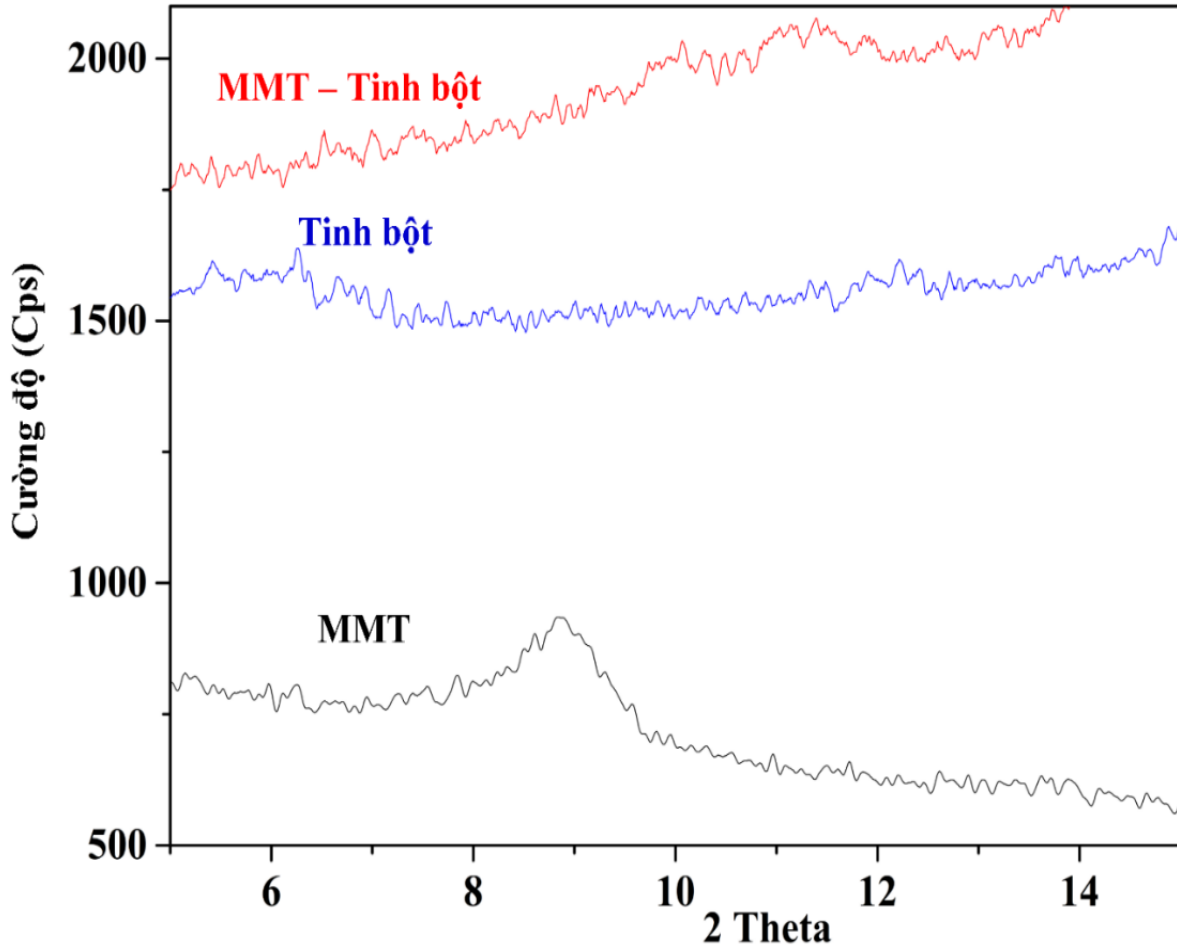
Như vậy, MMT-tinh bột tạo thành từ quá trình biến tính MMT với tinh bột xuất hiện các dao động đặc trưng của nhóm C-H, C-O, C-O-C trong phân tử tinh bột và vùng dao động đặc trưng của nhóm OH hấp thụ rộng hơn nằm ở vị trí 3200-3600  $\text{cm}^{-1}$  của MMT. Mặt khác, vật liệu này có đỉnh hấp thụ ở vị trí 2931  $\text{cm}^{-1}$  với cường độ thấp hơn so với tinh bột do hàm lượng của các phân tử tinh bột giảm bên trong cấu trúc vật liệu.

### 3.3.1.2 Nhiễu xạ tia X

Nhiễu xạ XRD của MMT, tinh bột và MMT-tinh bột được trình bày ở **Hình 3.6** cho thấy MMT trước khi thực hiện quá trình biến tính có đỉnh nhiễu xạ 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. Mặt khác, nhiễu xạ XRD của tinh bột không có đỉnh nhiễu xạ ở vị trí này. Khi thực hiện biến tính MMT với tinh bột, sản

phẩm MMT-tinh bột được tạo thành từ quá trình tổng hợp cho thấy không xuất hiện đỉnh nhiễu xạ trên.

Như vậy, MMT-tinh bột đã tổng hợp có thành phần gồm MMT, tinh bột liên kết với nhau trong cấu trúc vật liệu. Do MMT có đỉnh đặc trưng ở nằm ở vị trí  $2\theta = 9^\circ$  với cường độ hấp thụ lớn, đỉnh nhiễu xạ này không xuất hiện do các phân tử tinh bột đã đan xen vào các khoang sét của các lớp trong cấu trúc của MMT làm thay đổi chiều rộng của khoang và lấp đầy các khoang này với các phân tử tinh bột.



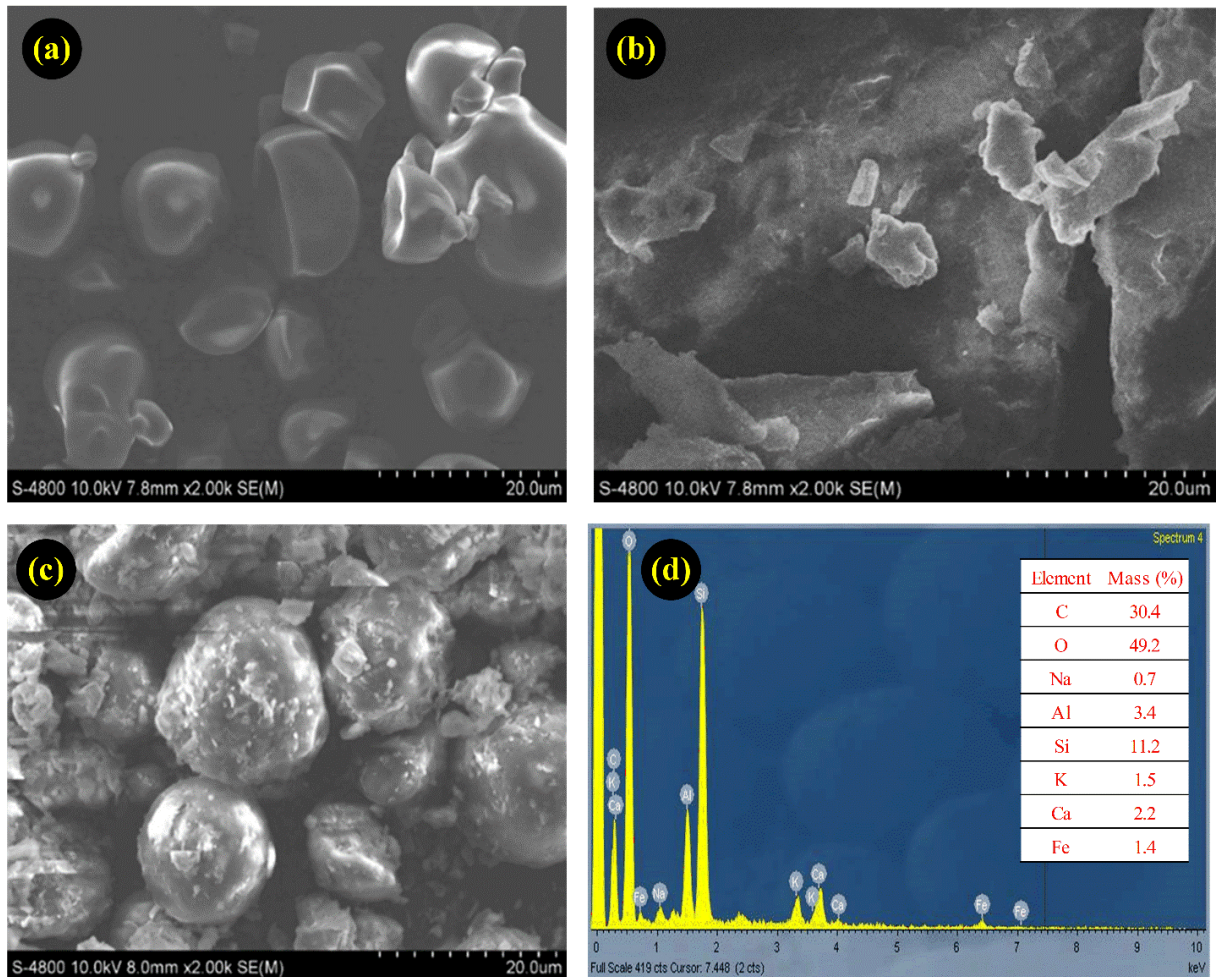
Hình 3.6. Nhiễu xạ XRD của MMT, tinh bột và MMT-tinh bột.

### 3.3.1.3 Ảnh kính hiển vi điện tử, quang phổ tán xạ năng lượng

Hình thái của MMT, MMT-tinh bột, tinh bột được trình bày ở **Hình 3.7**, khi tiến hành phân tích kính hiển vi quét trên cấu trúc MMT thì cấu trúc lớp có dạng phiến mỏng với kích thước nhỏ không đồng đều chồng lên nhau tạo thành nhiều lớp. Trong khi đó, tinh bột chứa các hạt phân bố đồng đều và hình thái rõ ràng. Sau khi tiến hành biến tính tạo thành vật liệu MMT-tinh bột có dạng hình cầu với các hạt đan xen với kích thước khác nhau. Khi phân tích hàm lượng nguyên tố trên bề mặt MMT-



ting bột, kết quả phân tích đã xác định thành phần và hàm lượng các nguyên tố như sau: Si; K; Ca; Fe; C; O; Na; Al tương ứng với phần trăm khối lượng mỗi nguyên tố tương ứng: 30,4 %, 49,2 %, 0,7 %, 3,4 %, 11,2 %, 1,5 %, 2,2 %, và 1,4 %.



Hình 3.7. Ảnh SEM của tinh bột (a), MMT (b), MMT-tinh bột (c), thành phần nguyên tố của MMT-tinh bột (d).

Như vậy, MMT có cấu trúc lớp 1:1 chứa các tâm hoạt tính trên bề mặt vật liệu với các liên kết ion tứ diện hay bát diện trong cấu trúc, các ion này sẽ hấp phụ với các màu nhuộm và các ion kim loại trong dung dịch. Để cải thiện khả năng hấp phụ, MMT được biến tính với tinh bột để tạo thành vật liệu MMT-tinh bột có chứa nhiều nhóm chức -OH, tăng các khoảng rộng giữa các khoang sét bên trong cấu trúc, tăng khả năng hấp phụ các màu nhuộm và các ion kim loại. Kết quả phân tích thành phần nguyên tố của vật liệu MMT-tinh bột cho thấy 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. Điều này chứng tỏ đã tổng hợp thành công vật liệu MMT-tinh bột hay còn gọi vật liệu composite.



### 3.3.1.4 Nhiệt trọng lượng, diện tích bề mặt của vật liệu

Giản đồ TGA của tinh bột, MMT và MMT biến tính tinh bột được trình bày ở **(Hình 3.8)**. Kết quả phân tích cho thấy rằng quá trình thay đổi nhiệt được thể hiện qua ba giai đoạn như sau:

Giai đoạn 1: xảy ra quá trình loại bỏ nước ở nhiệt độ thấp nhỏ hơn 250 °C.

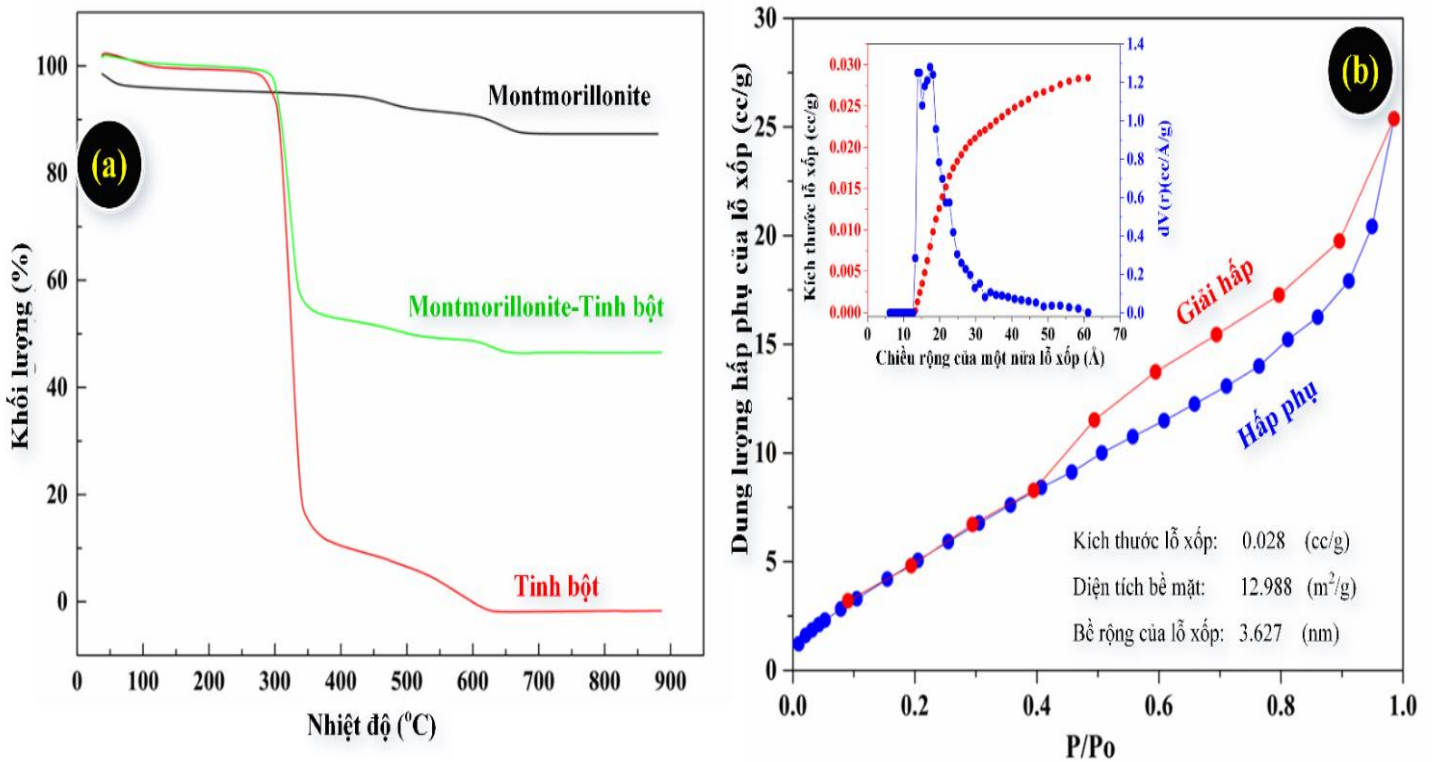
Giai đoạn 2: khối lượng của tinh bột và MMT-tinh bột giảm rất nhanh lần lượt là 82,2 % và 44,7 % trong khoảng nhiệt độ từ 250 °C đến 350 °C. Mặt khác, khối lượng mất của MMT giảm rất ít khoảng 3 % trong khoảng nhiệt độ này.

Giai đoạn 3: quá trình giảm khối lượng khoảng 5% trong khoảng nhiệt độ từ 350 °C đến 650 °C và phân hủy cấu trúc tinh bột, và MMT-tinh bột. Sau nhiệt độ trên 650 °C, khối lượng không đổi do các cấu trúc bị phân hủy hoàn toàn trong MMT-tinh bột.

Như vậy, MMT có thay đổi khoảng 10 % về khối lượng khi tăng nhiệt độ từ 38 °C đến 900 °C vì cấu trúc khoáng MMT có liên kết chặt chẽ bởi các lớp tứ diện, bát diện tạo thành các lớp khoáng sét bền, có độ trật tự cao nên MMT có độ bền nhiệt cao vì thế sự thay đổi của khối lượng này rất nhỏ. Trái lại, tinh bột là một mạch polysacarit carbohydrate nên khi tăng nhiệt lên cao thì xảy quá trình phân hủy rất nhanh cấu trúc vì các phân tử hữu cơ có độ bền và các liên kết trong cấu trúc rất kém. Khi chế tạo vật liệu MMT-tinh bột bằng phương pháp khuấy trộn sẽ tạo liên kết giữa tinh bột với MMT trong cấu trúc hình thành vật liệu mới dựa trên khung của khoáng MMT và tính chất của tinh bột. Nhiễu xạ XRD của MMT-tinh bột cho thấy vật liệu bền nhiệt nằm trong 400 °C - 900 °C và khối lượng của vật liệu giảm rất chậm trong khoảng nhiệt độ này.

Phương pháp BET được sử dụng để xác diện tích bề mặt riêng và các tính chất khác của vật liệu. Phương pháp này phụ thuộc vào khoảng liên kết giữa các lớp khoáng sét và sự sắp xếp các lớp với nhau trong cấu trúc. Đường cong của quá trình hấp phụ và giải hấp N<sub>2</sub> được thực hiện ở nhiệt độ -196 °C. Quan sát giản đồ (b) có 2 đường khác nhau: đường cong ở dưới là đường hấp phụ N<sub>2</sub> và đường cong ở trên là đường giải hấp của N<sub>2</sub>. Kết quả phân tích về diện tích bề mặt 12,9 (m<sup>2</sup>/g), thể tích lỗ 0,028 (cc/g), bề rộng của lỗ 3,6 (nm) của vật liệu MMT-tinh bột chứng tỏ khả năng

hấp phụ của vật liệu này bằng cách trao đổi ion chứa các ion  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  bên trong cấu trúc với các ion kim loại trong dung dịch [94].



Hình 3.8. Giảm đồ TGA của MMT, MMT-tinh bột, tinh bột (a) và giảm đồ của quá trình giải hấp và hấp phụ của MMT-tinh bột (b).

Tóm lại, vật liệu MMT-tinh bột được tạo thành từ quá trình biến tính MMT với tinh bột và kết quả của các phương pháp phân tích kính hiển vi điện tử quét, quang phổ hồng ngoại, phân tích diện tích bề mặt, nhiễu xạ tia X, quang phổ tán xạ năng lượng đã khẳng định rằng:

- Đã tổng hợp thành công vật liệu MMT-tinh bột có chứa các hạt dạng hình cầu và các hạt này đan xen với nhau trong vật liệu này.
- Vật liệu MMT-tinh bột có độ bền nhiệt rất cao khi nhiệt độ nằm trong khoảng từ 400 °C - 900 °C.
- Vật liệu MMT-tinh bột có diện tích bề mặt hấp phụ là 12,9 (m<sup>2</sup>/g), kích thước lỗ 0,028 (cc/g), bề rộng 3,6 nm.

### 3.3.2 Vật liệu MMT-tinh bột oxi hóa

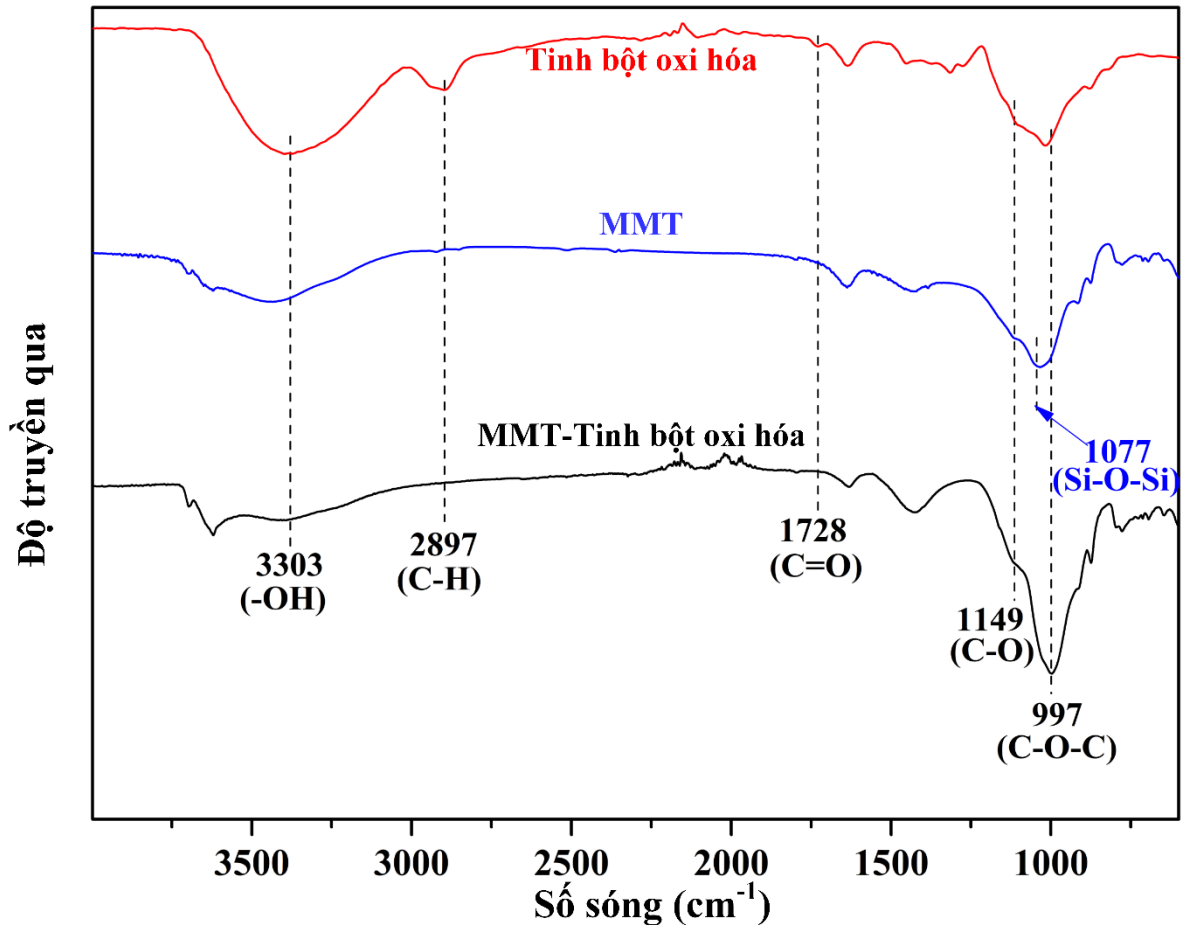
#### 3.3.2.1 Phổ hồng ngoại

Kết quả phân tích được trình bày ở **Hình 3.9** và **Bảng 3.4** cho thấy MMT có đỉnh hấp thụ rộng ở vị trí  $3600\text{ cm}^{-1}$  đặc trưng cho dao động kéo giãn của nhóm chức -OH và một đỉnh hấp thụ nằm ở vị trí  $1077\text{ cm}^{-1}$  đặc trưng cho dao động biến dạng nhóm chức Si-O-Si. Mặt khác, tinh bột oxi hóa có đỉnh  $1728\text{ cm}^{-1}$  đặc trưng cho nhóm chức carbonyl và đỉnh nằm ở vị trí  $2897\text{ cm}^{-1}$  đặc trưng dao động kéo bất đối xứng của nhóm C-H trong phân tử. Khi tiến hành biến tính MMT với tinh bột oxi hóa tạo thành vật liệu MMT-tinh bột oxi hóa có các đỉnh nằm ở các vị trí  $1149\text{ cm}^{-1}$ ,  $997\text{ cm}^{-1}$  tương ứng với dao động kéo giãn và dao động kéo bất đối xứng với các liên kết C-O-H, C-O-C trong tinh bột oxi hóa.

Như vậy, kết quả phổ hồng ngoại của vật liệu MMT-tinh bột oxi hóa đã tổng hợp cho thấy rằng các phân tử tinh bột oxi hóa đã đan xen vào trong với các khoang sét cấu trúc lớp tứ diện, bát diện của MMT.

*Bảng 3.4.* Các số sóng, đặc trưng dao động, nhóm chức của tinh bột oxi hóa, MMT-tinh bột oxi hóa.

Số sóng ( $\text{cm}^{-1}$ )	Các dao động, liên kết đặt trung	Nhóm chức
3600, 3303	Kéo giãn của MMT, tinh bột oxi hóa, MMT-tinh bột oxi hóa	-OH
2897	Kéo bất đối xứng (tinh bột oxi hóa)	C-H
1728	Kéo giãn (tinh bột oxi hóa)	C=O
1149	Kéo giãn (MMT-tinh bột oxi hóa)	C-O
1077	Kéo giãn của MMT	Si-O-Si
997	Kéo bất đối xứng	C-O-C

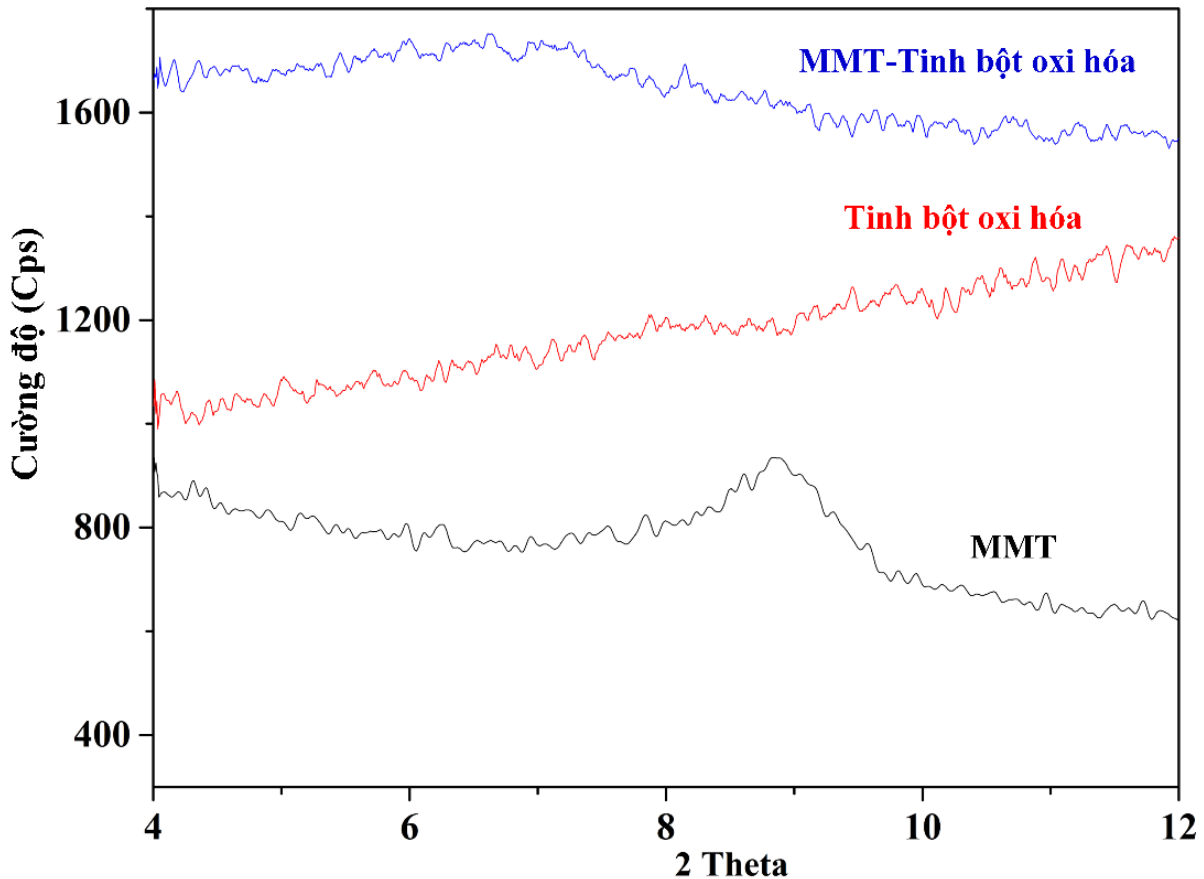


Hình 3.9. Phổ hồng ngoại của MMT, tinh bột, MMT-tinh bột oxi hóa.

### 3.3.2.2 Nhiễu xạ tia X

Nhiễu xạ XRD của các mẫu MMT, MMT-tinh bột oxi hóa, tinh bột oxi hóa được trình bày ở **Hình 3.10** cho thấy MMT có đỉnh nhiễu xạ nằm ở vị trí  $2\theta = 9^\circ$  tương ứng với lớp mặt mạng  $d_{001}$  của cấu trúc đặc trưng khoáng của MMT. Trong khi đó, nhiễu xạ XRD của tinh bột oxi hóa, MMT-tinh bột oxi hóa không có đỉnh nhiễu xạ nằm ở vị trí nằm trong khoảng này.

Kết quả phân tích nhiễu xạ tia X cho thấy rằng MMT tạo thành đỉnh nhiễu xạ đặc trưng do sự liên kết giữa các lớp tứ diện với các lớp bát diện và cấu trúc tinh thể có sự sắp xếp trật tự với nhau trong cấu trúc MMT. Trong khi đó, tinh bột oxi hóa được tạo thành từ quá trình oxi hóa sử dụng tác nhân  $\text{NaIO}_4$ , cấu trúc tinh bột oxi hóa không cấu trúc trật tự nên nhiễu xạ tia X không xuất hiện các đỉnh hấp thụ. Ngoài ra, MMT-tinh bột oxi hóa được tổng hợp bằng phương pháp khuấy trộn đã làm cho vật liệu tạo thành không có cấu trúc tinh thể do có sự không sắp xếp trật tự của các phân tử tinh bột oxi hóa với cấu trúc của MMT.



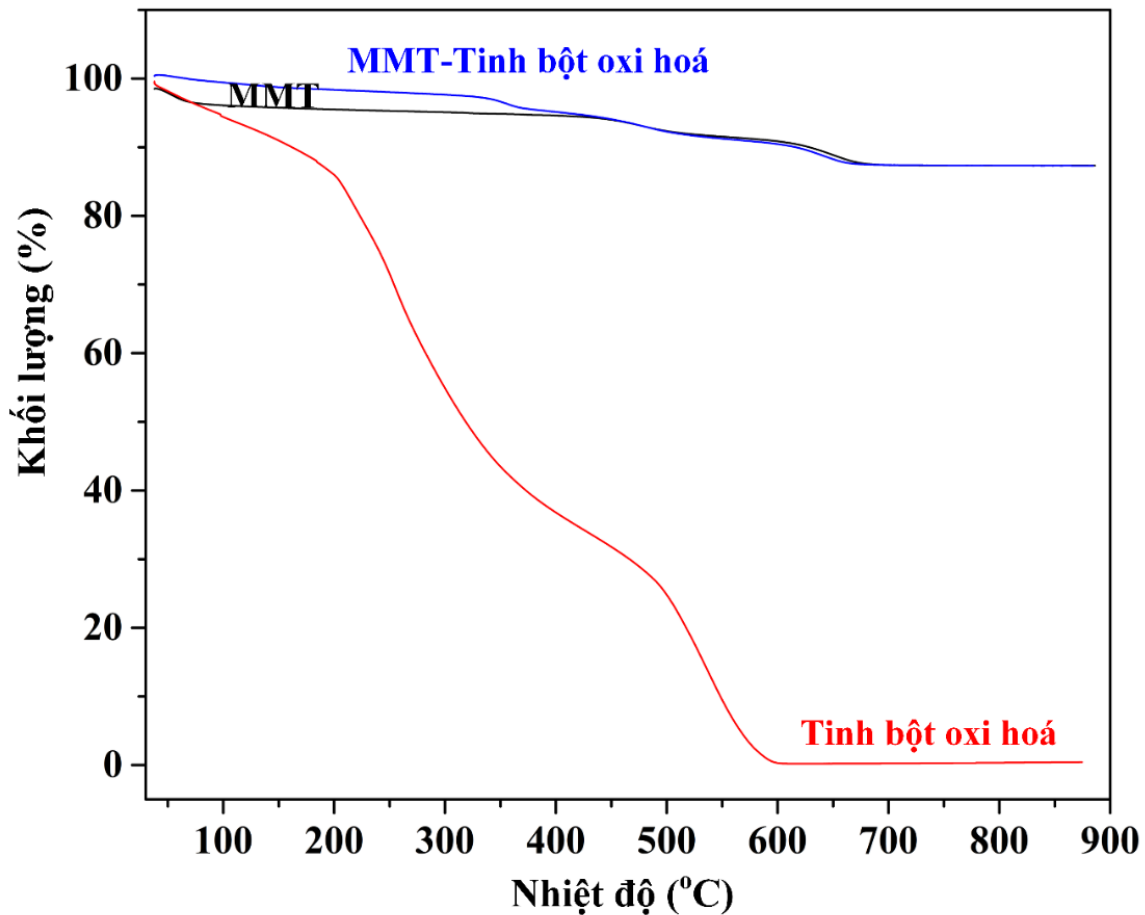
Hình 3.10. Nhiễu xạ XRD của MMT, tinh bột oxi hóa, MMT-tinh bột oxi hóa.

### 3.3.2.3 Nhiệt trọng lượng

Kết quả phân tích nhiệt trọng lượng của MMT, tinh bột oxi hóa, MMT-tinh bột oxi hóa được trình bày ở **Hình 3.11**. Tinh bột oxi hóa bắt đầu mất nước trong phân tử ở nhiệt độ khoảng 250 °C. Khi tăng nhiệt độ đến 500 °C thì tinh bột còn lại 25 % khối lượng và cấu trúc bị phá hủy hoàn toàn khi tăng nhiệt trên 800 °C. Đối với MMT và MMT-tinh bột oxi hóa, khi nhiệt độ tăng 450 °C thì quá trình phân hủy MMT-tinh bột oxi hóa xảy ra rất chậm với khối lượng mất khoảng 5 % so với khối lượng mất khoảng 3 % đối MMT. Sự phân hủy nhiệt xảy ra chậm đến nhiệt độ 600 °C, khối lượng vật liệu giảm khoảng 8% với MMT-tinh bột oxi hóa và khi nhiệt độ đạt đến 650 °C đến 800 °C xảy ra phản ứng phân hủy nhiệt không làm giảm phần trăm khối lượng mẫu vì cấu trúc của MMT và MMT-tinh bột oxi hóa.

Kết quả phân tích cho thấy tinh bột oxi hóa được tổng hợp có độ bền nhiệt thấp và % khối lượng giảm rất nhanh trong khoảng 200 °C – 600 °C vì cấu tinh bột oxi hóa là mạch polysacarit nên có nhiệt độ phân hủy thấp. Trong khi đó, MMT có cấu

trúc rất bền vững được hình thành từ các lớp tứ diện, bát diện liên kết với nhau hình thành các lớp khoáng sét có liên kết chặt chẽ. Do đó, MMT có độ bền nhiệt cao và % khối lượng giảm khoảng 10 % khi nhiệt tăng từ 38 °C – 900 °C. Kết quả vật liệu MMT-tinh bột oxi hóa dựa trên cấu trúc MMT và tinh bột oxi hóa nên có độ bền nhiệt cao do MMT có khung mạng tinh thể rất trật tự làm cho quá trình giảm khối lượng rất thấp.



Hình 3.11. Giảm đồ TGA của MMT, Tinh bột oxi hóa, MMT-tinh bột oxi hóa.

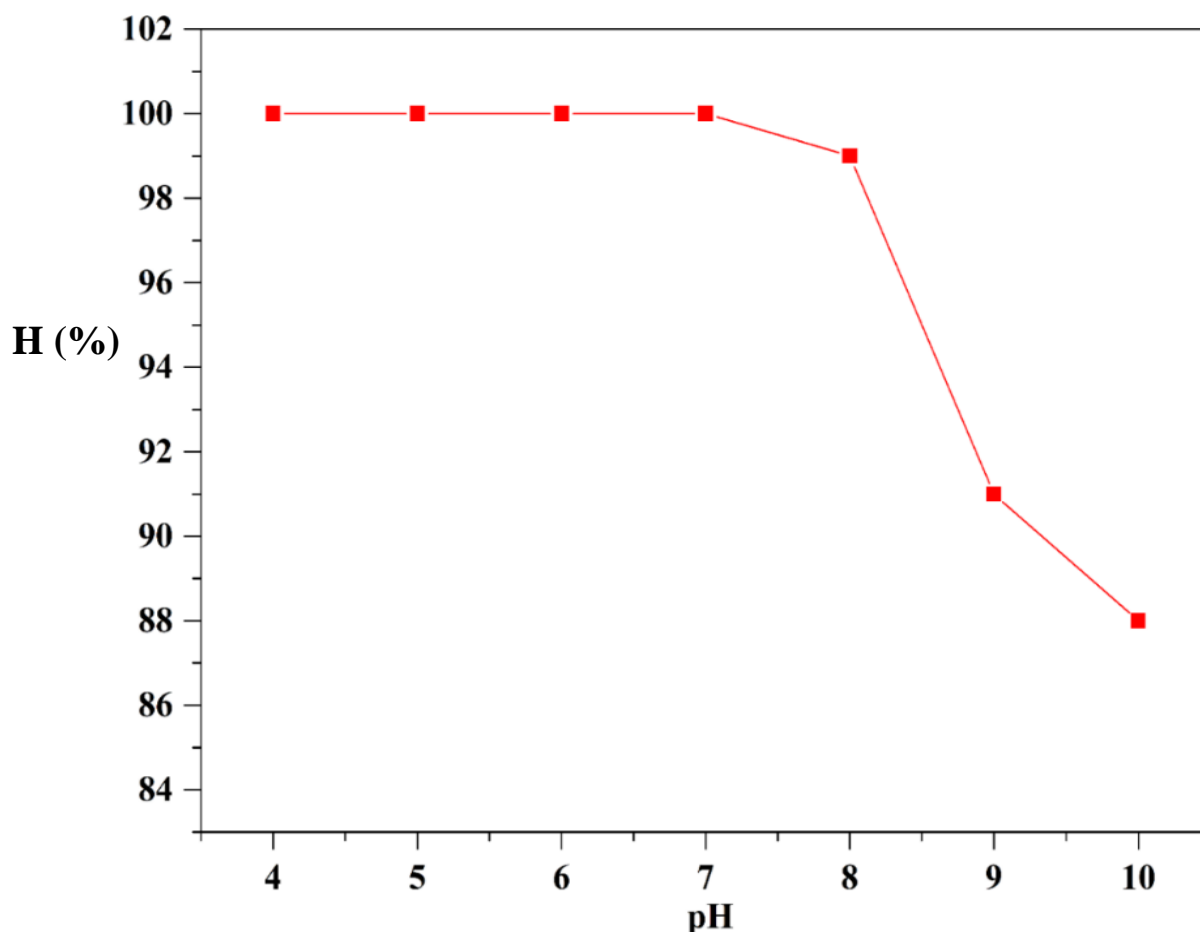
### 3.4 Nghiên cứu sự hấp phụ màu Crystal Violet

#### 3.4.1 Ảnh hưởng của pH

pH là một yếu tố rất quan trọng ảnh hưởng mức độ ion hóa và tác động đến sự tích điện trên bề mặt vật liệu. Hiệu suất quá trình loại bỏ màu CV trên MMT-tinh bột đạt gần 100% nằm ở pH từ 4 - 7. Khi giá trị pH > 7, cấu trúc trên bề mặt của vật liệu tích điện âm ảnh hưởng đến quá trình loại bỏ màu CV và gây sự tương tác mạnh với dung dịch màu CV dẫn đến làm giảm quá trình loại bỏ CV trong hệ phản ứng. Do đó,

điều kiện hấp phụ tối ưu cho các phản ứng trong khoảng pH nằm ở 4 - 7 và giá trị pH 7 được tiến hành cho toàn bộ các thực nghiệm kế tiếp trong **Hình 3.12**.

Kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của pH lên quá trình hấp phụ CV trên MMT-tinh bột cho thấy phản ứng hấp phụ màu CV lên các nhóm -OH trên bề mặt của vật liệu và phản ứng trao đổi các ion bên trong cấu trúc tứ diện, bát diện của MMT và làm tăng khả năng hấp phụ pH của dung dịch đạt giá trị 4 - 7. Khi  $pH > 7$ , các tâm hoạt tính phản ứng trên bề mặt vật liệu này bị bão hòa và làm quá trình hấp phụ màu CV giảm dần trong dung dịch.



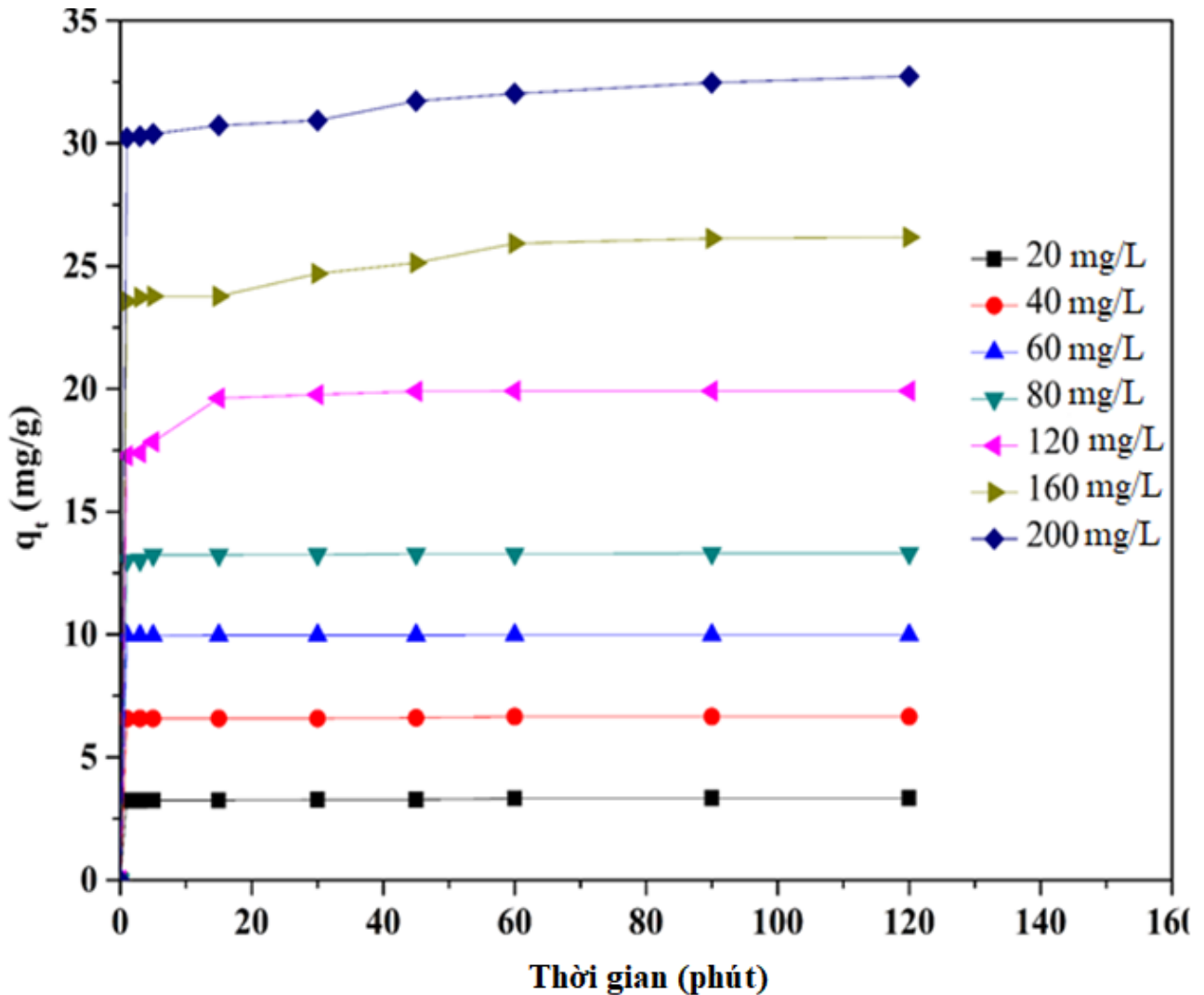
*Hình 3.12.* Ảnh hưởng pH đến hiệu suất của quá trình màu CV.

#### **3.4.2 Ảnh hưởng của nồng độ và thời gian**

Kết quả phân tích ảnh hưởng của dung lượng, hiệu suất hấp phụ của màu CV trên vật liệu MMT-tinh bột được trình bày ở **Hình 3.13**. Vật liệu MMT-tinh bột được tiến hành hấp phụ màu CV trong khoảng thời gian từ 1 - 120 phút và khả năng hấp phụ màu được đánh giá bằng hai thông số: hiệu suất, dung lượng hấp phụ. Hiệu suất của quá trình xử lý màu CV tăng trong 1 - 30 phút đầu và hiệu suất hấp phụ không

thay đổi trong 45 - 120 phút sau ( $H = 96 - 97 \%$ ). Mặt khác, khi nồng độ màu CV tăng từ 20 - 200 mg/L thì dung lượng hấp phụ đạt giá trị ( $q = 9,7 - 98,2$  (mg/g)) trong **Phụ lục 6**.

Như vậy, quá trình hấp phụ màu CV đạt trạng thái cân bằng với thời gian 60 phút và 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.



Hình 3.13. Ảnh hưởng của nồng độ và thời gian đến dung lượng hấp phụ CV trên MMT-tinh bột.



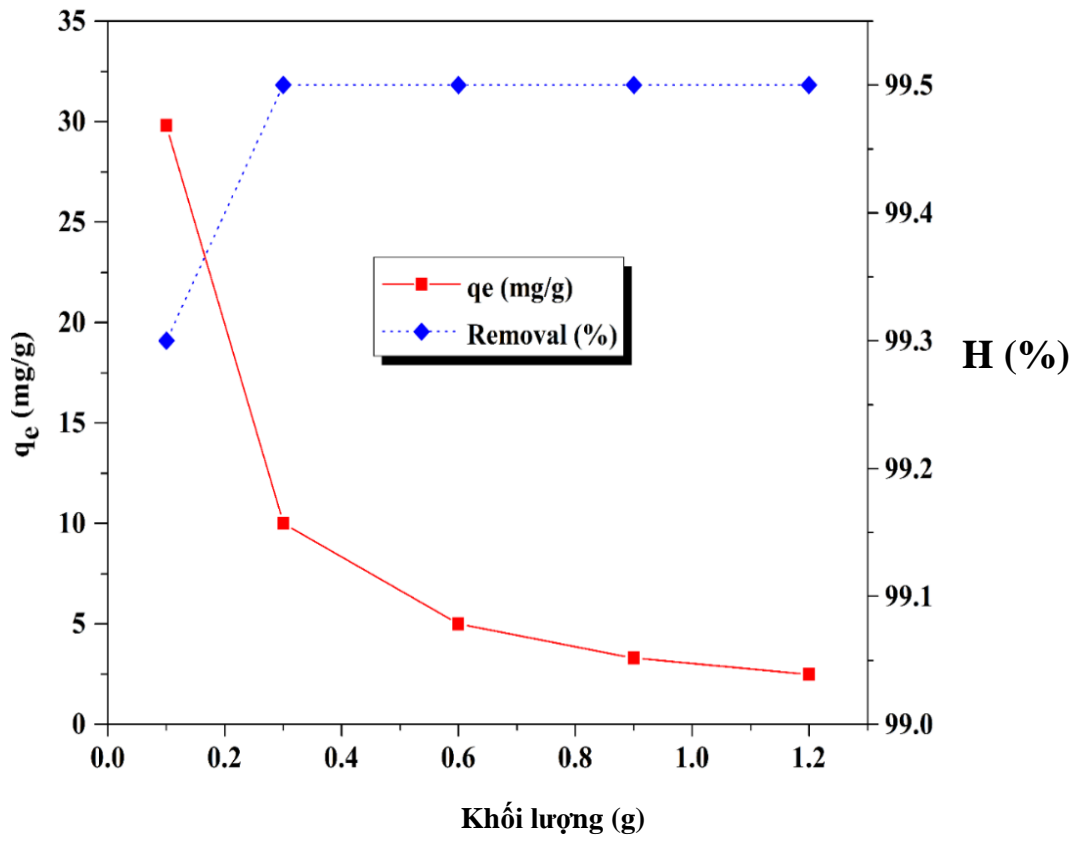
### 3.4.3 Ảnh hưởng của khối lượng

Tiến hành thay đổi khối lượng vật liệu để đánh giá khả năng hấp phụ màu CV ở nồng độ 60 (mg/L) trong 50 ml và kết quả nghiên cứu được trình bày ở (Hình 3.14) cho thấy tốc độ loại bỏ màu CV đạt hiệu suất hấp phụ trên 99 % khi khối lượng tăng từ 0,1 g - 1,2 g. Mặt khác, khi thay đổi về khối lượng hấp phụ ảnh hưởng đến hiệu suất và dung lượng hấp phụ của quá trình hấp phụ màu do trên bề mặt vật liệu có nhiều tâm hoạt tính tương tác mạnh với màu CV bằng lực trao đổi ion giữa chất hấp phụ và chất bị hấp phụ trong dung dịch.

Kết quả của quá trình nghiên cứu ảnh hưởng của khối lượng được trình bày ở **Bảng 3.5**. Khi tăng khối lượng từ 0,1 g - 1,2 g thì hiệu suất hấp phụ tăng 99,3 % - 99,5 % và chứng tỏ rằng sự ảnh hưởng của khối lượng không đáng kể đối với quá trình hấp phụ màu CV. Trái lại, dung lượng hấp phụ ngày càng giảm từ 29,8 mg/g xuống 2,5 mg/g vì khối lượng tác chất tăng sẽ làm cho 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.

*Bảng 3.5.* Ảnh hưởng khối lượng đến dung lượng và hiệu suất hấp phụ CV.

Khối lượng (g)	Dung lượng hấp phụ (mg/g)	Hiệu suất hấp phụ (%)
0,1	29,8	99,3
0,3	10,0	99,5
0,6	5,0	99,5
0,9	3,3	99,5
1,2	2,5	99,5



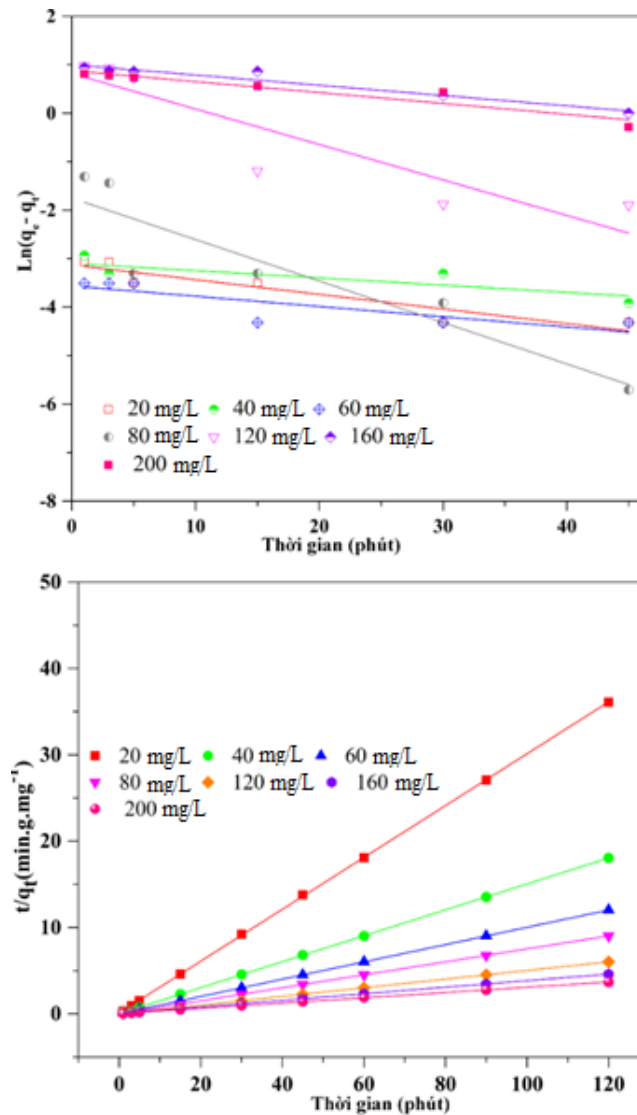
Hình 3.14. Ảnh hưởng khối lượng đến dung lượng và hiệu suất của quá trình hấp phụ CV trên MMT-tinh bột.



Hình 3.15. Hình ảnh trước hấp phụ (A) và sau khi hấp phụ (B) CV trên MMT-tinh bột

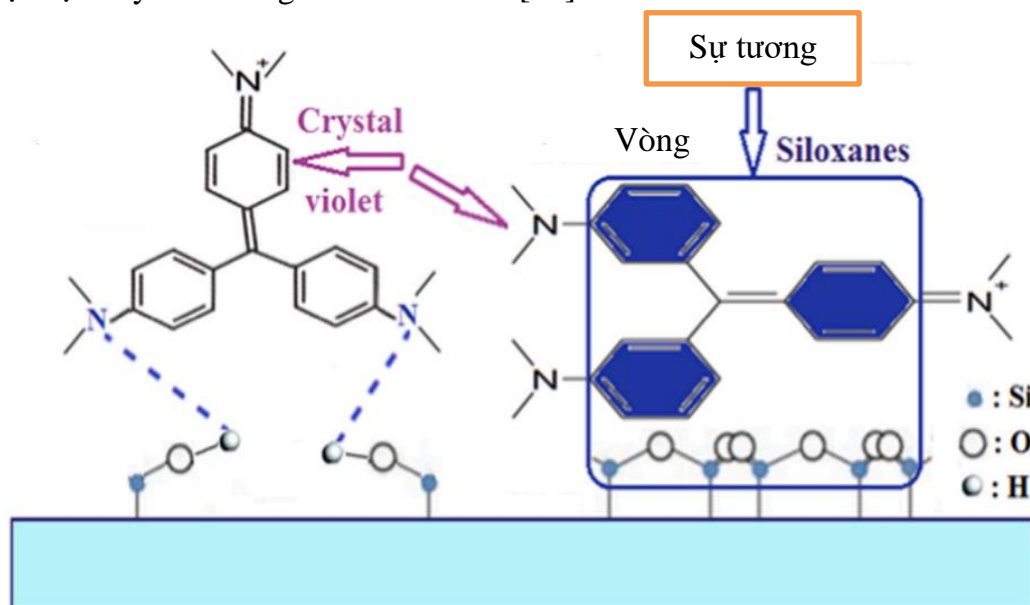
### 3.4.4 Ảnh hưởng của động học đến quá trình hấp phụ

Kết quả phân tích mô hình nghiên cứu động học bậc nhất và bậc hai của quá trình hấp phụ màu CV trên vật liệu MMT-tinh bột ở nồng độ hấp phụ từ 20 (mg/L) đến 200 (mg/L) và thời gian hấp phụ từ 1 phút đến 120 phút được trình bày ở **Hình 3.16 (a,b)**. Hệ số tương quan của mô hình động học bậc hai (hệ số tương quan ( $R^2$ ) từ 0,999 -1) tuyến tính hơn so mô hình động học bậc nhất (hệ số tương quan: 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 có hệ số tương quan cao hơn so với mô hình hấp phụ bậc nhất.



Hình 3.16. Đồ thị biểu diễn phương trình hấp phụ động học bậc 1 (a) và bậc 2 (b) hấp phụ CV trên MMT-tinh bột.

Như vậy, kết quả của quá trình hấp phụ cho thấy vật liệu MMT-tinh bột tương tác mạnh với màu CV trên bề mặt do liên kết hydrogen của các nhóm chức hydroxyl của vật liệu này với nitrogen của màu CV [95].

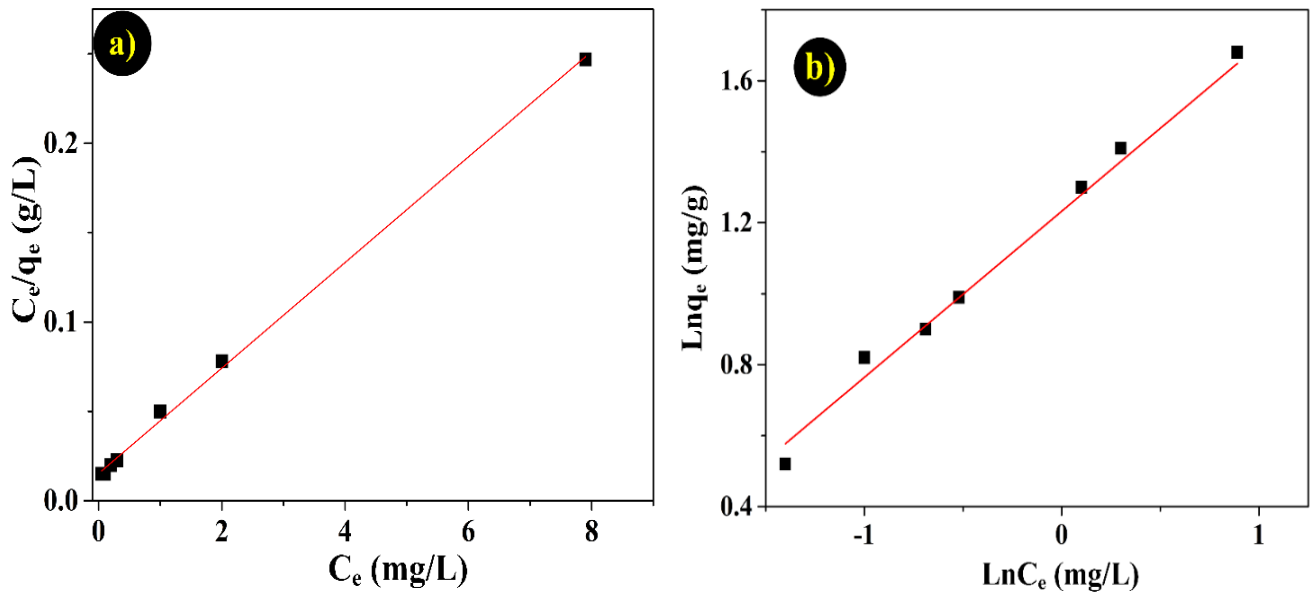


### 3.4.5 Ảnh hưởng của các mô hình đẳng nhiệt hấp phụ

Kết quả phân tích được trình bày ở **Hình 3.17** và **Bảng 3.6** 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 quá trình hấp phụ của vật liệu đặc trưng cho hấp phụ đơn lớp.

*Bảng 3.6.* Các thông số hấp phụ CV trên hai phương trình đẳng nhiệt Langmuir, Freundlich.

Mô hình	Các giá trị thực nghiệm	
Langmuir	$K_L$ (L/mg)	0,05
	$q_{max}$ (mg/g)	33,6
	$R^2$	0,999
Freundlich	$K_F$ (mg/g)	50,60
	$n$ (L/mg)	2,39
	$R^2$	0,919



Hình 3.17. Đường đẳng nhiệt hấp phụ của phương trình Langmuir (a), Freundlich (b) hấp phụ CV trên MMT-tinh bột.

Tóm lại, khi nghiên cứu quá trình hấp phụ màu CV trên vật liệu MMT-tinh bột với các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình phản ứng như: pH của dung dịch, nồng độ và thời gian phản ứng, khối lượng của chất hấp phụ. Từ các kết quả thực nghiệm trên, nhóm tác giả đưa ra các kết luận như sau:

- pH của dung dịch tiến hành thực hiện các thí nghiệm khảo sát là 7
- Khối lượng tối ưu hấp phụ vật liệu là 0,3 g
- Phản ứng tuân theo phương trình động học bậc 2 với hệ số tương quan  $R^2 > 0,99$ .
- Phương trình hấp phụ tuân theo mô hình Langmuir với dung lượng hấp phụ cực đại là 33,6 (mg/g)

Kết quả nghiên cứu của quá trình hấp phụ màu CV trên vật liệu MMT- tinh bột được so sánh với các chất hấp phụ khác nhau được trình bày ở trong **Bảng 3.7**. Giá trị dung lượng hấp phụ của vật liệu này là 33,6 (mg/g) cao hơn các tác nhân hấp phụ kaolin hydrogel-Poly(acrylamide) (23,8 mg/g) và thấp hơn nhiều TARH@CNR (93,5 mg/g),  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Montmorillonite}$  (97,8 mg/g). Điều này chứng tỏ, vật liệu MMT-tinh bột biến tính có khả năng hấp phụ tương đối màu CV trong nước. Tuy nhiên, khi so sánh với các vật liệu hấp phụ còn lại thì dung lượng hấp phụ màu CV còn thấp hơn.

Bảng 3.7. So sánh dung lượng hấp phụ cực đại của các tác chất trên quá trình hấp phụ CV.

Tác chất	$q_{\max}$ (mg/g)	Trích dẫn
60 PAL/GLY	147	[96]
MMT/ CarAg	88,8	[94]
Kaolin hydrogel-Poly(acrylamide)	23,8	[97]
TARH@CNR	93,5	[98]
Cellulose (Oxidized)	1018,2	[99]
Sugarcane bagasse (Oxidized)	1117,8	[99]
Alginat-bentonite	601,9	[100]
ZSM-5 zeolit/Chitin	1217,3	[101]
CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /Montmorillonite	97,8	[102]
MMT-tinh bột	33,6	Nghiên cứu

#### 3.4.6 Sự hấp phụ màu CV của MMT, MMT-tinh bột, MMT-tinh bột oxi hoá

Tiến hành đánh giá khả năng hấp phụ của các vật liệu MMT, MMT-tinh bột oxi hóa, và MMT-tinh bột với cùng một điều kiện thực nghiệm và dung lượng hấp phụ được trình bày ở **Bảng 3.8**. Khi thực hiện quá trình hấp phụ ở điều kiện giống nhau trên ba vật liệu trên. Giá trị dung lượng hấp phụ của MMT-tinh bột > MMT-tinh bột oxi hóa > MMT với hấp phụ màu CV trong dung dịch.

Như vậy, MMT có giá trị dung lượng hấp phụ màu CV nhỏ hơn so với MMT-tinh bột oxi hóa, MMT-tinh bột vì trong phân tử MMT chỉ chứa nhóm OH trên bề mặt của vật liệu hấp phụ. Trong khi đó, MMT-tinh bột oxi hóa và MMT-tinh bột có thêm nhiều các nhóm OH bên trong cấu trúc do hai vật liệu này được tạo thành từ quá trình biến tính MMT với tinh bột oxi hóa, tinh bột. Vì thế, dung lượng hấp phụ của

MMT-tinh bột oxi hóa, MMT-tinh bột lớn hơn MMT được điều chế từ nguyên liệu bentonite ban đầu do quá trình hấp phụ xảy ra sự tương tác của nguyên tử oxi trong nhóm chức OH trên bề mặt vật liệu với chất hấp phụ. Ngoài ra, MMT-tinh bột oxi hóa có chứa các nhóm chức CHO (độ chuyển hóa 47,5% từ tinh bột) và nhóm chức OH trong phân tử tinh bột oxi hóa vì thế khả năng hấp phụ màu nhuộm CV (25,4 mg/g) thấp hơn MMT-tinh bột (33,6 mg/g).

*Bảng 3.8.* So sánh dung lượng hấp phụ CV trên MMT, MMT-tinh bột oxi hóa, MMT-tinh bột.

Tác chất	Điều kiện thực hiện	q (mg/g)
MMT	• Dung dịch CV ở pH 7	16,2
MMT-tinh bột oxi hóa	• T = 60 (phút) • C = 200 (mg/L)	25,4
MMT-tinh bột	• Khối lượng hấp phụ 0,3 (g)	33,6

### 3.5 Nghiên cứu sự hấp phụ các ion $Pb^{2+}$ , $Cd^{2+}$ , $Ni^{2+}$ lên vật liệu MMT-tinh bột

#### 3.5.1 Ảnh hưởng của pH

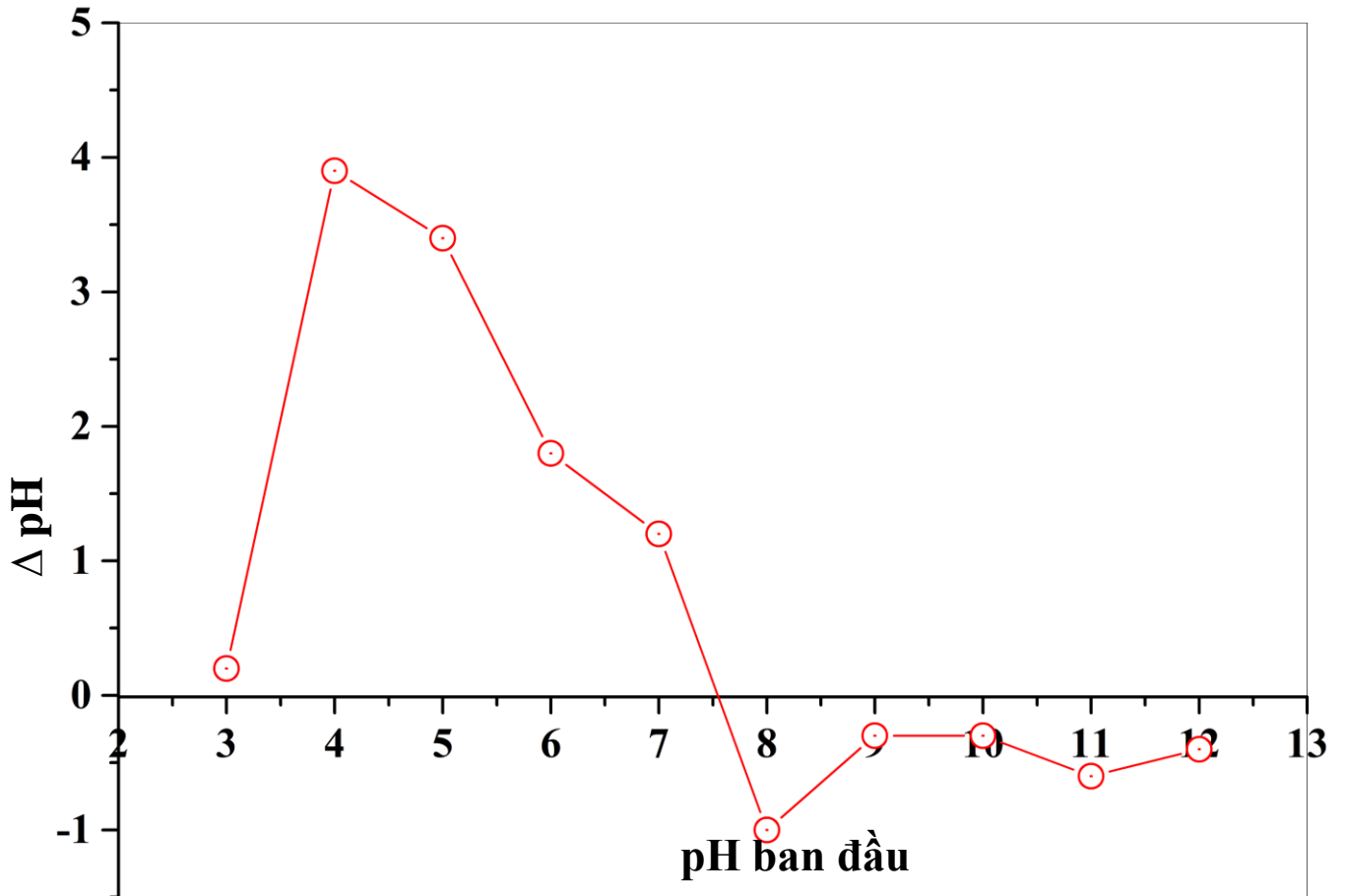
Giá trị pH của dung dịch ảnh hưởng rất nhiều đến dung lượng và hiệu suất của quá trình hấp phụ. Khi  $pH > pH_{ZPC}$ , vật liệu có bề mặt tích điện âm và làm cho quá trình hấp phụ kim loại rất dễ dàng. Nếu giá trị pH tăng lên, các nhóm  $OH^-$  sẽ tạo thuận lợi cho quá trình di chuyển lên bề mặt của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

Các kết quả phân tích pH được trình bày ở **Bảng 3.9** 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.

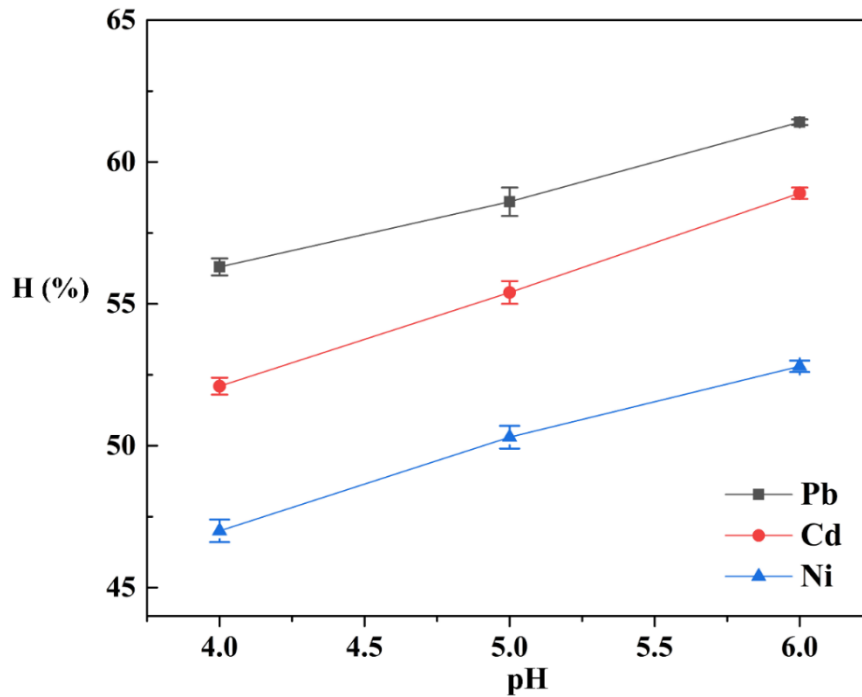
Bảng 3.9. Các thông số xác định điểm đẳng điện tích trên MMT-tinh bột

<b>pH ban đầu</b>	3,0	4,0	5,1	6,1	7,1	8,0	9,1	10,0	11,1	12,0
<b>pH sau phản ứng</b>	3,2	7,9	8,5	7,9	8,3	9,0	8,8	9,7	10,5	11,6
<b><math>\Delta</math>pH</b>	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  $\Delta$ pH ( $\text{pH}_{\text{sau phản ứng}} - \text{pH}_{\text{ban đầu}}$ ) theo  $\text{pH}_{\text{ban đầu}}$  sẽ tính được giá trị  $\text{pH}_{\text{ZPC}}$  tại vị trí này thì vật liệu hấp phụ sẽ không mang điện tích và giá trị  $\text{pH}_{\text{ZPC}}$  tính toán dựa vào đồ thị tại điểm giao nhau giữa đồ thị và trục hoành với giá trị tính được là 7,6 [48] được trình bày ở **Hình 3.18**.

Hình 3.18.  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  của vật liệu MMT-tinh bột trong khoảng pH từ 3 đến 12.





Hình 3.19. Ảnh hưởng pH đến hiệu suất hấp phụ các ion  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  trên MMT-tinh bột

Kết quả phân tích khả năng hấp phụ các ion kim loại trên vật liệu MMT-tinh bột được trình bày ở **Hình 3.19**. 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 các 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  $Pb^{2+}$  (56,3 % - 61,4 %),  $Cd^{2+}$  (52,1 % - 58,9 %), và  $Ni^{2+}$  (47 % - 52,8 %) [80]. Khả năng hấp phụ phụ thuộc bán kính và mật độ điện tích của các ion (bán kính của  $Pb^{2+}$  (1,2 Å) >  $Cd^{2+}$  (0,95 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  $> Cd^{2+} > Ni^{2+}$  và hằng số thủy phân pK của  $Pb < Ni < Cd$  nên hiệu suất của quá trình hấp phụ Pb cao hơn so với Cd, Ni và giá trị pH của dung dịch tối ưu là 5.

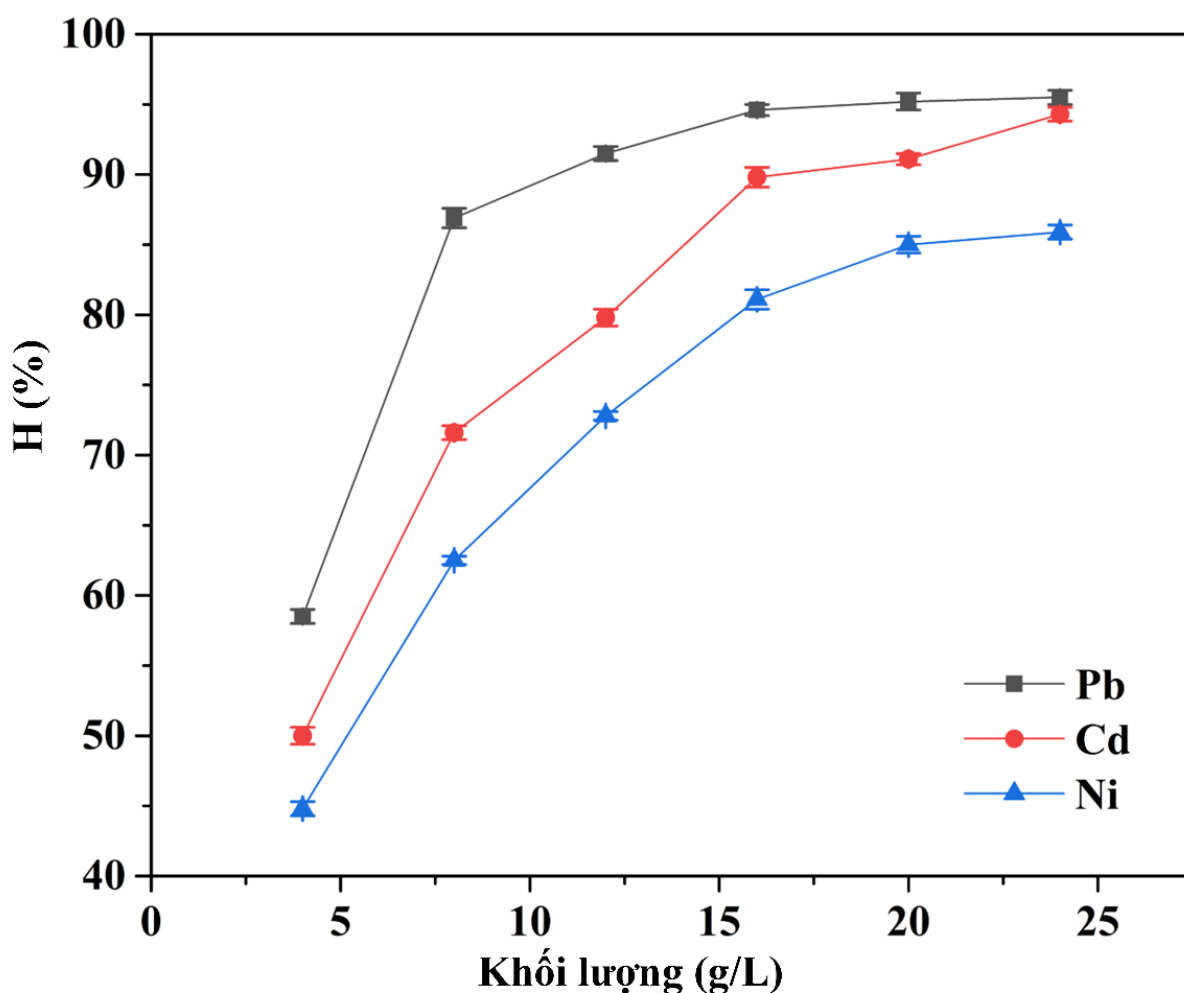
### 3.5.2 Ảnh hưởng của khối lượng

Tiến hành thay đổi khối lượng vật liệu để đánh giá khả năng hấp phụ các ion kim loại  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  và kết quả phân tích được trình bày ở **Hình 3.20** 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.

Kết quả ảnh hưởng của khối lượng được trình bày ở trong **Bảng 3.10** khi tăng hàm lượng chất hấp phụ 4 g/L - 24 g/L thì hiệu suất hấp phụ tăng của  $Pb^{2+}$  (58,5 % - 95,5 %),  $Cd^{2+}$  (50 % - 94,3 %),  $Ni^{2+}$  (44,8 % - 85,9 %). Tuy nhiên, khi hàm lượng tăng 4 g/L - 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 5 % khi hàm lượng tăng 16 g/L - 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 [103].

*Bảng 3.10.* Ảnh hưởng khối lượng đến hiệu suất hấp phụ các ion kim loại  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  trên MMT-tinh bột.

Hàm lượng chất hấp phụ ban đầu (g/L)	H% ( $Pb^{2+}$ )	H% ( $Cd^{2+}$ )	H% ( $Ni^{2+}$ )
4	58,5	50,0	44,8
8	86,9	71,6	62,5
12	91,5	79,8	72,8
16	94,6	89,8	81,1
20	95,2	91,1	85,0
24	95,5	94,3	85,9



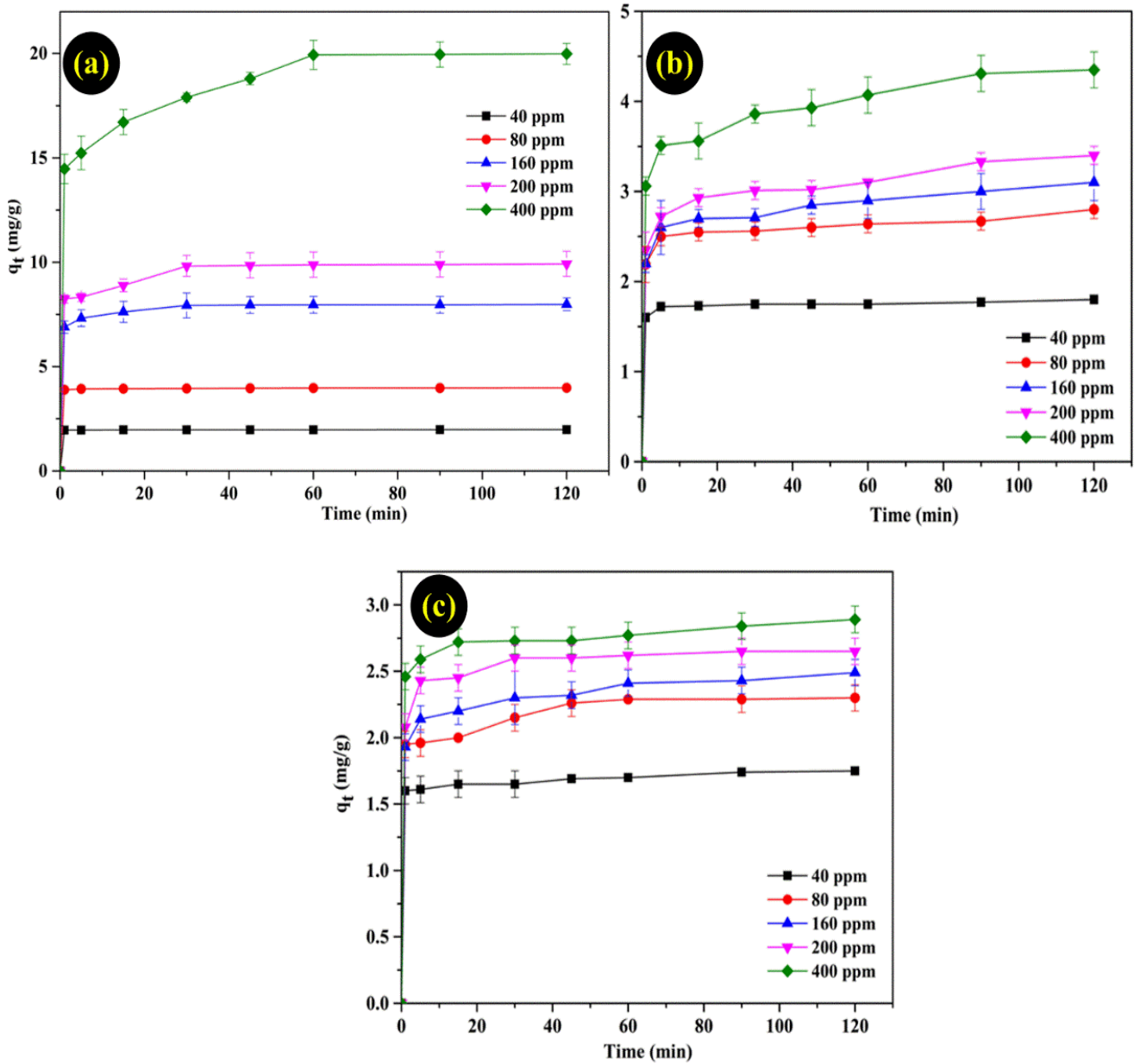
Hình 3.20. Ảnh hưởng khối lượng đến hiệu suất hấp phụ đối với  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  trên MMT-tinh bột.

### 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 3.21**. Vật liệu MMT-tinh bột được tiến hành hấp phụ ở nồng độ 40 mg/L - 400 mg/L và thời gian 1 - 120 phút. Quá trình hấp phụ các ion kim loại tăng nhanh với thời gian từ 1 phút đến 45 phút đầu và dung lượng hấp phụ không thay đổi trong từ 60 phút đến 120 phút ( $q = 1,6 - 19,9$  mg/g) trong **Phụ lục 6**.

Như vậy, quá trình hấp phụ các ion kim loại đạt trạng thái cân bằng tại thời gian 45 phút và dung lượng hấp phụ tối đa 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 phút đến 120 phút.



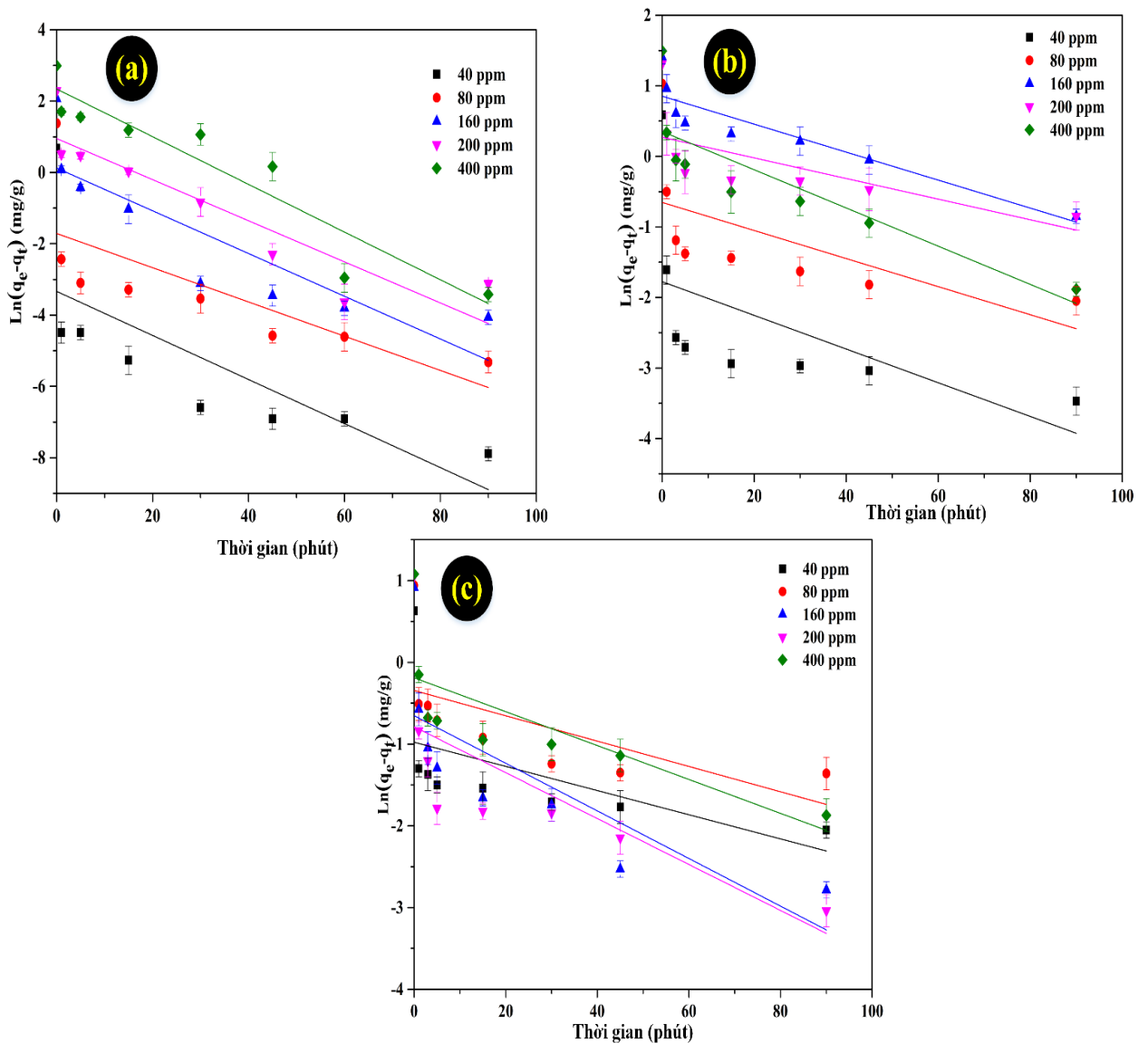
Hình 3.21. Ảnh hưởng thời gian, nồng độ đến dung lượng hấp phụ của các ion kim loại  $Pb^{2+}$ (a)  $Cd^{2+}$ (b),  $Ni^{2+}$  (c) trên MMT-tinh bột.

### 3.6 Ảnh hưởng của động học đến phản ứng

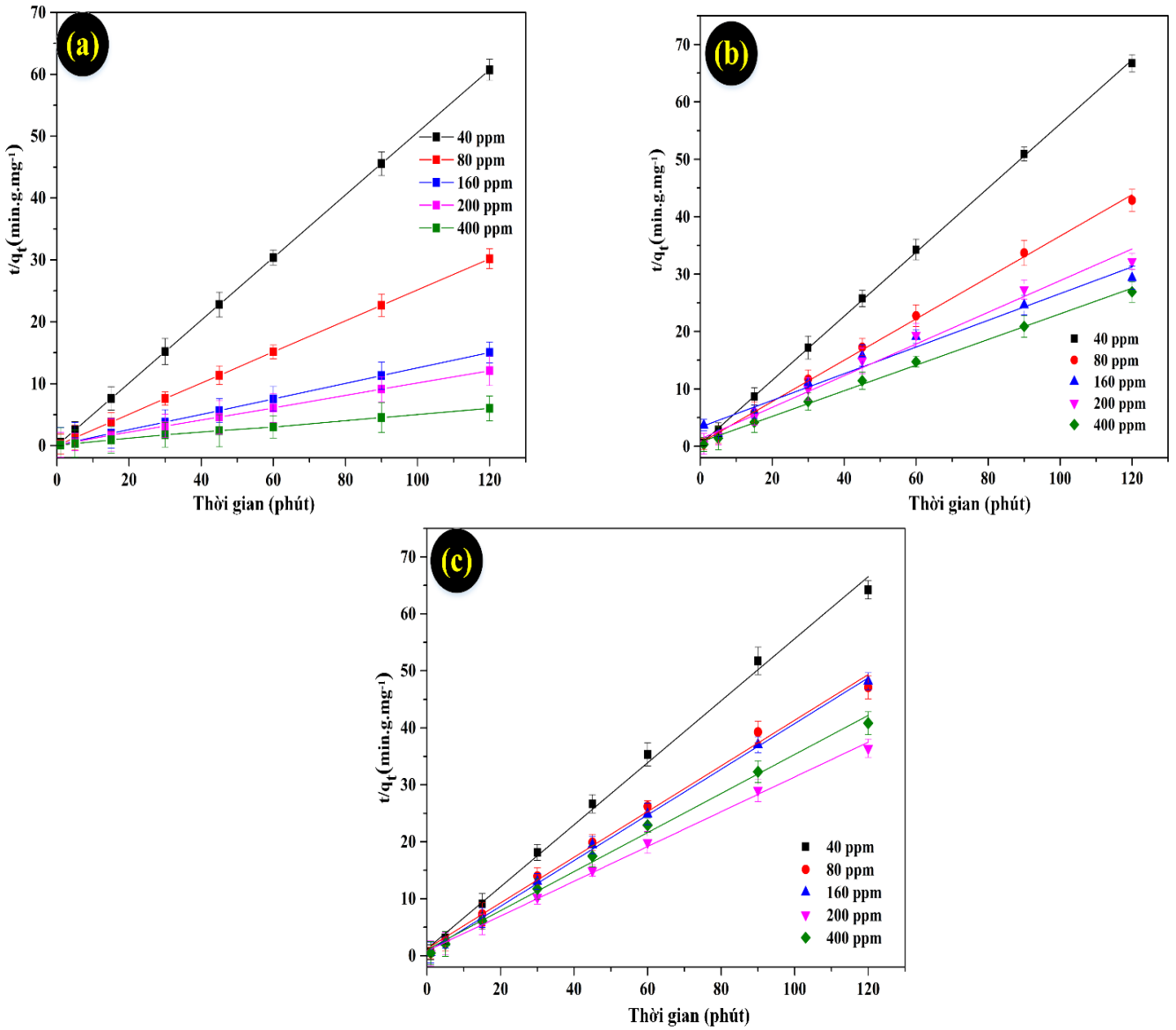
Kết quả phân tích mô hình nghiên cứu động học hấp phụ: bậc nhất, bậc hai, Elovich, và khuếch tán hạt xảy ra giữa chất hấp phụ MMT-tinh bột với các ion  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  được trình bày ở **Hình 3.22** và **Bảng 3.11** với thời gian hấp phụ từ 1 phút đến 120 phút và nồng độ từ 40 mg/L đến 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. Mặc khác, khi so sánh dung lượng hấp phụ tại thời điểm cân bằng được tính theo bốn mô hình động học thì mô hình động học bậc hai có hệ số tương quan cao hơn so với ba mô hình còn lại [104,105].

Kết quả phân tích bốn mô hình trên cho thấy mô hình động học bậc hai có hệ số tương quan cho khả năng hấp phụ cao hơn so với mô hình động học 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. Tuy nhiên hai mô hình giả định này không phù hợp với vật liệu hấp phụ MMT-tinh bột do hệ số tương quan không lớn hơn 0,99.



Hình 3.22. Mô hình động học bậc 1 của các ion  $Pb^{2+}$ (a),  $Cd^{2+}$ (b),  $Ni^{2+}$ (c) trên MMT-tinh bột.



Hình 3.23. Mô hình động học bậc 2 của các ion  $Pb^{2+}$ (a),  $Cd^{2+}$ (b),  $Ni^{2+}$ (c) trên MMT-tinh bột.

Bảng 3.11. So sánh mô hình hấp phụ của 4 phương trình động học với các ion kim loại  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  trên MMT-tinh bột.

			$C_0$ (mg/L)				
Loại	Các thông số của phương trình hấp phụ	Các ion kim loại	40,0 ±	80,0 ±	160,0 ±	200,0 ±	400,0 ±
			0,6	1,1	2,2	2,8	5,6
Bậc 1	$Q_e$ (mg/g)	$Pb^{2+}$	0,26	0,32	1,13	2,59	10,43

	$K_1(\text{min}^{-1})$	0,08	0,06	0,06	0,06	0,07
	$R^2$	0,84	0,70	0,76	0,83	0,89
	$Q_e$ (mg/g)	1,98	3,98	8,01	10,00	20,40
Bậc 2	$K_2(\text{g/mg min}^{-1})$	1,65	2,13	0,32	0,09	0,02
	$R^2$	1,000	1,000	1,000	0,999	0,998
	A mg/(g x min)	$9,53\text{E}^{+17}$	$1,93\text{E}^{+94}$	$8,14\text{E}^{+11}$	$67,57\text{E}^{+6}$	$49,86\text{E}^{+3}$
Elovich	$\beta$ (mg/g)	24,69	56,82	4,15	2,37	0,77
	$R^2$	0,91	0,97	0,95	0,91	0,91
	$k_i$ mg/(g x min <sup>1/2</sup> )	0,01	0,01	0,01	0,19	0,61
Khuếch tán giữa các hạt	C (mg/g)	1,97	3,90	7,11	8,16	14,12
	$R^2$	0,89	0,84	0,75	0,87	0,93
	$Q_e$ (mg/g)	0,32	1,51	2,69	2,97	3,03
Bậc 1	$K_1(\text{min}^{-1})$	0,03	0,02	0,02	0,02	0,03
	$R^2$	0,44	0,60	0,89	0,85	0,79
	$Q_e$ (mg/g)	1,79	2,77	3,90	3,97	5,18
Bậc 2	$K_2(\text{g/mg min}^{-1})$	0,89	0,22	0,03	0,03	0,03
	$R^2$	$\text{Cd}^{2+}$ 0,999	0,999	0,982	0,957	0,980
	A mg/(g x min)	$2,07\text{E}^{+19}$	$23,17\text{E}^{+7}$	7,96	$53,68\text{E}^{+2}$	8,17
Elovich	$\beta$ (mg/g)	29,41	9,61	2,09	4,37	0,37
	$R^2$	0,87	0,91	0,90	0,86	0,94
	$k_i$	0,01	0,03	0,21	0,10	0,12

Khuếch tán giữa các hạt	$\text{mg}/(\text{g} \times \text{min}^{1/2})$						
	C (mg/g)	1,70	2,41	1,63	2,47	3,20	
	$R^2$	0,900	0,919	0,960	0,871	0,984	
Bậc 1	$Q_e$ (mg/g)	0,44	0,65	0,68	0,72	0,10	
	$K_1$ ( $\text{min}^{-1}$ )	0,02	0,06	0,03	0,03	0,02	
	$R^2$	0,40	0,89	0,74	0,67	0,66	
Bậc 2	$Q_e$ (mg/g)	1,84	2,32	2,50	3,51	3,83	
	$K_2$ ( $\text{g}/\text{mg} \text{ min}^{-1}$ )	0,24	0,35	0,24	0,03	0,02	
	$R^2$	0,997	0,999	0,989	0,985	0,983	
Elovich	A	$\text{Ni}^{2+}$	$1,56\text{E}^{+22}$	$16,03\text{E}^{+7}$	$71,77\text{E}^{+5}$	$2,78\text{E}^{+12}$	$11,51\text{E}^{+5}$
	$\text{mg}/(\text{g} \times \text{min})$						
	$\beta$ (mg/g)		34,60	11,33	9,29	12,66	7,54
	$R^2$	0,861	0,869	0,978	0,961	0,925	
Khuếch tán giữa các hạt	$k_i$	0,02	0,05	0,05	0,04	0,07	
	$\text{mg}/(\text{g} \times \text{min}^{1/2})$						
	C (mg/g)	1,59	1,89	1,97	2,49	2,15	
	$R^2$	0,981	0,944	0,903	0,861	0,852	

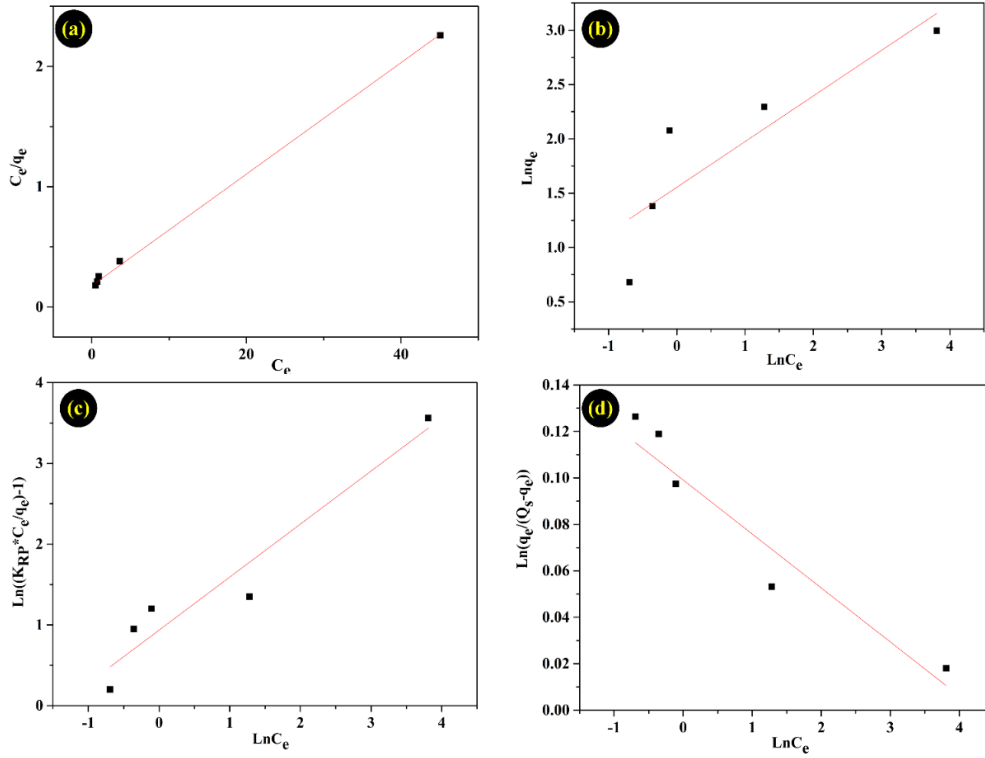


### 3.6.1 Ảnh hưởng của các mô hình đẳng nhiệt hấp phụ

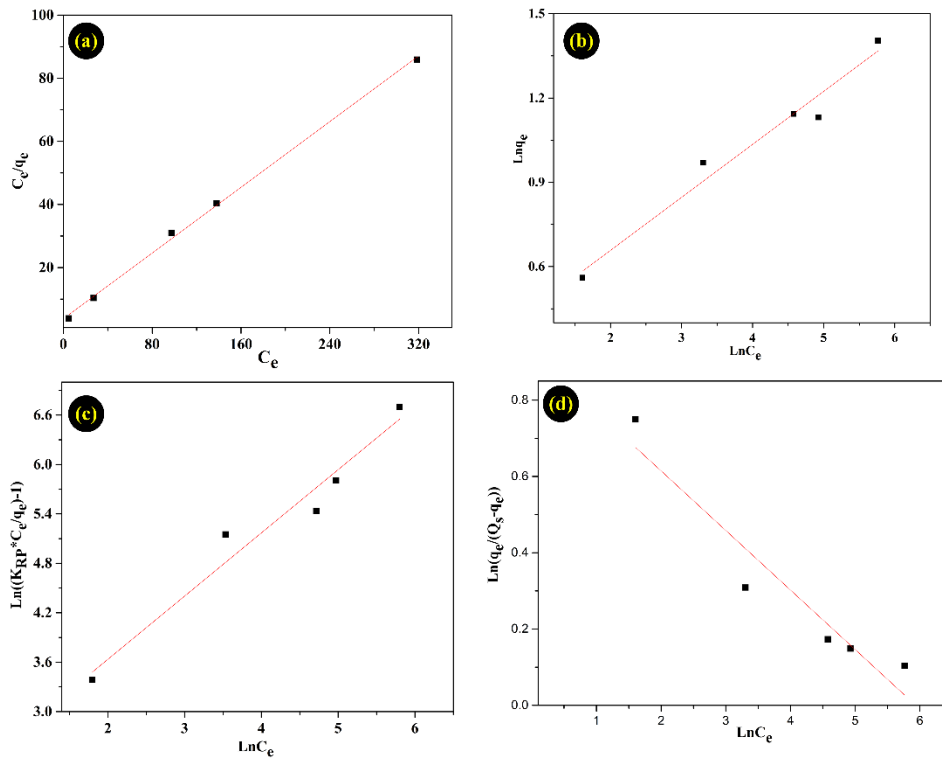
Kết quả nghiên cứu các mô hình Sips, Redlich-Peterson, Langmuir và Freundlich hấp phụ các ion  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  trên MMT-tinh bột trong khoảng nồng độ hấp phụ từ 40 mg/L đến 400 mg/L và thời gian hấp phụ từ 1 phút đến 120 phút [106,107] được trình bày ở **Hình 3.24** và **Bảng 3.12** 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 của mô hình Langmuir đạt giá trị lớn hơn (0,996 - 0,998) 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 các mô hình nhiệt động học hấp phụ cho thấy dung lượng hấp phụ của mô hình Langmuir đạt giá trị cực đại lần lượt là:  $Pb^{2+}$  21,5 (mg/g) >  $Cd^{2+}$  4,2 (mg/g) >  $Ni^{2+}$  2,7 (mg/g).

Như vậy, khi nghiên cứu quá trình hấp phụ trên bốn mô hình nhiệt động học hấp phụ ba ion kim loại trên. Từ kết quả của quá trình nghiên cứu, nhóm tác giả đưa ra các kết luận như sau:

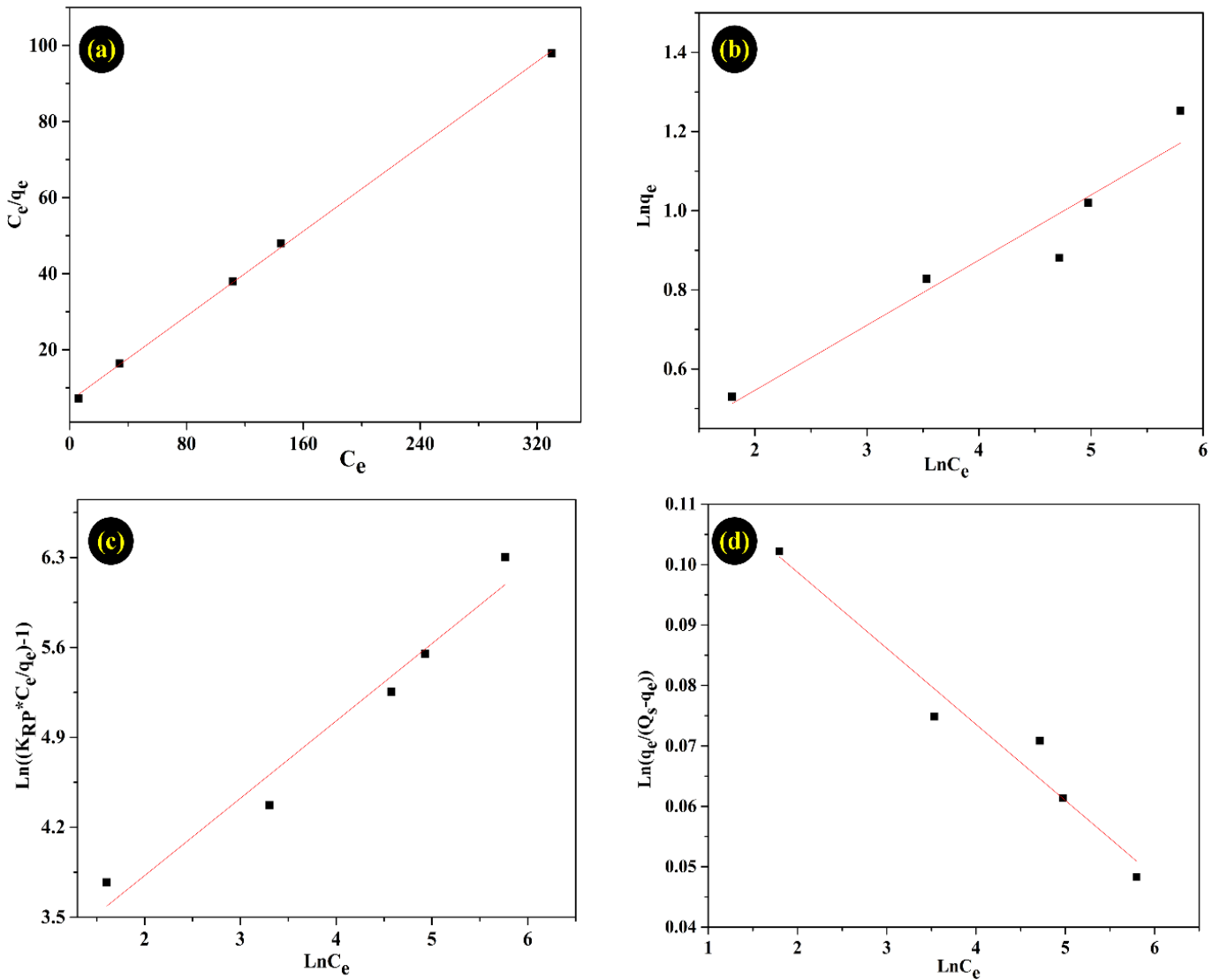
- Mô hình nhiệt động học Langmuir hấp phụ trên ba ion kim loại có giá trị thực nghiệm phù hợp hơn so với ba mô hình Freundlich, Sips, Redlich-Peterson. Ngoài ra, giá trị hằng số của Langmuir (b) nằm trong khoảng  $0 < b < 1$  nên quá trình hấp phụ các ion kim loại trên xảy ra theo hướng tự diễn biến.
- Dung lượng hấp phụ của phản ứng khi đạt đến trạng thái cân bằng, kết quả thực nghiệm chứng tỏ dung lượng hấp phụ  $Pb^{2+}$  đạt giá trị cao hơn hai ion  $Cd^{2+}$  và  $Ni^{2+}$ .



Hình 3.24. Đồ thị đường đẳng nhiệt Langmuir (a), Freundlich (b), Redlich-Peterson (c), Sips (d) của vật liệu MMT-tinh bột hấp phụ  $Pb^{2+}$ .



Hình 3.25. Đồ thị đường đẳng nhiệt Langmuir (a), Freundlich (b), Redlich-Peterson (c), Sips (d) của vật liệu MMT-tinh bột hấp phụ  $Cd^{2+}$ .



Hình 3.26. Đồ thị đường đẳng nhiệt Langmuir (a), Freundlich (b), Redlich-Peterson (c), Sips (d) của vật liệu MMT-tinh bột hấp phụ Ni<sup>2+</sup>.

Bảng 3.12. Các thông số của phương trình hấp phụ động học Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson hấp phụ các ion kim loại Pb<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> trên MMT-tinh bột.

Mô hình hấp phụ và giá trị thực nghiệm		Nguyên tố		
		Pb <sup>2+</sup>	Cd <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>
Langmuir	Q <sub>m</sub> (mg/g)	21,50	4,20	2,70
	b (L/mg)	0,01	1,29	0,58

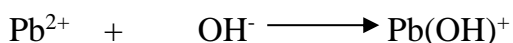
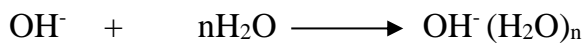
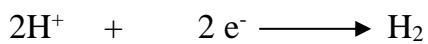
	$R^2$	0,996	0,990	0,998
	N	2,38	5,30	8,77
<b>Freundlich</b>	$K_f(L/mg)$	4,73	1,32	1,45
	$R^2$	0,767	0,968	0,785
	g	0,58	0,60	0,84
<b>Redlich-</b>	$a_{RP} (L/mg)$	0,86	0,81	0,91
<b>Peterson</b>	$K_{RP} (L/g)$	16,04	6,72	8,61
	$R^2$	0,769	0,920	0,930
	$\beta_s (L/mg)$	0,42	0,40	0,17
	$\alpha_s$	0,99	0,14	0,03
<b>Sips</b>	$Q_s (mg/g)$	4,60	0,48	1,32
	$R^2$	0,769	0,917	0,927

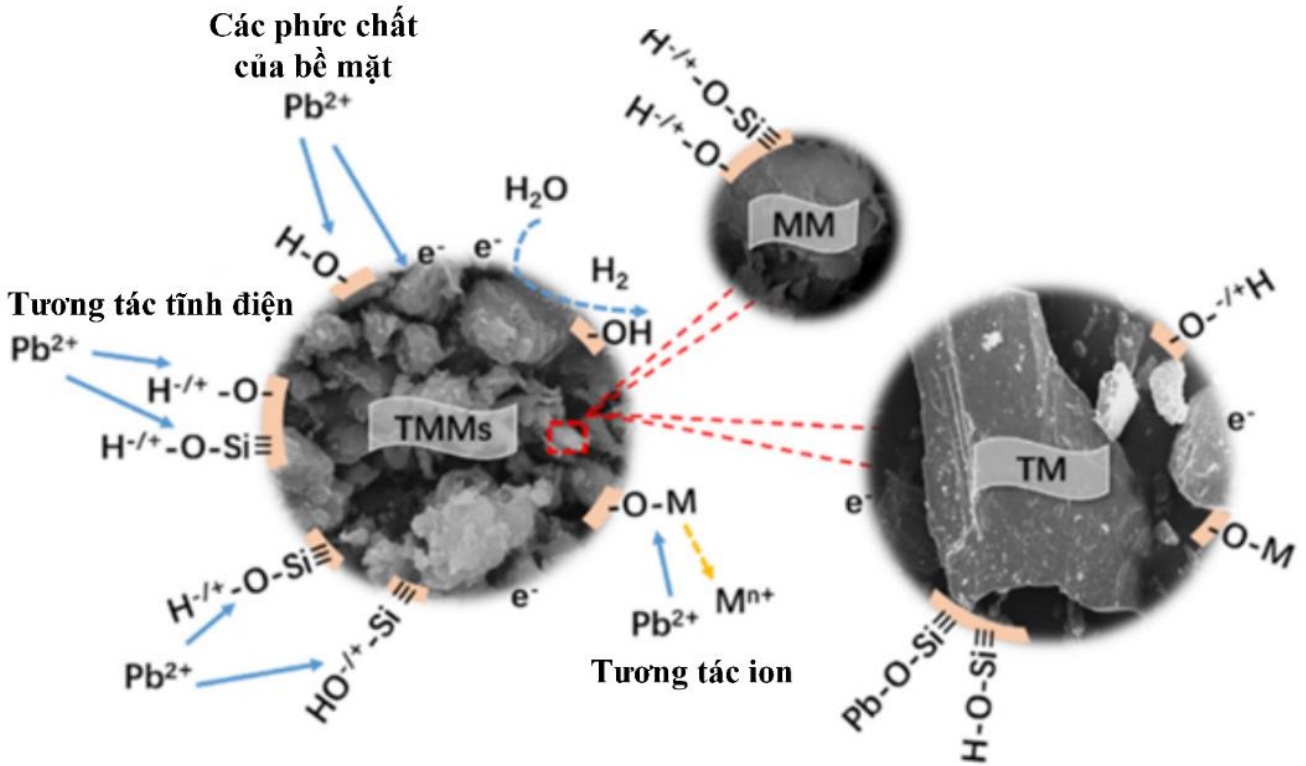
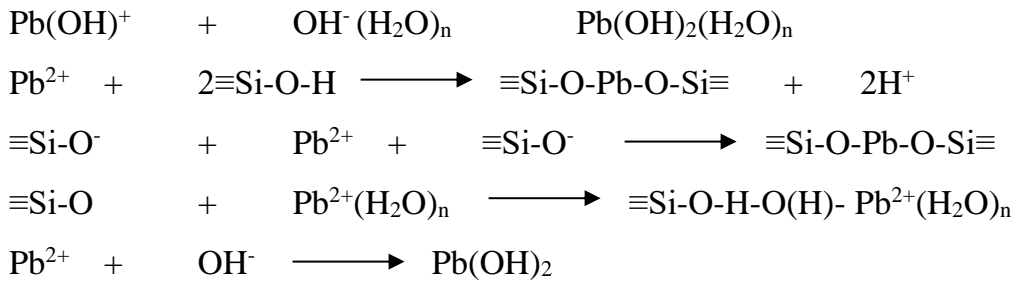
Dung lượng hấp phụ của quá trình nghiên cứu của các ion  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  trên vật liệu MMT- tinh bột được so sánh với các chất hấp phụ khác nhau [108] được trình bày ở **Bảng 3.13**. Giá trị dung lượng hấp phụ cực đại của vật liệu này với ion  $Pb^{2+}$  là 21,5 (mg/g) cao hơn các chất hấp phụ khác: montmorillonite (9,58 mg/g), Na-MMT (9,72 mg/g) và thấp hơn vật liệu montmorillonite biến tính các hạt từ tính chứa nhóm chứa amino (38,15 mg/g). Mặt khác, dung lượng hấp phụ  $Cd^{2+}$  của MMT-tinh bột lớn hơn Mg-MMT và dung lượng hấp phụ của  $Ni^{2+}$  rất thấp so với các vật liệu hấp phụ khác. Do đó, vật liệu MMT-tinh bột sử dụng xử lý các ion kim loại trong các nguồn nước ô nhiễm để làm giảm hàm lượng các ion kim loại trước khi thải ra môi trường.

Bảng 3.13. Ảnh hưởng khả năng hấp phụ của các ion  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  trên các vật liệu hấp phụ khác nhau.

Các chất hấp phụ	$Q_{max}$			pH	Tài liệu trích dẫn
	$Pb^{2+}$	$Cd^{2+}$	$Ni^{2+}$		
	(mg/g)	(mg/g)	(mg/g)		
Activated bentonite	21,36	-	-	5,0	[109]
Ca-montmorillonite	-	-	5	4,0	[110]
Montmorillonite from binodal Metal + $Ca^{2+}$ solution	-	6,98	4,85	4,8	[108]
Montmorillonite	9,58	-	-	5.5	[49]
Na-MMT	7,52	-	-	3.6	[111]
Ca-MMT	-	1,53	-	-	[48]
Amino magnetic nanoparticles coated montmorillonite	38,15	-	-	6.5	[112]
MMT-tinh bột	21,50	4,20	2,70	5	Thực nghiệm

Theo Yaoning và Sha đã trình bày cơ chế ở (Hình 3.27) khi thực hiện quá trình tổng hợp Tourmaline-montmorillonite [113] thông qua các phương trình hấp phụ xảy ra các phản ứng sau:

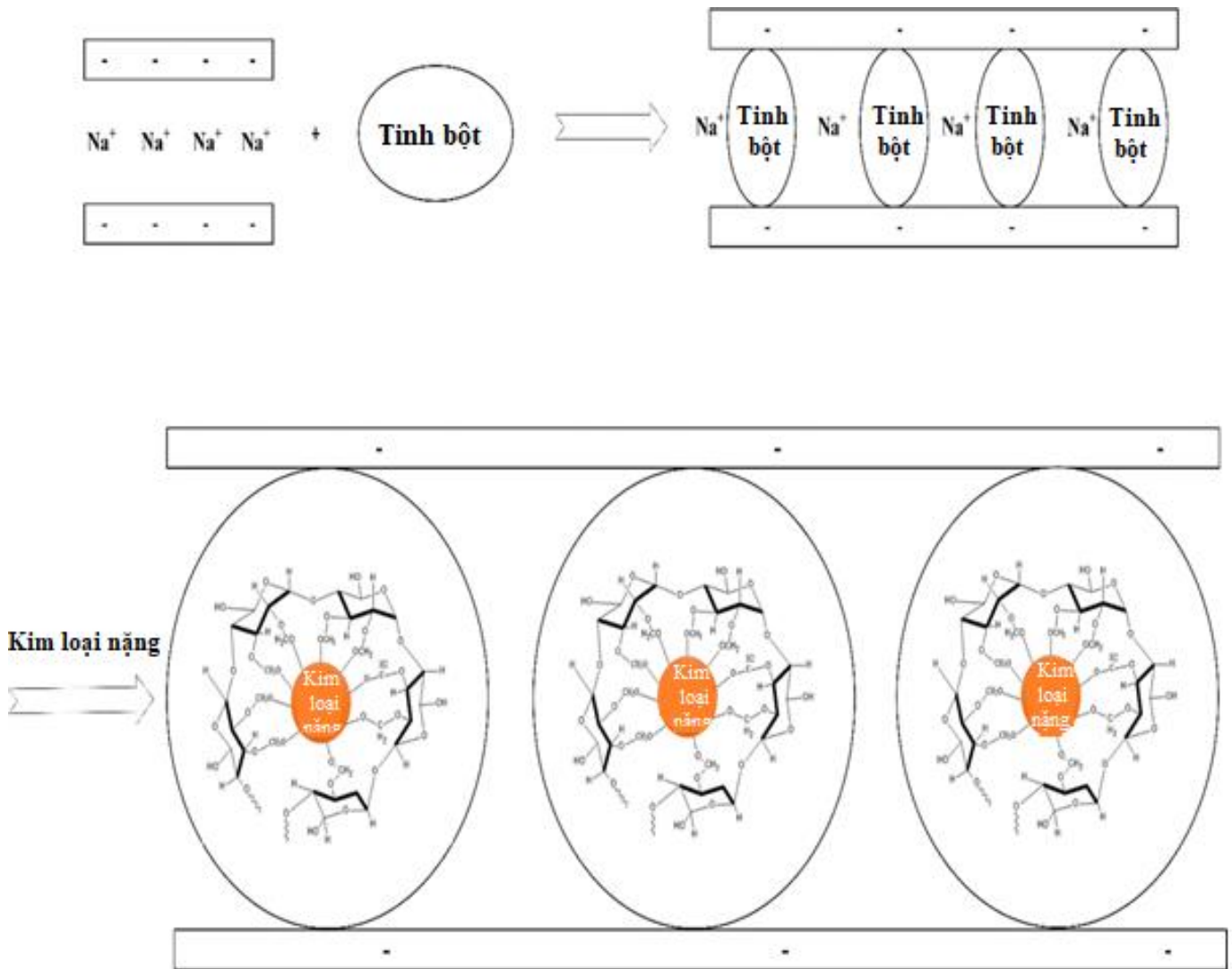




Hình 3.27. Mô hình hấp phụ  $\text{Pb}^{2+}$  trên vật liệu Tourmaline-montmorillonite.

Dựa vào cơ chế hấp phụ của ion  $\text{Pb}^{2+}$  trên vật liệu Tourmaline-montmorillonite, tác giả Yaoning và Sha giải thích mô hình hấp phụ  $\text{Pb}^{2+}$  trên vật liệu này như sau: vật liệu Tourmaline-montmorillonite có chứa nhiều nhóm chứa silanol ( $\equiv\text{Si-O-H}$ ) trên bề mặt tương tác tĩnh điện với ion  $\text{Pb}^{2+}$  trong dung dịch để tạo thành các hợp chất  $\equiv\text{Si-O-Pb-O-Si}\equiv$  và  $\equiv\text{Si-O-H-O(H)-Pb}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_n$ . Bên cạnh đó, vật liệu này tương tác ion với  $\text{Pb}^{2+}$  trong dung dịch thông qua nhóm chức ( $-\text{O-M}$ ) trên cấu trúc vật liệu và các phức chất được hình thành trên bề mặt thông qua tương tác giữa ion  $\text{Pb}^{2+}$  với các nhóm hydroxyl ( $-\text{OH}$ ) của vật liệu.

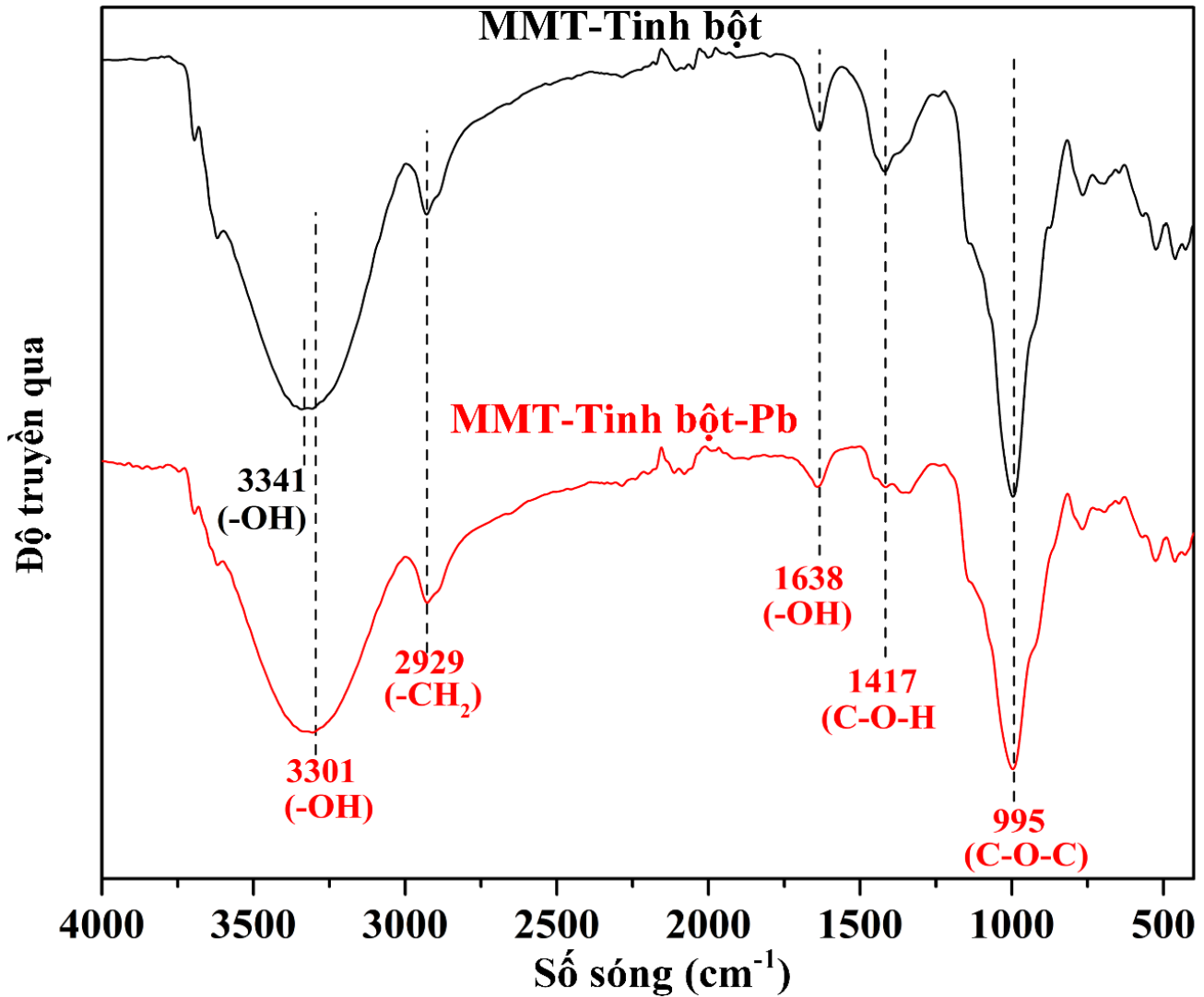
Dựa trên cơ chế mô hình hấp phụ  $\text{Pb}^{2+}$  trên Tourmaline-montmorillonite, tác giả đã đưa ra cơ chế MMT-tinh bột loại bỏ ion được miêu tả chi tiết trong **Hình 3.28**.



Hình 3.28. Cơ chế hấp phụ MMT-tinh bột với các ion kim loại trong dung dịch.

Khi nghiên cứu quá trình hấp phụ ion  $Pb^{2+}$  trên vật liệu MMT-tinh bột với các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình hấp phụ: pH của dung dịch, nồng độ và thời gian phản ứng, khối lượng của chất hấp phụ. Kết quả phân tích quang phổ hồng ngoại của vật liệu này xuất hiện các đỉnh hấp thụ nằm ở các vị trí:  $3341\text{ cm}^{-1}$ ,  $2929\text{ cm}^{-1}$ ,  $1638\text{ cm}^{-1}$  đặc trưng liên kết hydrogen của nhóm chức hydroxyl và silanol, dao động kéo giãn của nhóm  $-CH_2$ , và dao động của các phân tử nước trong cấu trúc tinh bột. Ngoài ra, vật liệu MMT-tinh bột xuất hiện các đỉnh ở vị trí  $1416\text{ cm}^{-1}$  và  $995\text{ cm}^{-1}$  tương ứng với dao động biến dạng liên kết C-O-H và C-O-C trong cấu trúc. Sau thực hiện quá trình hấp phụ ion  $Pb^{2+}$  lên trên MMT-tinh bột. Kết quả phổ hồng ngoại của vật liệu cho thấy vị trí của nhóm chức  $-OH$  bị dịch chuyển từ vị trí hấp thụ  $3341\text{ cm}^{-1}$  đến vị trí  $3301\text{ cm}^{-1}$  do trong phân tử số lượng các nhóm chức hydroxyl và silanol trong cấu

trúc của MMT-tinh bột bị giảm vì vật liệu này đã tạo thành sự liên kết giữa các nhóm hydroxyl với ion  $Pb^{2+}$  trong sản phẩm.



Hình 3.29. Phổ hồng ngoại của MMT-tinh bột trước và sau quá trình hấp phụ.

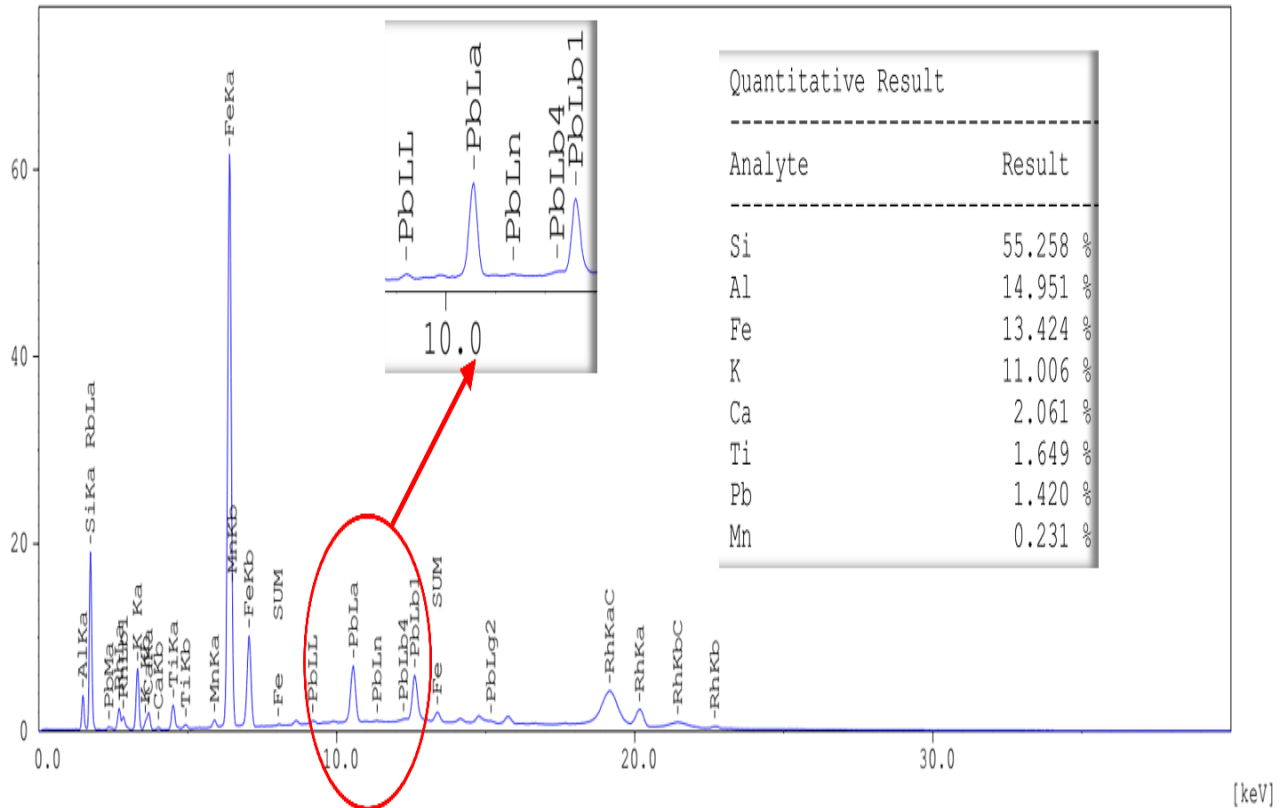
Khi tiến hành phân tích quang phổ tán xạ năng lượng vật liệu MMT-tinh bột sau quá trình hấp phụ kim loại Pb. Thành phần hóa học của các nguyên tố trong sản phẩm như sau: Si 55,3 %; Al 15 %; Fe 13,4 %; K 11 %; Ca 2,1 %; Ti 1,6 %; Pb 1,4 %; Mn 0,2 %. Trong quang phổ tán xạ năng lượng xuất hiện nguyên tố Pb trong giản đồ năng lượng và các vùng năng lượng đặc trưng của nguyên tố Pb nằm ở những vị trí khác nhau như: 9,2 keV, 10,56 keV, 11,36 keV, 12,24 keV, 12,62 keV trong phổ tán xạ năng lượng của vật liệu này giống với nghiên cứu của tác giả Banás [114].



Tóm lại, khi tiến hành phân tích quang phổ hồng ngoại và quang phổ tán xạ năng lượng trên vật liệu MMT-tinh bột cho thấy rằng vật liệu đã hấp phụ kim loại Pb vào trong cấu trúc bằng liên kết của các nhóm chức hydroxyl hay silanol trên bề mặt của vật liệu.

Sample : MMT-Tinhbot-Pb      Group : easy-Hung-He      Date : 2023-08-01 11:09:41  
 Operator:      Comment :      01/01

[cps/uA] Na-U



Hình 3.30. Quang phổ tán xạ năng lượng của MMT-tinh bột khi hấp phụ Pb.

Từ các kết quả của quá trình thực nghiệm được tiến hành nghiên cứu trên MMT-tinh bột, nhóm tác giả đưa ra các kết luận về tính chất của vật liệu như sau:

- pH của dung dịch tối ưu cho quá trình nghiên cứu là 5 cho ba ion kim loại trên để thực hiện phản ứng hấp phụ.
- Khối lượng tối ưu của quá trình hấp phụ là 20 (g/L) với hiệu suất hấp phụ lần lượt của  $Pb^{2+}$  là 95,2 %,  $Cd^{2+}$  là 91,1 %, và  $Ni^{2+}$  là 85%.
- Các nghiên cứu của quá trình động học hấp phụ ba ion kim loại trên tuân theo phương trình động học bậc với hệ số tương quan > 0,99.
- Mô hình Langmuir có hệ số tương quan lớn hơn so với mô hình Freundlich, Sips, Redlich-Peterson. Kết quả phân tích các mô hình nhiệt

động học hấp phụ cho thấy dung lượng hấp phụ của mô hình Langmuir đạt dung lượng hấp phụ cực đại lần lượt là:  $Pb^{2+}$  21,5 (mg/g) >  $Cd^{2+}$  4,2 (mg/g) >  $Ni^{2+}$  2,7 (mg/g).

### 3.6.2 Sự hấp phụ ion $Pb^{2+}$ trên MMT, MMT-tinh bột, MMT-tinh bột oxi hoá

Tiến hành so sánh phân tích dung lượng hấp phụ của MMT, MMT-tinh bột oxi hóa, MMT-tinh bột trong cùng một điều kiện ở **Bảng 3.14**. Kết quả của nghiên cứu loại bỏ MMT-tinh bột lớn hơn MMT, MMT-tinh bột oxi hóa. Do MMT-tinh bột có các nhóm chức hydroxyl của tinh bột và các nhóm  $SiO^4$  mang điện tích âm trên MMT sử dụng lực liên kết ion với ion  $Pb^{2+}$  trong cấu trúc MMT nên giá trị dung lượng thực nghiệm của MMT-tinh bột cao hơn MMT, MMT-tinh bột oxi hóa. Ngoài ra, MMT-tinh bột oxi hóa do một phần cấu trúc bị chuyển thành nhóm chức aldehyde nên giá trị dung lượng của  $Pb^{2+}$  thấp hơn so với MMT-tinh bột. Quá trình loại bỏ ion  $Pb^{2+}$  khi tiến hành đánh giá thực cho thấy rằng dung lượng hấp phụ của MMT-tinh bột lớn hơn MMT, MMT-tinh bột dựa trên các giải thích về quá trình hấp phụ thông qua các nhóm chức của vật liệu.

*Bảng 3.14.* So sánh khả năng hấp phụ của  $Pb^{2+}$  trên MMT, MMT-tinh bột oxi hóa, MMT-tinh bột.

Vật liệu hấp phụ	Điều kiện hấp phụ vật liệu	$q_e$ ( $Pb^{2+}$ )(mg/g)
MMT	• Dung dịch $Pb^{2+}$ ở pH 5	8,2
MMT-tinh bột oxi hóa	• T = 60 phút • C = 400 mg/L	16,4
MMT-tinh bột	• Khối lượng của vật liệu hấp phụ 20 g/L	19,9

## CHƯƠNG 4. KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ

### 4.1 Kết luận

Luận án này đã sử dụng nguyên liệu có nguồn gốc hữu cơ là tinh bột và thực hiện quá trình biến tính tinh bột để tạo thành một loại tinh bột oxi hóa mới. Từ hai nguồn tinh bột trên, tiến hành biến tính với MMT tinh chế để tạo thành hai vật liệu hấp phụ mới. Sau đó, hai vật liệu tổng hợp này thực hiện quá trình khảo sát khả năng hấp phụ các ion kim loại  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  và màu nhuộm CV trong nước. Kết quả thực nghiệm sau quá trình thí nghiệm của luận án đã đạt được các nội dung sau:

- 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 đạt hiệu suất của quá trình phản ứng đạt giá trị là 47,5 %.
- 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 cột có chiều cao 1 m và đường kính 15 cm.
- Nghiên cứu đã tổng hợp thành công vật liệu MMT-tinh bột từ nguồn MMT đã được tinh chế biến tính tinh bột. Trong đó, vật liệu MMT-tinh bột có dạng hình cầu, diện tích bề mặt 12,9 ( $m^2/g$ ), 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 oxi hóa từ nguồn MMT đã tinh chế với tinh bột oxi hóa được tổng hợp và vật liệu có độ bền nhiệt 500 °C.
- Nghiên cứu quá trình hấp phụ động học đối với các ion  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  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 trên các nhóm chức hydroxyl hay silanol trên bề mặt của vật liệu. 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  $Pb^{2+}$ , 4,2 ( $mg/g$ ) đối với  $Cd^{2+}$  và 2,7 ( $mg/g$ ) đối với  $Ni^{2+}$ .
- Nghiên cứu động học của quá trình hấp phụ 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 sau:

- Ứng dụng thực tế quá trình hấp phụ các ion kim loại trong xử lý nước thải tại các bệnh viện và nước thải công nghiệp đặc biệt những nhà máy xi măng có nguồn thải rất lớn các ion kim loại nặng.
- 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.

### NHỮNG ĐÓNG GÓP MỚI CỦA LUẬN ÁN

1. Luận án đã tổng hợp thành công hai vật liệu mới là MMT-tinh bột, MMT-tinh bột oxi hóa có thành phần hữu cơ là tinh bột, tinh bột oxi hóa đã được tổng hợp từ nguồn nguyên liệu tinh bột ban đầu. Một phần cấu trúc của hai vật liệu này có khả năng phân hủy trong môi trường do có thành phần tinh bột hiện diện bên trong cấu trúc. Sau đó, tiến hành đánh giá tính chất của hai vật liệu này bằng các phương pháp phân tích hiện đại như: FESEM-EDX, FTIR, XRD, EDX, BET, ICP-OES.
2. Hai vật liệu tổng hợp từ nguồn nguyên liệu tinh bột, tinh bột oxi hóa được tiến hành đánh giá khả năng hấp phụ các ion  $Pb^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  thông qua các mô hình động học và nhiệt động học, các điều kiện ảnh hưởng đến sự hấp phụ ở ba ion kim loại trên. Sử dụng điều kiện tối ưu của quá trình hấp phụ MMT-tinh bột so sánh sự hấp phụ của ion  $Pb^{2+}$  với MMT, MMT-tinh bột oxi hóa.
3. Đã tiến hành đánh giá khả năng hấp phụ tối ưu đối với màu nhuộm CV trên vật liệu MMT-tinh bột tuân theo mô hình động học bậc 2 và phương trình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir. Sau đó, tiến hành so sánh đánh giá dung lượng hấp phụ với hai vật liệu MMT, MMT-tinh bột oxi hóa.

**DANH MỤC CÁC CÔNG TRÌNH ĐÃ CÔNG BỐ**

1. *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. *Cassava starch modified montmorillonite – an efficient material for removal of crystal violet dye from contaminated aqueous solution*, **Research Journal of Chemistry and Environment**, 2024, 28 (6), 1-8.

**TÀI LIỆU THAM KHẢO**

- [1] X. Gao, C. Guo, J. Hao, Z. Zhao, H. Long, M. Li, Adsorption of heavy metal ions by sodium alginate based adsorbent-a review and new perspectives, *International Journal of Biological Macromolecules*, **2020**, 164, 4423-4434.
- [2] L. Ramrakhiani, S. Ghosh, S. Sarkar, S. Majumdar, Heavy metal biosorption in multi component system on dried activated sludge: investigation of adsorption mechanism by surface characterization, *Materials Today: Proceedings*, **2016**, 3(10, Part A), 3538-3552.
- [3] G. Moussavi, M. Mahmoudi, Removal of azo and anthraquinone reactive dyes from industrial wastewaters using MgO nanoparticles, *Journal of Hazardous Materials*, **2009**, 168(2), 806-812.
- [4] X. Chen, S. Yan, H. Wang, Z. Hu, X. Wang, M. Huo, Aerobic oxidation of starch catalyzed by isopolyoxovanadate  $\text{Na}_4\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6\text{V}_{10}\text{O}_{28}$ , *Carbohydrate Polymers*, **2015**, 117, 673-680.
- [5] L. G. H. Komatsu, W. L. Oliani, A. B. Lugao, D. F. Parra, Nanocomposites of irradiated polypropylene with clay are degradable, *Radiation Physics and Chemistry*, **2016**, 118, 11-15.
- [6] Q. Chen, J. Zheng, L. Wen, C. Yang, L. Zhang, A multi-functional-group modified cellulose for enhanced heavy metal cadmium adsorption: Performance and quantum chemical mechanism, *Chemosphere*, **2019**, 224, 509-518.
- [7] X. Yang, L. Liu, W. Tan, C. Liu, Z. Dang, G. Qiu, Remediation of heavy metal contaminated soils by organic acid extraction and electrochemical adsorption, *Environmental Pollution*, **2020**, 264.
- [8] L. Largitte, R. Pasquier, A review of the kinetics adsorption models and their application to the adsorption of lead by an activated carbon, *Chemical Engineering Research and Design*, **2016**, 109, 495-504.

- [9] M. Sultana, M. H. Rownok, M. Sabrin, M. H. Rahaman, S. M. N. Alam, A review on experimental chemically modified activated carbon to enhance dye and heavy metals adsorption, *Cleaner Engineering and Technology*, **2022**, 6.
- [10] T. C. Chandra, M. M. Mirna, Y. Sudaryanto, S. Ismadji, Adsorption of basic dye onto activated carbon prepared from durian shell: Studies of adsorption equilibrium and kinetics, *Chemical Engineering Journal*, **2007**, 127(1), 121-129.
- [11] N. Masina, Y. E. Choonara, P. Kumar, L. C. du Toit, M. Govender, S. Indermun, V. Pillay, A review of the chemical modification techniques of starch, *Carbohydrate Polymers*, **2017**, 157, 1226-1236.
- [12] N. Nishat, A. Malik, Biodegradable coordination polymer: Polycondensation of glutaraldehyde and starch in complex formation with transition metals Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II), *Arabian Journal of Chemistry*, **2012**, 3.
- [13] M. Haroon, I. Wang, H. Yu, N. Abbasi, Z. Abdin, M. Saleem, R. U. Khan, R. Summe Ullah, Q. Chen, J. Wu, Chemical modification of starch and its application as an adsorbent material, *RSC Adv.*, **2016**, 6.
- [14] Q. Liu, F. Li, H. Lu, M. Li, J. Liu, S. Zhang, Q. Sun, L. Xiong, Enhanced dispersion stability and heavy metal ion adsorption capability of oxidized starch nanoparticles, *Food Chemistry*, **2018**, 242, 256-263.
- [15] S. Zarei, M. Sadeghi, G. Bardajee, Dye removal from aqueous solutions using novel nanocomposite hydrogel derived from sodium montmorillonite nanoclay and modified starch, *International Journal of Environmental Science and Technology*, **2017**, 15.
- [16] S. Lawchoochaisakul, P. Monvisade, P. Siriphannon, Cationic starch intercalated montmorillonite nanocomposites as natural based adsorbent for dye removal, *Carbohydrate Polymers*, **2021**, 253.

- [17] T. T. K. Ngân, L. V. Thuận, Nghiên cứu xử lý ion kim loại đồng bằng vật liệu hấp phụ trên cơ sở đất sét Cổ Định - Thanh Hóa, *Tạp chí Khoa Học và Công Nghệ Đà Nẵng*, **2018**, 128(7), 42-46.
- [18] T. T. D. Thuận, P. H. Lê, Nghiên cứu loại bỏ ion kim loại chì trong nước bằng vật liệu Bentonite và Nano composite bentonite tích hợp Hydroxyapatite khuyết canxi, *Tạp chí Khoa học và Công nghệ*, **2022**, 55.
- [19] S. K. Mary, R. R. Koshy, R. Arunima, S. Thomas, L. A. Pothen, A review of recent advances in starch-based materials: Bionanocomposites, pH sensitive films, aerogels and carbon dots, *Carbohydrate Polymer Technologies and Applications*, **2022**, 3.
- [20] A. Apriyanto, J. Compart, J. Fettke, A review of starch, a unique biopolymer – Structure, metabolism and in planta modifications, *Plant Science*, **2022**, 318.
- [21] F. Haq, H. Yu, L. Wang, L. Teng, M. Haroon, R. U. Khan, S. Mehmood, A. Bilal Ul, R. S. Ullah, A. Khan, A. Nazir, Advances in chemical modifications of starches and their applications, *Carbohydrate Research*, **2019**, 476, 12-35.
- [22] S. Punia, Barley starch modifications: Physical, chemical and enzymatic - A review, *International Journal of Biological Macromolecules*, **2020**, 144, 578-585.
- [23] S. Suri, A. Singh, Modification of starch by novel and traditional ways: influence on the structure and functional properties, *Sustainable Food Technology*, **2023**, 1(3), 348-362.
- [24] L. M. Fonseca, S. L. M. E. Halal, A. R. G. Dias, E. d. R. Zavareze, Physical modification of starch by heat-moisture treatment and annealing and their applications: A review, *Carbohydrate Polymers*, **2021**, 274.



- [25] H. Zhu, S. Chen, Y. Luo, Adsorption mechanisms of hydrogels for heavy metal and organic dyes removal: A short review, *Journal of Agriculture and Food Research*, **2023**, 12.
- [26] S. A. Oyeyinka, O. A. Akintayo, O. A. Adebo, E. Kayitesi, P. B. Njobeh, A review on the physicochemical properties of starches modified by microwave alone and in combination with other methods, *International Journal of Biological Macromolecules*, **2021**, 176, 87-95.
- [27] M. Ghaemy, Z. Sekhavat Pour, Removal of dyes and heavy metal ions from water by magnetic hydrogel beads based on poly(vinyl alcohol)/carboxymethyl starch-g-poly(vinyl imidazole), *RSC Adv.*, **2015**, 5.
- [28] S. Xu, J. Wang, R. Wu, J. Wang, H. Li, Adsorption behaviors of acid and basic dyes on crosslinked amphoteric starch, *Chemical Engineering Journal*, **2006**, 117, 161-167.
- [29] R. Cheng, B. Xiang, Y. Li, M. Zhang, Application of dithiocarbamate-modified starch for dyes removal from aqueous solutions, *Journal of Hazardous Materials*, **2011**, 188(1), 254-260.
- [30] Z. Wang, B. Xiang, R. Cheng, Y. Li, Behaviors and mechanism of acid dyes sorption onto diethylenetriamine-modified native and enzymatic hydrolysis starch, *Journal of Hazardous Materials*, **2010**, 183(1), 224-232.
- [31] R. Cheng, S. Ou, M. Li, Y. Li, B. Xiang, Ethylenediamine modified starch as biosorbent for acid dyes, *Journal of hazardous materials*, **2009**, 172, 1665-70.
- [32] R. Chen, Y. Zhang, L. Shen, X. Wang, J. Chen, A. Ma, W. Jiang, Lead (II) and methylene blue removal using a fully biodegradable hydrogel based on starch immobilized humic acid, *Chemical Engineering Journal*, **2015**, 268, 348-355.

- [33] A. Dong, J. Xie, W. Wang, L. Yu, Q. Liu, Y. Yin, A novel method for amino starch preparation and its adsorption for Cu(II) and Cr(VI), *Journal of Hazardous Materials*, **2010**, 181(1), 448-454.
- [34] B. S. Kim, S. T. Lim, Removal of heavy metal ions from water by cross-linked carboxymethyl corn starch, *Carbohydrate Polymers*, **1999**, 39(3), 217-223.
- [35] W. Tan, Y. Zhang, Y.-s. Szeto, L. Liao, A novel method to prepare chitosan/montmorillonite nanocomposites in the presence of hydroxy-aluminum oligomeric cations, *Composites Science and Technology*, **2008**, 68(14), 2917-2921.
- [36] G. Güçlü, E. Al, S. Emik, T. İyim, S. Özgümüş, M. Özyürek, Removal of Cu<sup>2+</sup> and Pb<sup>2+</sup> Ions from Aqueous Solutions by Starch-Graft-Acrylic Acid/Montmorillonite Superabsorbent Nanocomposite Hydrogels, *Polymer Bulletin*, **2010**, 65, 333-346.
- [37] S. Keleş, G. Güçlü, Competitive Removal of Heavy Metal Ions by Starch-Graft-Acrylic Acid Copolymers, *Polymer-plastics Technology and Engineering - polym-plast technol eng*, **2006**, 45, 365-371.
- [38] S.-M. Xu, S. Feng, G. Peng, J.-D. Wang, A. Yushan, Removal of Pb (II) by crosslinked amphoteric starch containing the carboxymethyl group, *Carbohydrate Polymers*, **2005**, 60(3), 301-305.
- [39] B. Sancey, G. Trunfio, J. Charles, J.-F. Minary, S. Gavaille, P.-M. Badot, G. Crini, Heavy metal removal from industrial effluents by sorption on cross-linked starch: Chemical study and impact on water toxicity, *Journal of Environmental Management*, **2011**, 92(3), 765-772.
- [40] B. Xiang, W. Fan, X. Yi, Z. Wang, F. Gao, Y. Li, H. Gu, Dithiocarbamate-modified starch derivatives with high heavy metal adsorption performance, *Carbohydrate Polymers*, **2016**, 136, 30-37.

- [41] Y. Zheng, S. Hua, A. Wang, Adsorption behavior of Cu<sup>2+</sup> from aqueous solutions onto starch-g-poly(acrylic acid)/sodium humate hydrogels, *Desalination*, **2010**, 263(1), 170-175.
- [42] W. Ding, P. Zhao, R. Li, Removal of Zn (II) ions by dialdehyde 8-aminoquinoline starch from aqueous solution, *Carbohydrate Polymers*, **2011**, 83, 802-807.
- [43] M. Usmani, I. Khan, N. Ahmad, A. H. Bhat, D. K. Sharma, J. A. Rather, S. I. Hassan, Modification of Nanoclay Systems: An Approach to Explore Various Applications, *Nanoclay Reinforced Polymer Composites*, **2016**, 57-83
- [44] S. Arabmofrad, M. Bagheri, H. Rajabi, S. M. Jafari, Nanoadsorbents and nanoporous materials for the food industry, *Academic Press*, **2020**, 107-159
- [45] D. Hao, Y. Yao, J. Fu, J. R. Michalski, K. Song, The Laboratory-Based HySpex Features of Chlorite as the Exploration Tool for High-Grade Iron Ore in Anshan-Benxi Area, Liaoning Province, Northeast China, *Applied Sciences*, **2020**, 10.
- [46] M. Al Kausor, S. Sen Gupta, K. G. Bhattacharyya, D. Chakraborty, Montmorillonite and modified montmorillonite as adsorbents for removal of water soluble organic dyes: A review on current status of the art, *Inorganic Chemistry Communications*, **2022**, 143.
- [47] H. Shao, X. Liu, Z. Zhou, B. Zhao, Z. Chen, M. Xu, Elemental mercury removal using a novel KI modified bentonite supported by starch sorbent, *Chemical Engineering Journal*, **2016**, 291, 306-316.
- [48] Y. Abdellaoui, M. T. Olguín, M. Abatal, B. Ali, S. E. Díaz Méndez, A. A. Santiago, Comparison of the divalent heavy metals (Pb, Cu and Cd) adsorption behavior by montmorillonite-KSF and their calcium- and sodium-forms, *Superlattices and Microstructures*, **2019**, 127, 165-175.

- [49] O. Abollino, A. Giacomino, M. Malandrino, E. Mentasti, Interaction of metal ions with montmorillonite and vermiculite, *Applied Clay Science*, **2008**, 38(3), 227-236.
- [50] A. Achazhiyath Edathil, I. Shittu, J. Hisham Zain, F. Banat, M. Abu Haija, Novel magnetic coffee waste nanocomposite as effective bioadsorbent for Pb(II) removal from aqueous solutions, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **2018**, 6.
- [51] A. Kaya, A. H. Ören, Adsorption of zinc from aqueous solutions to bentonite, *Journal of Hazardous Materials*, **2005**, 125(1), 183-189.
- [52] A. Sadeghianmaryan, M. Montazer, T. Harifi, One step synthesis of silver nanoparticles and discoloration of blue cotton denim garment in alkali media, *Journal of Polymer Research*, **2013**, 20.
- [53] C. O. Ijagbemi, M.-H. Baek, D.-S. Kim, Montmorillonite surface properties and sorption characteristics for heavy metal removal from aqueous solutions, *Journal of Hazardous Materials*, **2009**, 166(1), 538-546.
- [54] H. Wang, H. Tang, Z. Liu, X. Zhang, Z. Hao, Z. Liu, Removal of cobalt(II) ion from aqueous solution by chitosan–montmorillonite, *Journal of Environmental Sciences*, **2014**, 26(9), 1879-1884.
- [55] K. G. Bhattacharyya, S. S. Gupta, Adsorptive accumulation of Cd(II), Co(II), Cu(II), Pb(II), and Ni(II) from water on montmorillonite: Influence of acid activation, *Journal of Colloid and Interface Science*, **2007**, 310(2), 411-424.
- [56] G. Lv, C. W. Pearce, A. Gleason, L. Liao, M. P. MacWilliams, Z. Li, Influence of montmorillonite on antimicrobial activity of tetracycline and ciprofloxacin, *Journal of Asian Earth Sciences*, **2013**, 77, 281-286.
- [57] R. Bushra, S. Mohamad, Y. Alias, Y. Jin, M. Ahmad, Current approaches and methodologies to explore the perceptive adsorption mechanism of

- dyes on low-cost agricultural waste: A review, *Microporous and Mesoporous Materials*, **2021**, 319.
- [58] N. T. T. Huyền, Nghiên cứu than sinh học từ thực vật xâm hại để xử lý thuốc nhuộm trong môi trường nước, *Khoa học và Công nghệ Đại Học Duy Tân*, **2020**, 41(4), 78-85.
- [59] N. H. P. Thảo, V. T. Hậu, Chế tạo và nghiên cứu khả năng hấp phụ phẩm nhuộm tím tinh thể trong môi trường nước của vật liệu hấp phụ từ cây sen, *Trường Đại Học Thái Nguyên*, **2018**.
- [60] A. Loqman, B. El Bali, J. Lu'tzenkirchen, P. Weidler, A. Kherbeche, Adsorptive removal of crystal violet dye by a local clay and process optimization by response surface methodology, *Applied Water Science*, **2016**.
- [61] H. Jayasanth Kumari, P. Krishnamoorthy, T. K. Arumugam, S. Radhakrishnan, D. Vasudevan, An efficient removal of crystal violet dye from waste water by adsorption onto TLAC/Chitosan composite: A novel low cost adsorbent, *International Journal of Biological Macromolecules*, **2017**, 96, 324-333.
- [62] H. T. Huy, Hóa Keo, *Nhà Xuất Bản Đại Học Quốc Gia Tp.HCM*, **2000** (Chương 2).
- [63] B. H. Hameed, Equilibrium and kinetic studies of methyl violet sorption by agricultural waste, *Journal of Hazardous Materials*, **2008**, 154(1), 204-212.
- [64] J. L. Marco-Brown, L. Guz, M. S. Olivelli, B. Schampera, R. M. Torres Sánchez, G. Curutchet, R. Candal, New insights on crystal violet dye adsorption on montmorillonite: Kinetics and surface complexes studies, *Chemical Engineering Journal*, **2018**, 333, 495-504.
- [65] S. J. Olusegun, L. F. de Sousa Lima, N. D. S. Mohallem, Enhancement of adsorption capacity of clay through spray drying and surface

- modification process for wastewater treatment, *Chemical Engineering Journal*, **2018**, 334, 1719-1728.
- [66] M. K. Satapathy, P. Das, Optimization of crystal violet dye removal using novel soil-silver nanocomposite as nanoadsorbent using response surface methodology, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **2014**, 2(1), 708-714.
- [67] S. E. Sailed Azizian, Adsorption isotherms and kinetics, *Interface Science and Technology*, **2021**(6), 445-509.
- [68] T. V. Nhân, Hóa lý (tập 2), *Nhà Xuất Bản Giáo Dục*, **2006**, 159-190.
- [69] Đ. V. Phúc, N. N. Tuấn, Sự hấp phụ  $Pb^{2+}$  từ dung dịch nước trên vật liệu chitosan có gắn các phân tử nano  $MnO_2$  : nghiên cứu các mô hình cân bằng nhiệt., *Phân Tích Hóa, Lý, và Sinh học*, **2015**, 4(20), 210-217.
- [70] H. J. Abdoul, M. Yi, M. Prieto, H. Yue, G. J. Ellis, J. H. Clark, V. L. Budarin, P. S. Shuttleworth, Efficient adsorption of bulky reactive dyes from water using sustainably-derived mesoporous carbons, *Environmental Research*, **2023**, 221.
- [71] G. Ohemeng-Boahen, D. D. Sewu, H. N. Tran, S. H. Woo, Enhanced adsorption of congo red from aqueous solution using chitosan/hematite nanocomposite hydrogel capsule fabricated via anionic surfactant gelation, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **2021**, 625.
- [72] M. Sadoq, H. Atlas, S. Imame, A. Kali, A. Amar, I. Loulidi, M. Jabri, B.-E. Sadoq, M. Ouchabi, P. S. Abdullah, F. Boukhelifi, Elimination of crystal violet from aqueous solution by adsorption on naturel polysaccharide: Kinetic, isotherm, thermodynamic studies and mechanism analysis, *Arabian Journal of Chemistry*, **2024**, 17(1).
- [73] T. V. Nhân, Hóa lý (tập 3), *Nhà Xuất Bản Giáo Dục*, **2006**, 9-22.
- [74] W. Wang, J. Ni, L. Chen, Z. Ai, Y. Zhao, S. Song, Synthesis of carboxymethyl cellulose-chitosan-montmorillonite nanosheets

- composite hydrogel for dye effluent remediation, *International Journal of Biological Macromolecules*, **2020**, 165, 1-10.
- [75] D. Tong, K. Fang, H. Yang, J. Wang, C. Zhou, W. Yu, Efficient removal of copper ions using a hydrogel bead triggered by the cationic hectorite clay and anionic sodium alginate, *Environmental Science and Pollution Research*, **2019**, 26.
- [76] S. Chatterjee, N. Guha, S. Krishnan, A. Singh, P. Mathur, D. Rai, Selective and Recyclable Congo Red Dye Adsorption by Spherical Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticles Functionalized with 1,2,4,5-Benzenetetracarboxylic Acid, *Scientific Reports*, **2020**, 10.
- [77] S. Sethi, B. S. Kaith, M. Kaur, N. Sharma, S. Khullar, A hydrogel based on dialdehyde carboxymethyl cellulose–gelatin and its utilization as a bio adsorbent, *Journal of Chemical Sciences*, **2019**, 132(1), 15.
- [78] A. Vu, V. T. Hang, L. Hieu, Chế tạo vật liệu hydrogel tổ hợp của nanocellulose và alginate hướng đến ứng dụng trong xử lý nước thải dệt nhuộm, *Dong Thap University Journal of Science*, **2020**, 9, 41-51.
- [79] E. S. Abdel-Halim, Preparation of starch/poly(N,N-Diethylaminoethyl methacrylate) hydrogel and its use in dye removal from aqueous solutions, *Reactive and Functional Polymers*, **2013**, 73, 1531–1536.
- [80] J. Ma, M. A. Khan, M. Xia, C. Fu, S. Zhu, Y. Chu, W. Lei, F. Wang, Effective adsorption of heavy metal ions by sodium lignosulfonate reformed montmorillonite, *International Journal of Biological Macromolecules*, **2019**, 138, 188-197.
- [81] Y. Zuo, W. Liu, J. Xiao, X. Zhao, Y. Zhu, Y. Wu, Preparation and characterization of dialdehyde starch by one-step acid hydrolysis and oxidation, *International Journal of Biological Macromolecules*, **2017**, 103, 1257-1264.
- [82] O. O. Oluwasina, F. K. Olaleye, S. J. Olusegun, O. O. Oluwasina, N. D. S. Mohallem, Influence of oxidized starch on physicochemical,

- thermal properties, and atomic force micrographs of cassava starch bioplastic film, *International Journal of Biological Macromolecules*, **2019**, 135, 282-293.
- [83] N. T. M. Duyên, Nghiên cứu khả năng xử lý hấp phụ kim loại nặng trong môi trường nước của khoáng sét Việt Nam, *Trường Đại Học Khoa Học Tự Nhiên Tp.HCM*, **2015**.
- [84] Y.-R. Zhang, X.-L. Wang, G.-M. Zhao, Y.-Z. Wang, Preparation and properties of oxidized starch with high degree of oxidation, *Carbohydrate Polymers*, **2012**, 87(4), 2554-2562.
- [85] X. Yi, S. Zhang, B. Ju, Preparation of water-soluble oxidized starch with high carbonyl content by sodium hypochlorite, *Starch - Stärke*, **2014**, 66(1-2), 115-123.
- [86] Y. Peiyao, A. Junjian, Z. Guangyan, W. Lei, P. Wang, Y. Xie, Preparation of Particleboard Using Dialdehyde Starch and Corn Stalk, *BioResources*, **2018**.
- [87] L. F. Hong, L. H. Cheng, C. Y. Lee, K. K. Peh, Characterisation of Physicochemical Properties of Propionylated Corn Starch and Its Application as Stabiliser, *Food Technol Biotechnol*, **2015**, 53(3), 278-285.
- [88] J. Li, M. Zhou, F. Cheng, Y. Lin, L. Shi, P.-X. Zhu, Preparation of oxidized corn starch with high degree of oxidation by fenton-like oxidation assisted with ball milling, *Materials Today Communications*, **2020**, 22, 100793.
- [89] M. Ziegler-Borowska, K. Wegrzynowska-Drzymalska, D. Chelminiak-Dudkiewicz, Photochemical Reactions in Dialdehyde Starch, **2018**, 23(12).
- [90] O. O. Oluwasina, F. K. Olaleye, S. J. Olusegun, O. O. Oluwasina, N. D. S. Mohallem, Influence of oxidized starch on physicomechanical,



thermal properties, and atomic force micrographs of cassava starch bioplastic film, *Int J Biol Macromol*, **2019**, 135, 282-293.

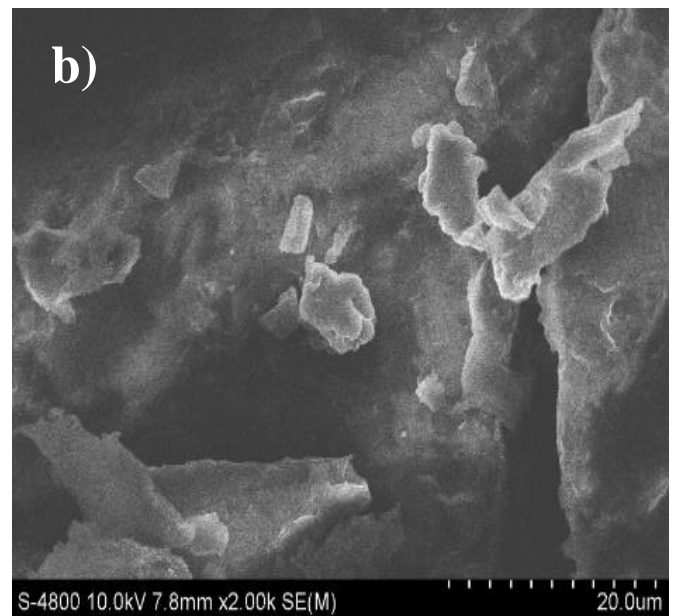
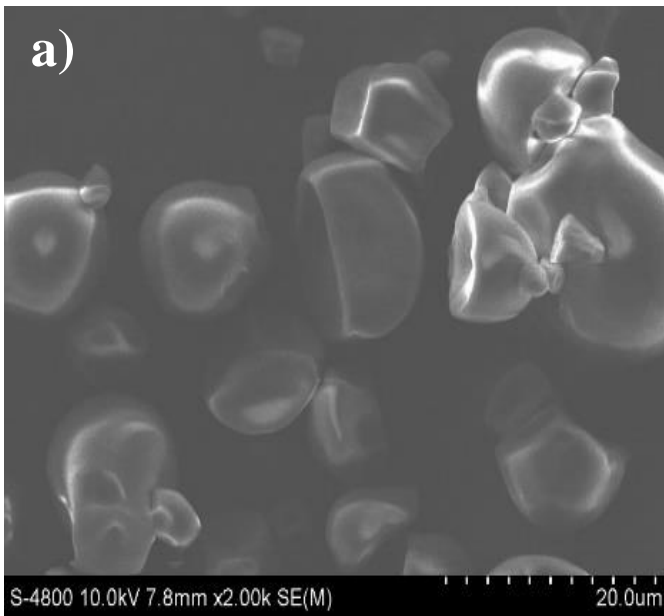
- [91] S. Zhang, Y.-r. Zhang, J. Zhu, X.-l. Wang, K. Yang, Y.-Z. Wang, Modified Corn Starches with Improved Comprehensive Properties for Preparing Thermoplastics, *Starch-starke*, **2007**, 59, 258-268.
- [92] V. Lozano-Morales, I. Gardi, S. Nir, T. Undabeytia, Removal of pharmaceuticals from water by clay-cationic starch sorbents, *Journal of Cleaner Production*, **2018**, 190.
- [93] K. Majdzadeh-Ardakani, A. H. Navarchian, F. Sadeghi, Optimization of mechanical properties of thermoplastic starch/clay nanocomposites, *Carbohydrate Polymers*, **2010**, 79(3), 547-554.
- [94] G. R. Mahdavinia, H. Aghaie, H. Sheykhloie, M. T. Vardini, H. Etemadi, Synthesis of CarAlg/MMt nanocomposite hydrogels and adsorption of cationic crystal violet, *Carbohydrate Polymers*, **2013**, 98(1), 358-365.
- [95] K. Belkassa, M. Khelifa, I. Batonneau-Gener, K. Marouf-Khelifa, A. Khelifa, Understanding of the mechanism of crystal violet adsorption on modified halloysite: Hydrophobicity, performance, and interaction, *Journal of Hazardous Materials*, **2021**, 415, 125656.
- [96] J. Xu, W. Wang, J. Gao, A. Wang, Fabrication of stable glycine/palygorskite nanohybrid via high-pressure homogenization as high-efficient adsorbent for Cs(I) and methyl violet, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, **2017**, 80, 997-1005.
- [97] S. R. Shirsath, A. P. Patil, B. A. Bhanvase, S. H. Sonawane, Ultrasonically prepared poly(acrylamide)-kaolin composite hydrogel for removal of crystal violet dye from wastewater, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **2015**, 3(2), 1152-1162.
- [98] A. Masoumi, K. Hemmati, M. Ghaemy, Low-cost nanoparticles sorbent from modified rice husk and a copolymer for efficient removal of Pb(II) and crystal violet from water, *Chemosphere*, **2016**, 146, 253-262.

- [99] L. R. Martins, J. A. V. Rodrigues, O. F. H. Adarme, T. M. S. Melo, L. V. A. Gurgel, L. F. Gil, Optimization of cellulose and sugarcane bagasse oxidation: Application for adsorptive removal of crystal violet and auramine-O from aqueous solution, *Journal of Colloid and Interface Science*, **2017**, 494, 223-241.
- [100] R. Fabryanty, C. Valencia, F. E. Soetaredjo, J. N. Putro, S. P. Santoso, A. Kurniawan, Y.-H. Ju, S. Ismadji, Removal of crystal violet dye by adsorption using bentonite – alginate composite, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **2017**, 5(6), 5677-5687.
- [101] G. V. Brião, S. L. Jahn, E. L. Foletto, G. L. Dotto, Adsorption of crystal violet dye onto a mesoporous ZSM-5 zeolite synthesized using chitin as template, *Journal of Colloid and Interface Science*, **2017**, 508, 313-322.
- [102] X.-M. Zheng, J.-F. Dou, M. Xia, A.-Z. Ding, Ammonium-pillared montmorillonite-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> composite caged in calcium alginate beads for the removal of Cs<sup>+</sup> from wastewater, *Carbohydrate Polymers*, **2017**, 167, 306-316.
- [103] R. Huang, Q. Lin, Q. Zhong, X. Zhang, X. Wen, H. Luo, Removal of Cd(II) and Pb(II) from aqueous solution by modified attapulgite clay, *Arabian Journal of Chemistry*, **2020**, 13(4), 4994-5008.
- [104] K. Y. Foo, B. H. Hameed, Insights into the modeling of adsorption isotherm systems, *Chemical Engineering Journal*, **2010**, 156(1), 2-10.
- [105] H. N. Tran, S.-J. You, A. Hosseini-Bandegharai, H.-P. Chao, Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: A critical review, *Water Research*, **2017**, 120, 88-116.
- [106] N. Ayawei, A. N. Ebelegi, D. Wankasi, Modelling and Interpretation of Adsorption Isotherms, *Journal of Chemistry*, **2017**, 2017, 3039817.
- [107] W. Zhu, J. Liu, M. Li, Fundamental Studies of Novel Zwitterionic Hybrid Membranes: Kinetic Model and Mechanism Insights into Strontium Removal, *The Scientific World Journal*, **2014**, 2014, 485820.

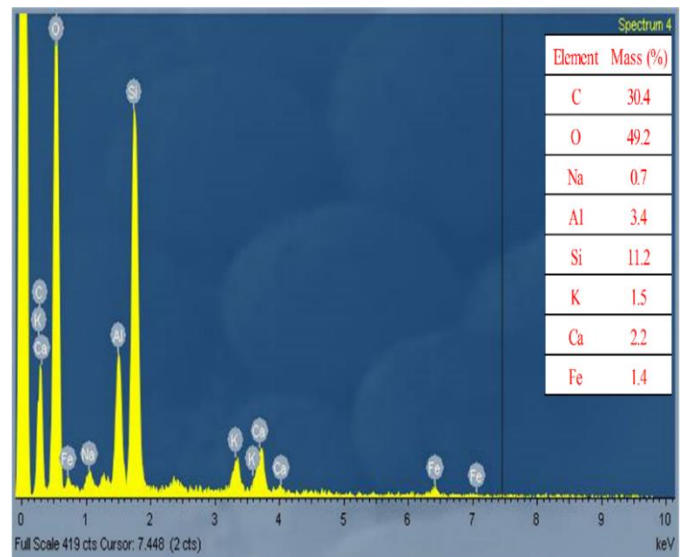
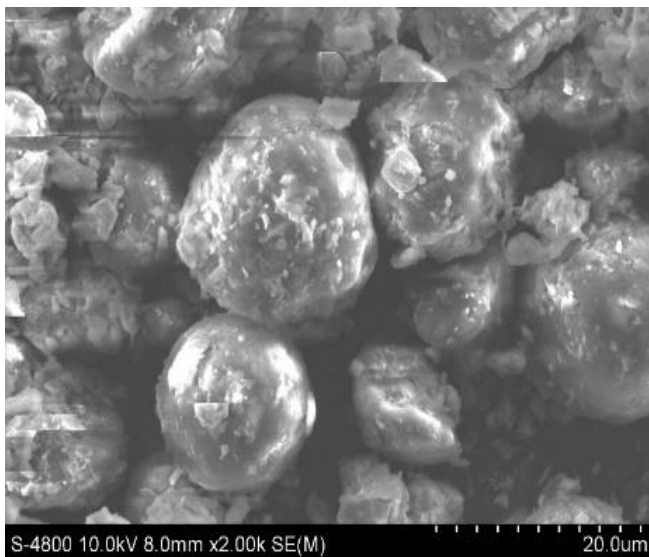
- [108] K. R. Kumrić, A. B. Đukić, T. M. Trtić-Petrović, N. S. Vukelić, Z. Stojanović, J. D. Grbović Novaković, L. L. Matović, Simultaneous Removal of Divalent Heavy Metals from Aqueous Solutions Using Raw and Mechanochemically Treated Interstratified Montmorillonite/Kaolinite Clay, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **2013**, 52(23), 7930-7939.
- [109] R. R. Pawar, Lalhmunsiam, H. C. Bajaj, S.-M. Lee, Activated bentonite as a low-cost adsorbent for the removal of Cu(II) and Pb(II) from aqueous solutions: Batch and column studies, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **2016**, 34, 213-223.
- [110] L. de Pablo, M. L. Chávez, M. Abatal, Adsorption of heavy metals in acid to alkaline environments by montmorillonite and Ca-montmorillonite, *Chemical Engineering Journal*, **2011**, 171(3), 1276-1286.
- [111] A. A. Taha, M. A. Shreadah, H. F. Heiba, A. M. Ahmed, Validity of Egyptian Na-montmorillonite for adsorption of Pb<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup> and Ni<sup>2+</sup> under acidic conditions: characterization, isotherm, kinetics, thermodynamics and application study, *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*, **2017**, 12(2), 292-306.
- [112] C. Irawan, I. F. Nata, C.-K. Lee, Removal of Pb(II) and As(V) using magnetic nanoparticles coated montmorillonite via one-pot solvothermal reaction as adsorbent, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **2019**, 7(2).
- [113] Y. Chen, S. Wang, Y. Li, Y. Liu, Y. Chen, Y. Wu, J. Zhang, H. Li, Z. Peng, R. Xu, Z. Zeng, Adsorption of Pb(II) by tourmaline-montmorillonite composite in aqueous phase, *Journal of Colloid and Interface Science*, **2020**, 575, 367-376.
- [114] D. Banaś, A. Kubala-Kukuś, J. Braziewicz, U. Majewska, M. Pajek, J. Wudarczyk-Moćko, K. Czech, M. Garnuszek, P. Słomkiewicz, B.

Szczepanik, Study of properties of chemically modified samples of halloysite mineral with X-ray fluorescence and X-ray powder diffraction methods, *Radiation Physics and Chemistry*, **2013**, 93, 129-134.

## PHỤ LỤC 1

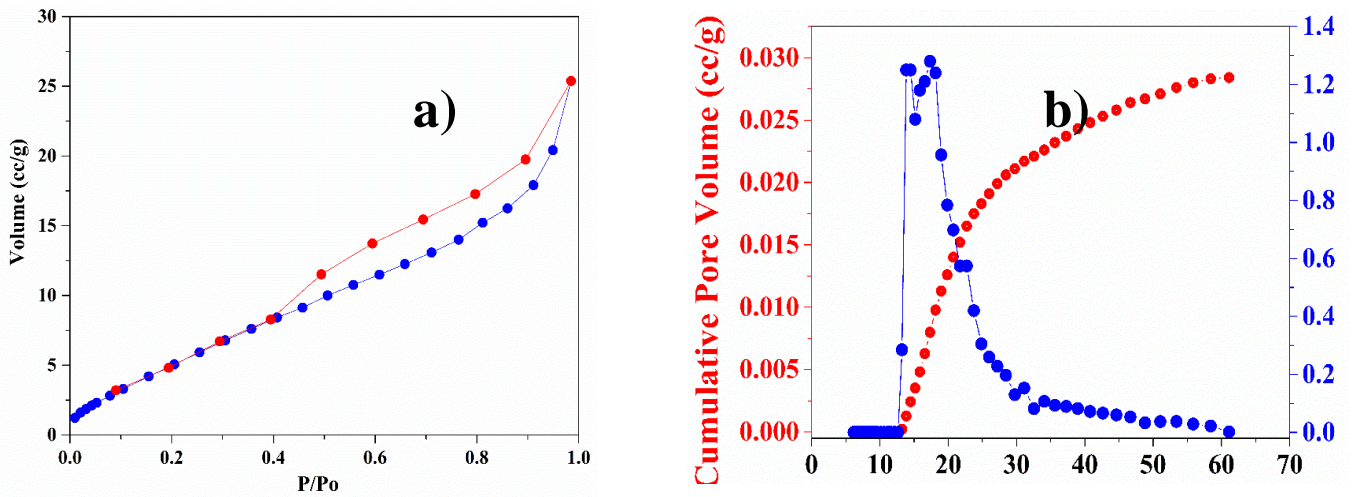


Ảnh kính hiển vi điện tử của bề mặt tinh bột (a), MMT (b).

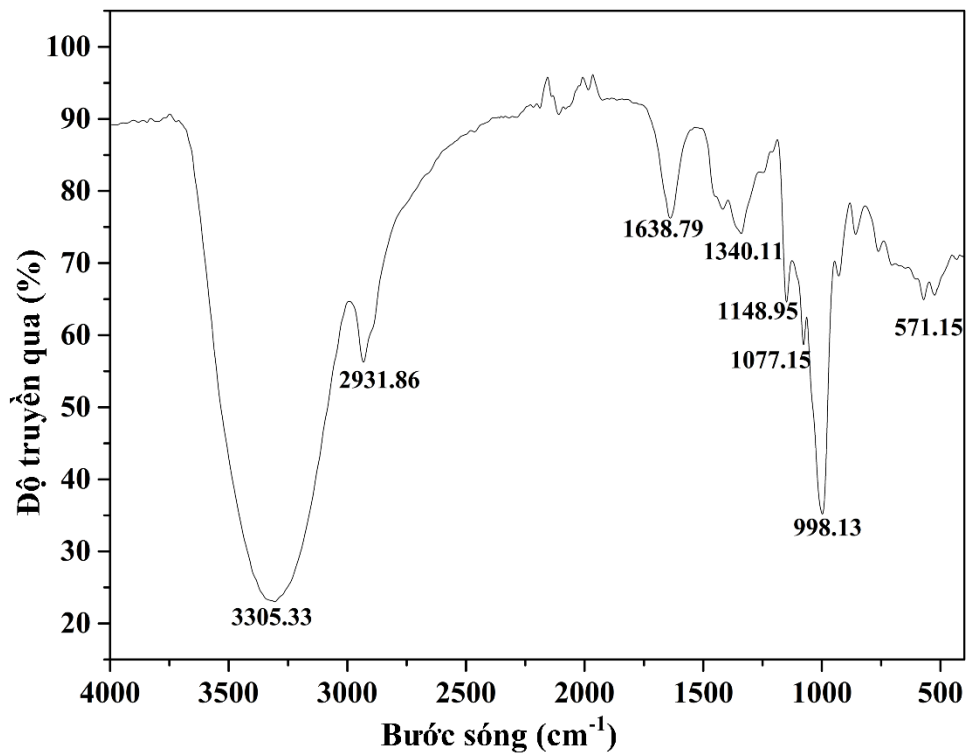


Bề mặt của các mẫu trên ảnh điện tử và kết quả phân tích của MMT-tinh bột.

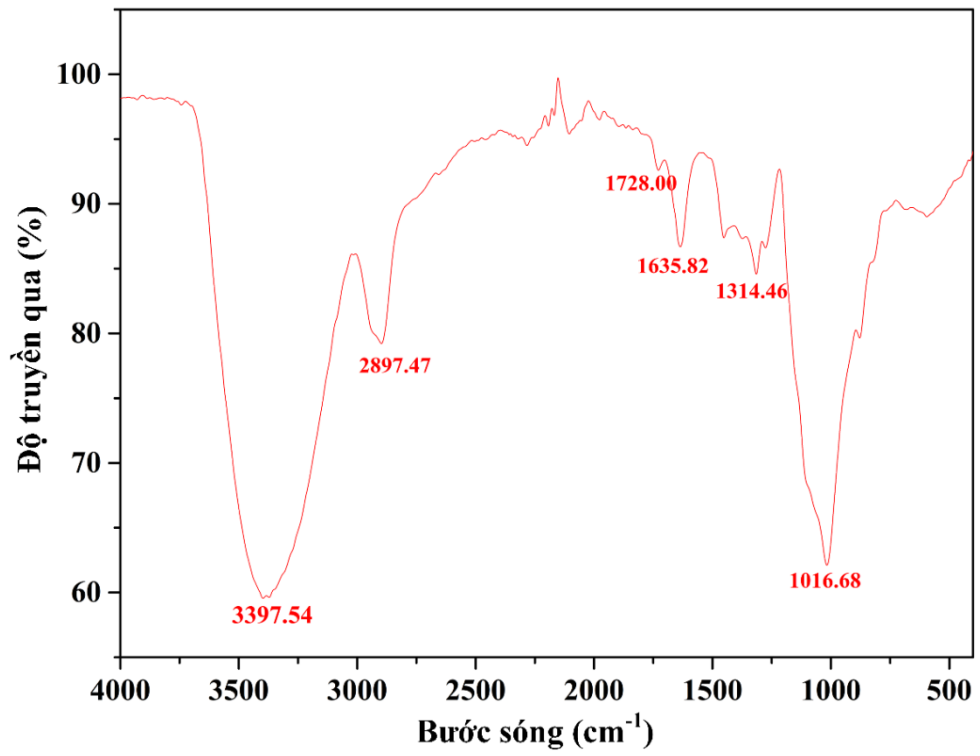
## PHỤ LỤC 2



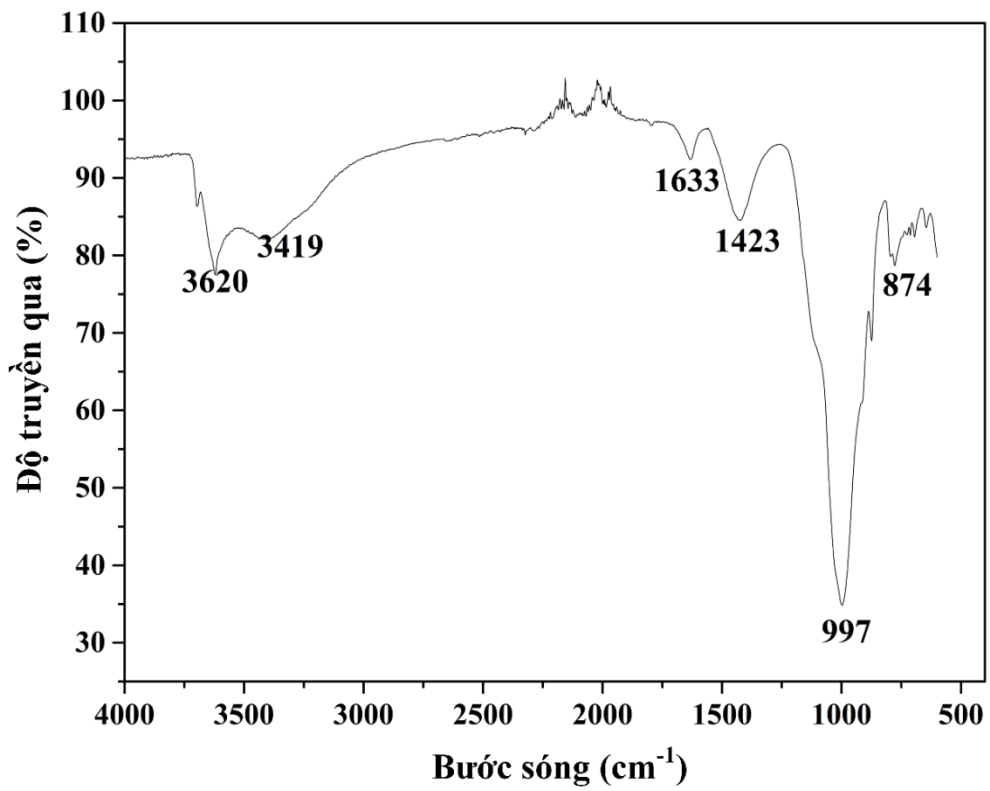
Quá trình đồng rửa giải, hấp phụ (a) và đồ thị biểu diễn kích thước lỗ của MMT - tinh bột (b)



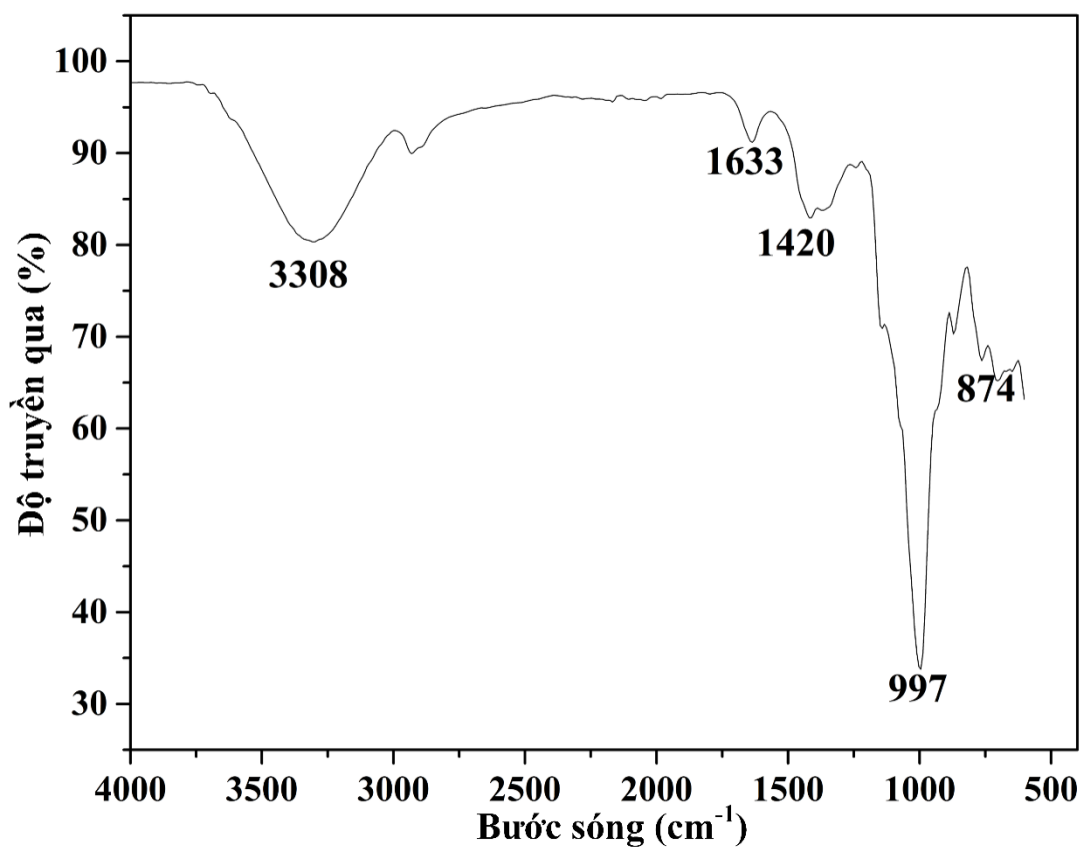
Phổ hồng ngoại của tinh bột



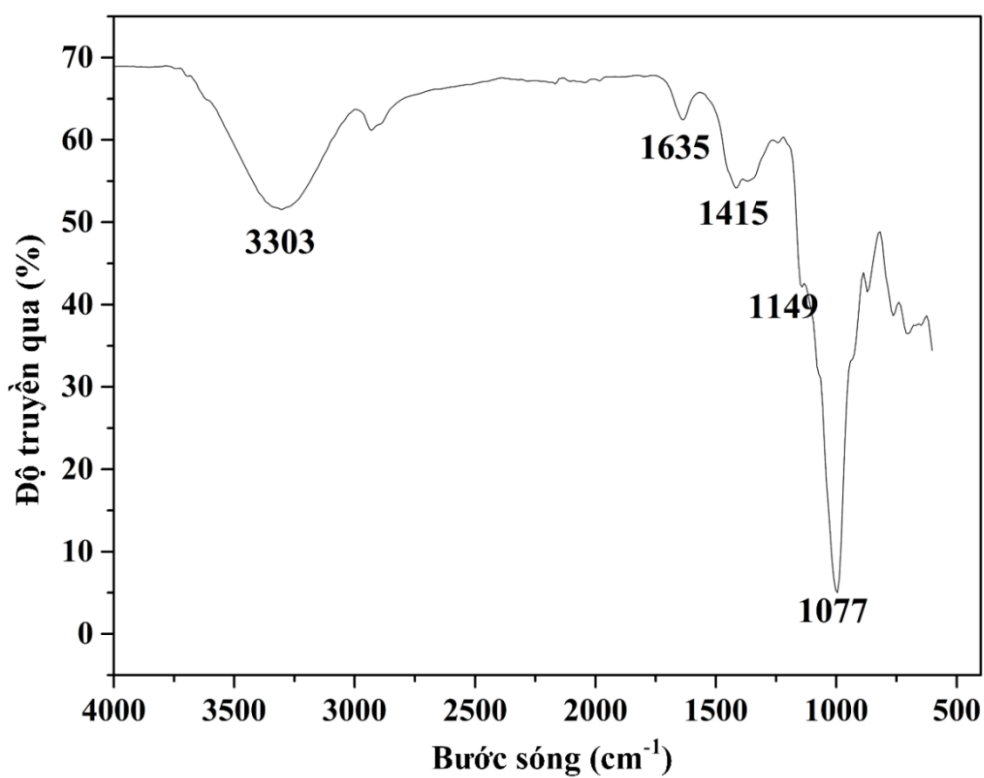
Phổ hồng ngoại của tinh bột oxi hóa



Phổ hồng ngoại của MMT tinh chế



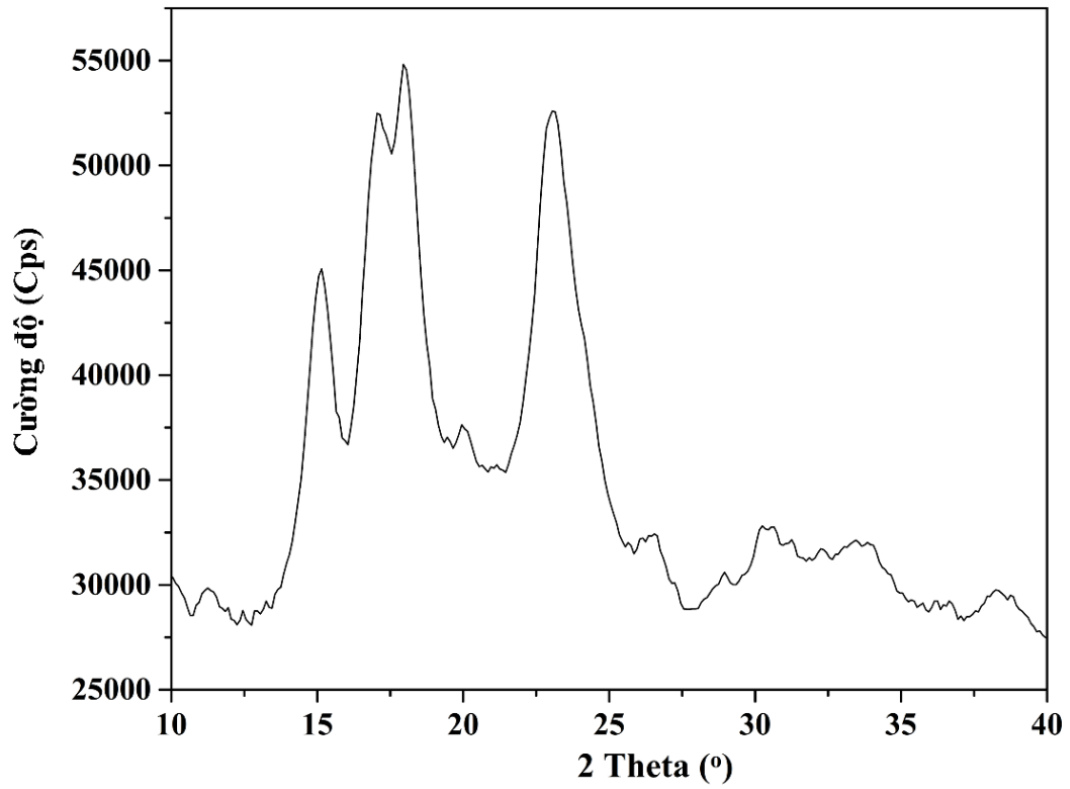
Phổ hồng ngoại của MMT-tinh bột đã tổng hợp



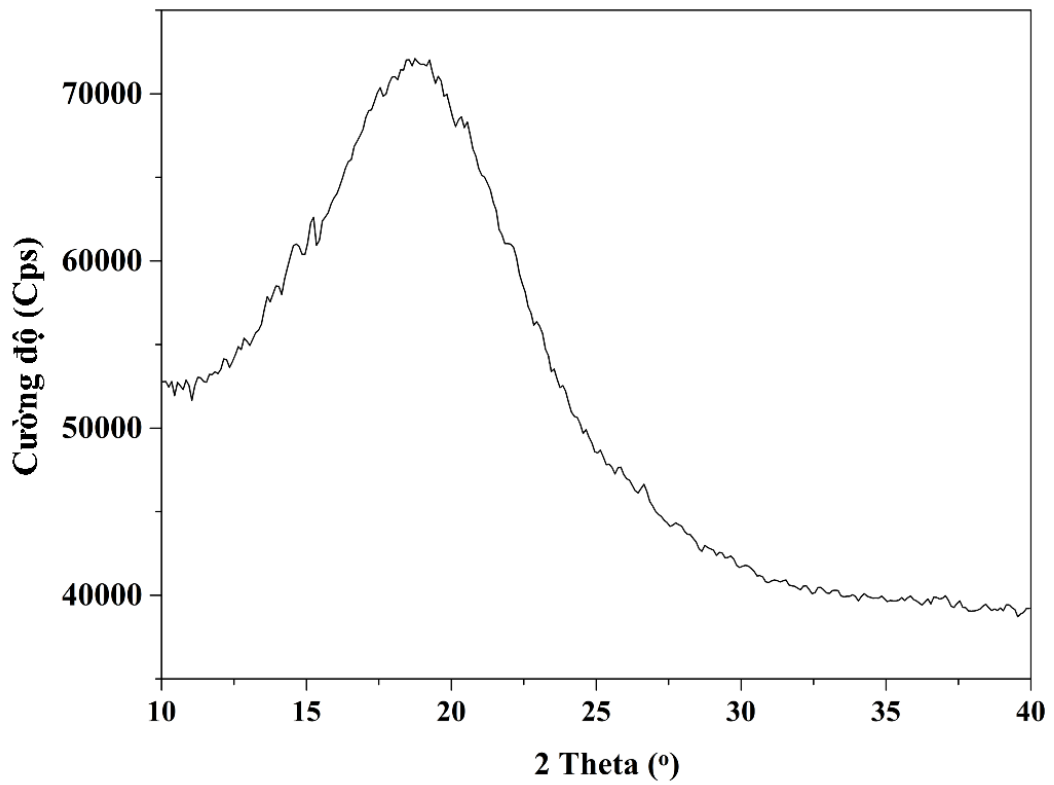
Phổ hồng ngoại của MMT-tinh bột oxi hóa đã tổng hợp

**PHỤ LỤC 3**

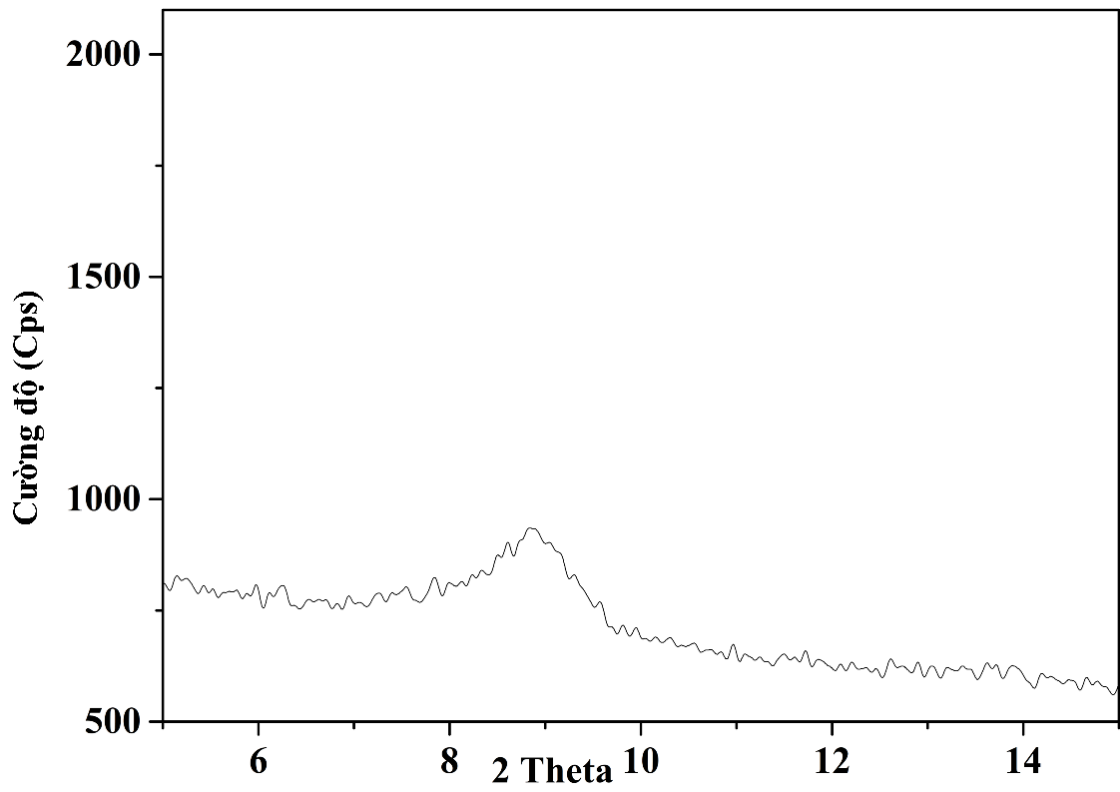




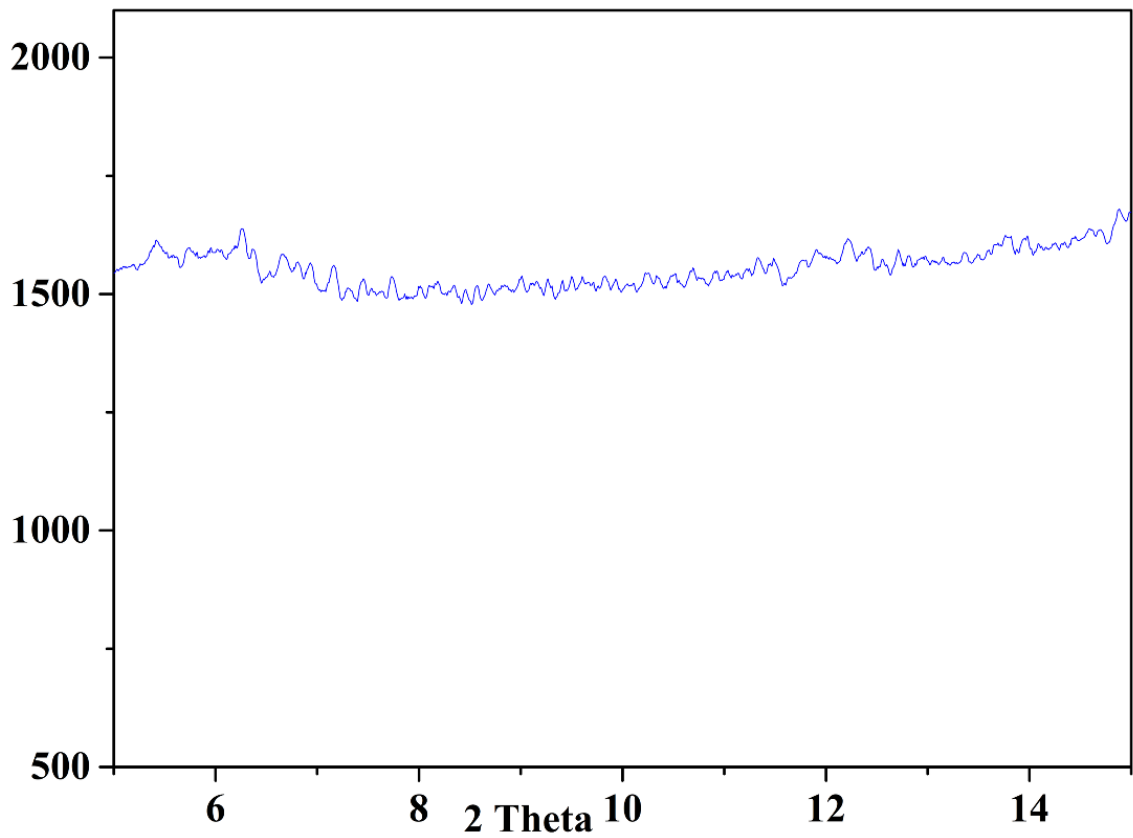
Giản đồ XRD của tinh bột trước khi biến tính



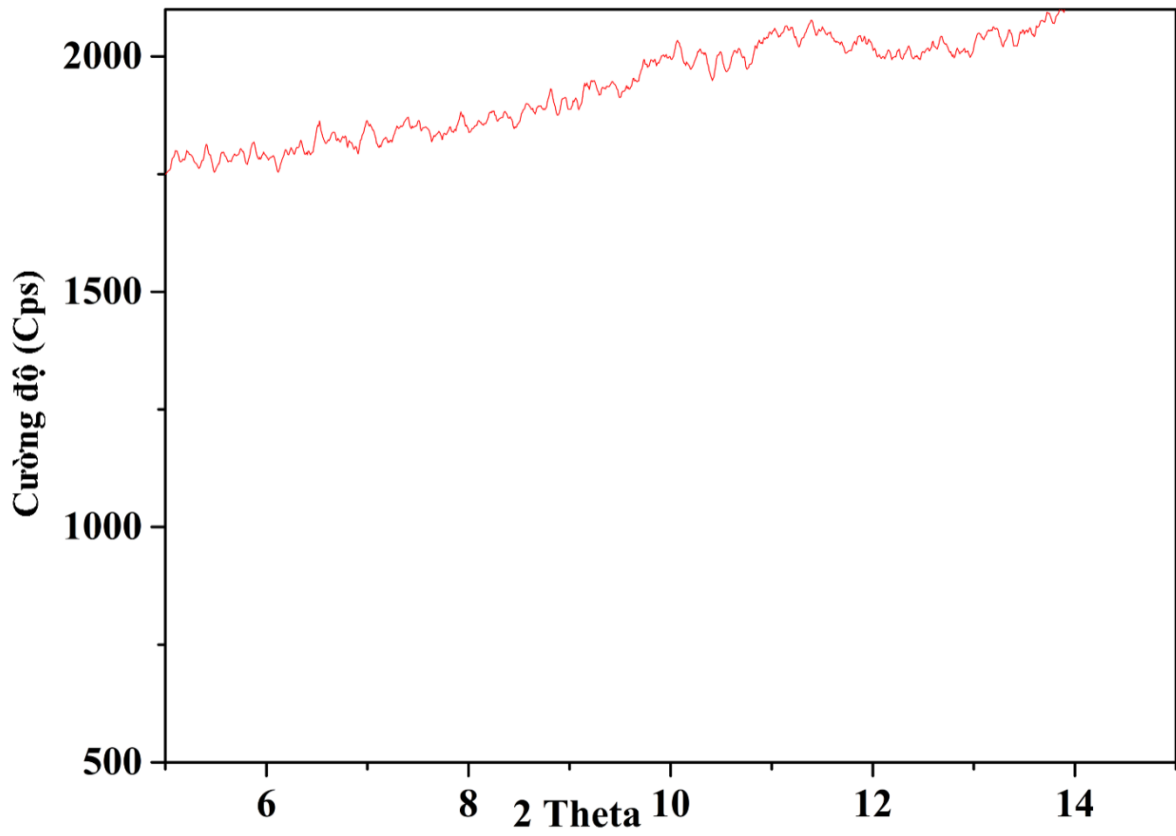
Giản đồ XRD của tinh bột oxi hóa



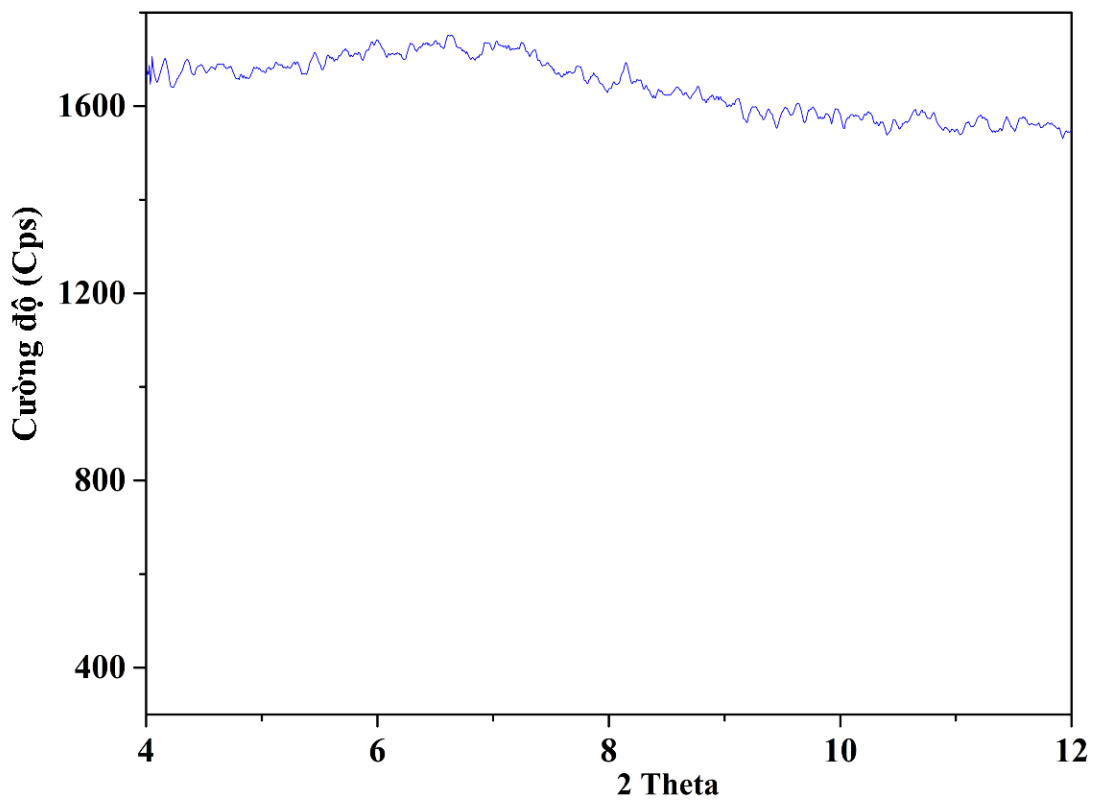
Giản đồ XRD của MMT tinh chế



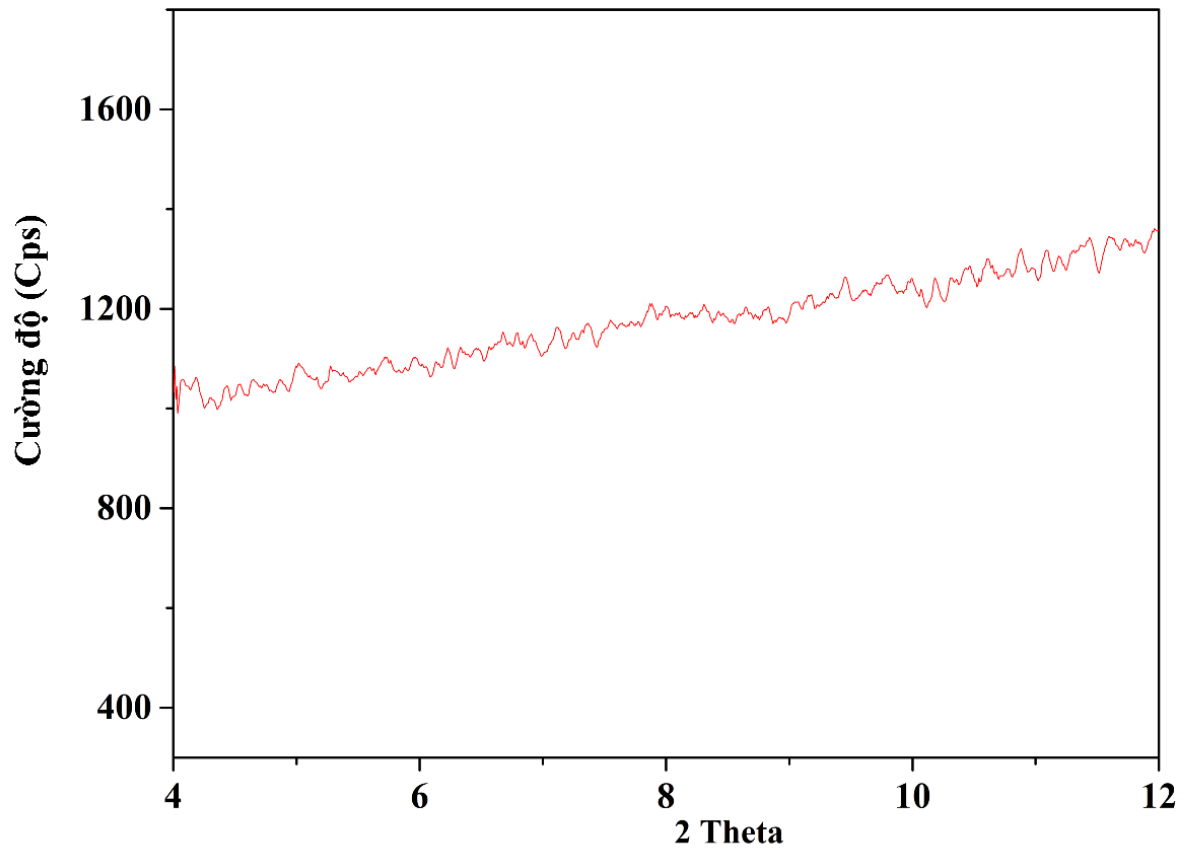
Giản đồ XRD của MMT-tinh bột



Giản đồ XRD của tinh bột

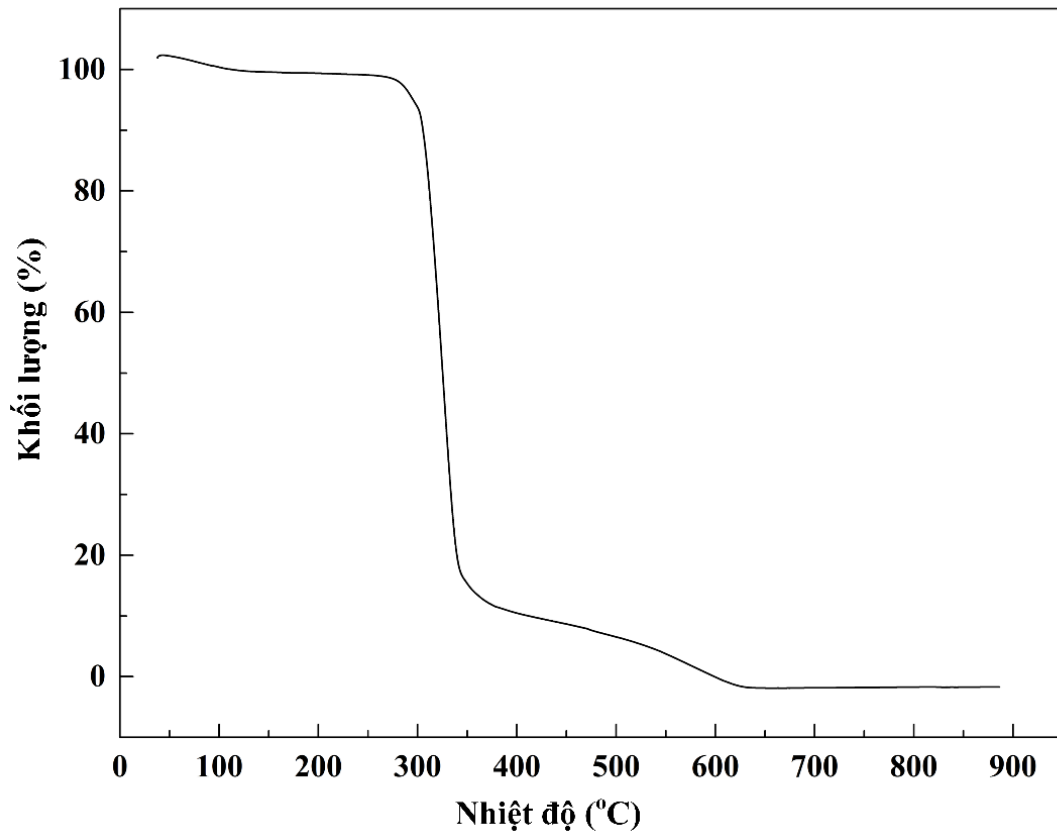


Giản đồ XRD của tinh bột oxi hóa MMT-tinh bột oxi hóa

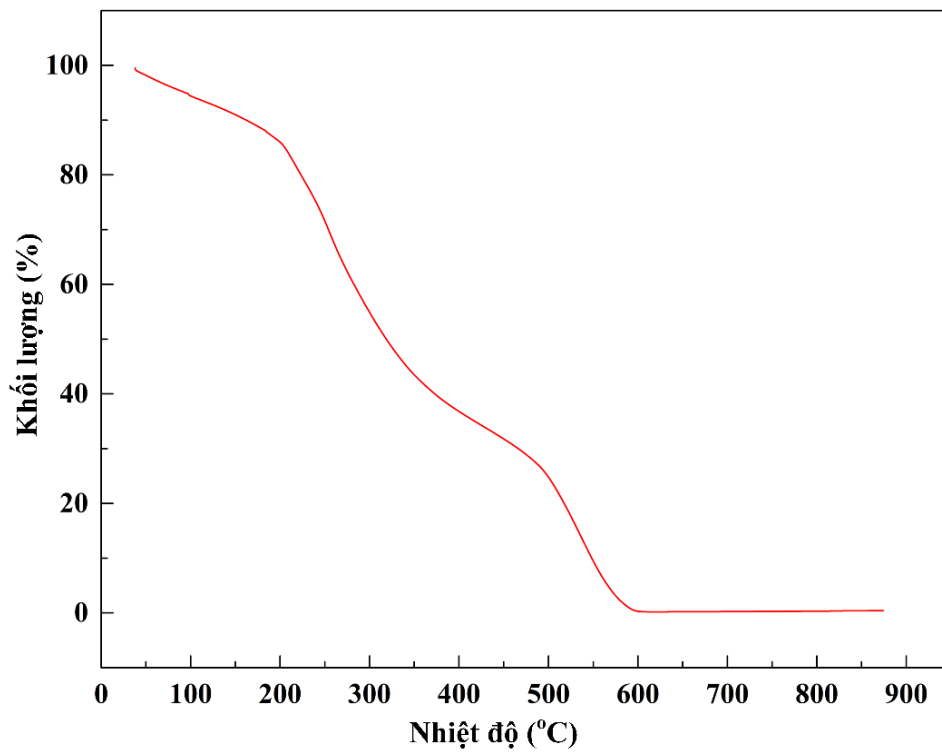


Giản đồ XRD của tinh bột oxy hóa

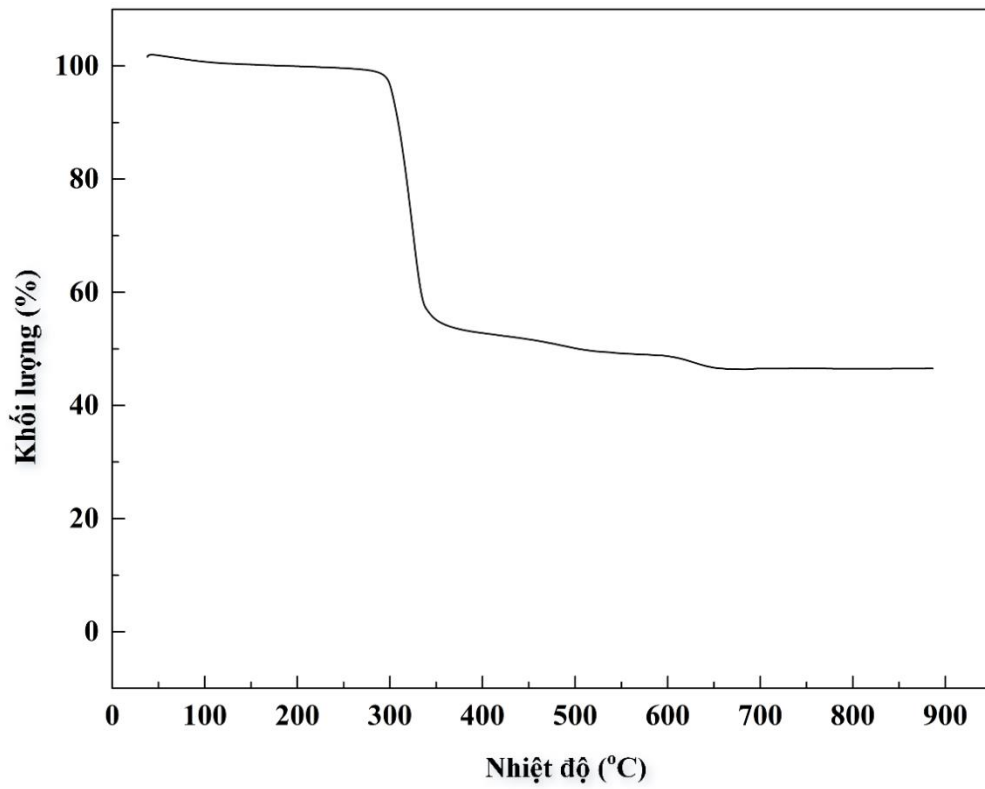
## PHỤ LỤC 4



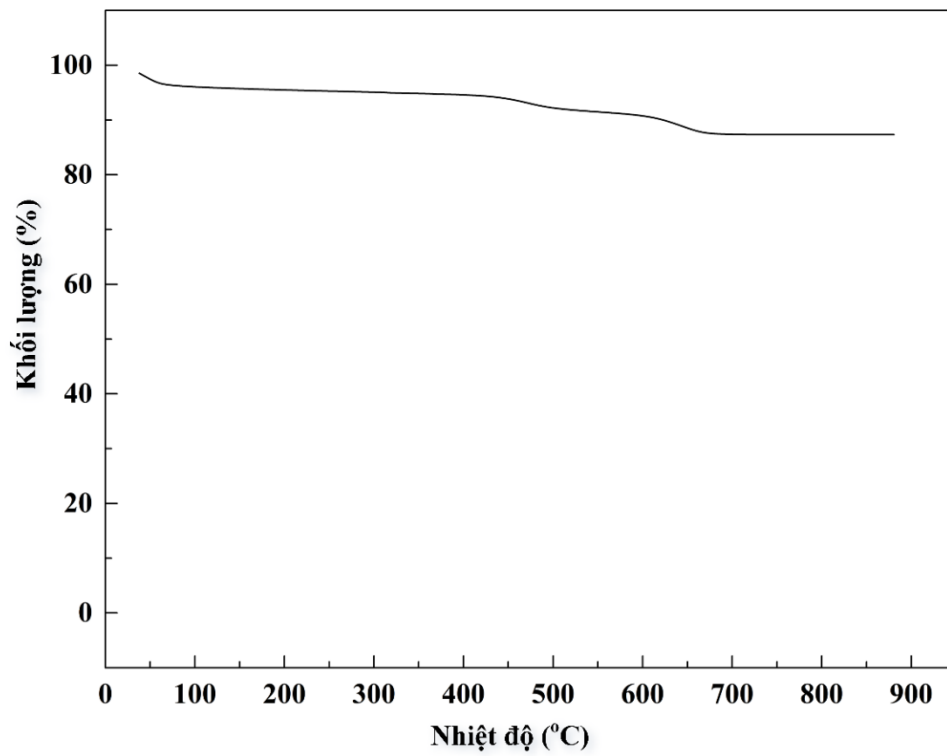
Giản đồ TGA của tinh bột



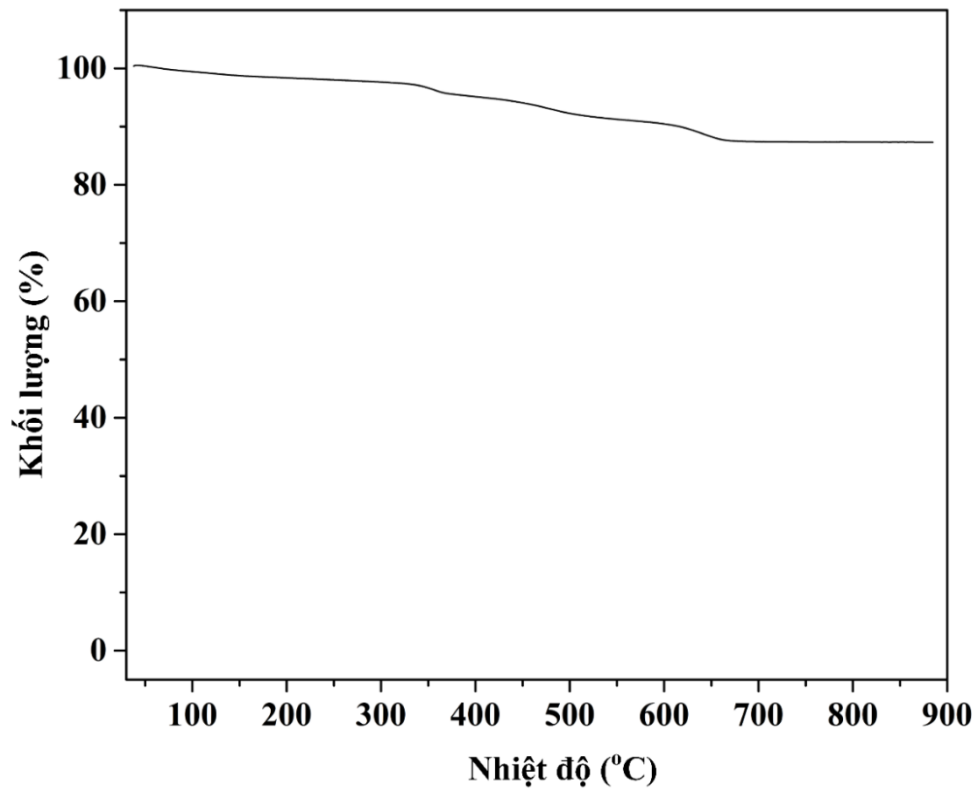
Giản đồ TGA của tinh bột oxi hóa



Giản đồ TGA của MMT tinh chế

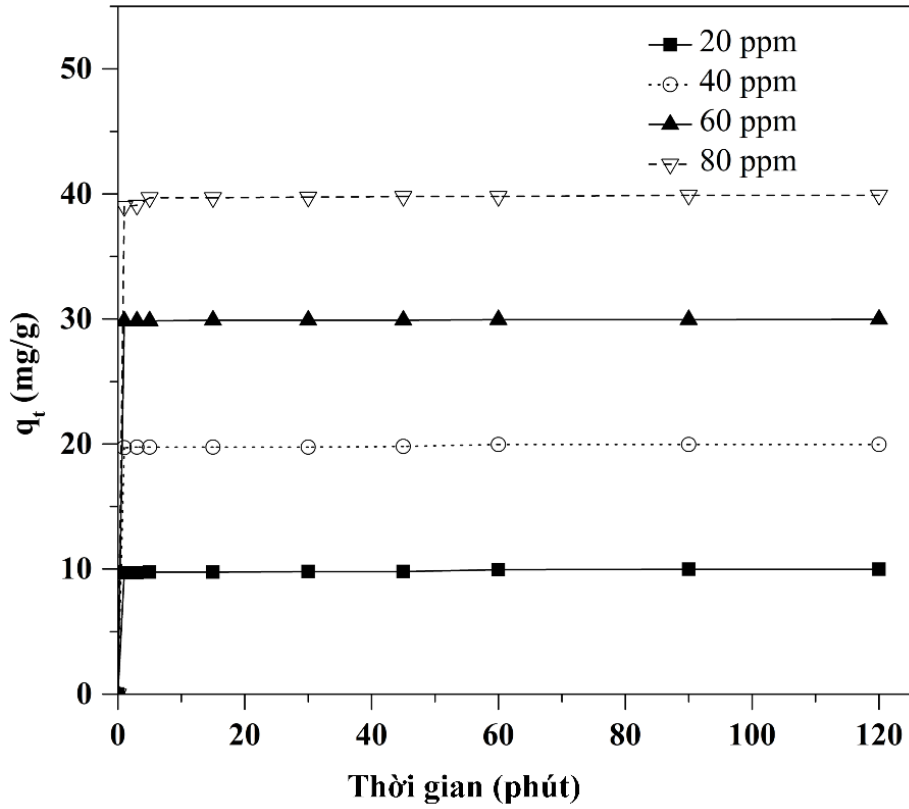


Giản đồ TGA của MMT-tinh bột

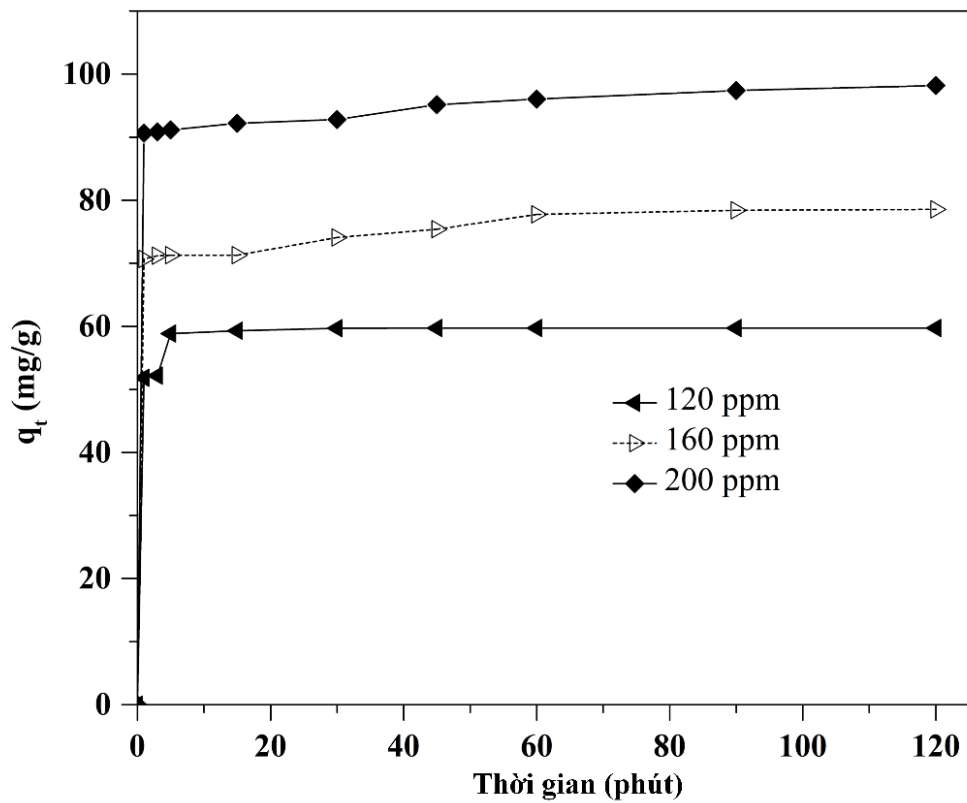


Giản đồ TGA của MMT-tinh bột oxi hóa

## PHỤ LỤC 5

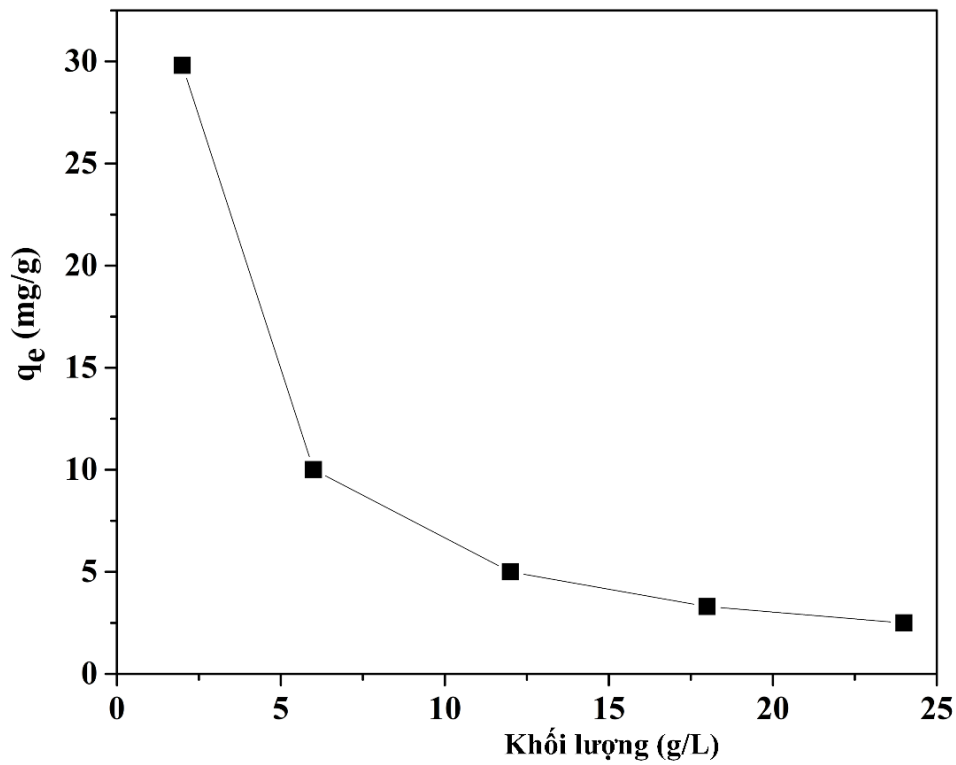


Đồ thị xử lý màu nhuộm CV trên MMT-tinh bột (20 - 80 mg/L)

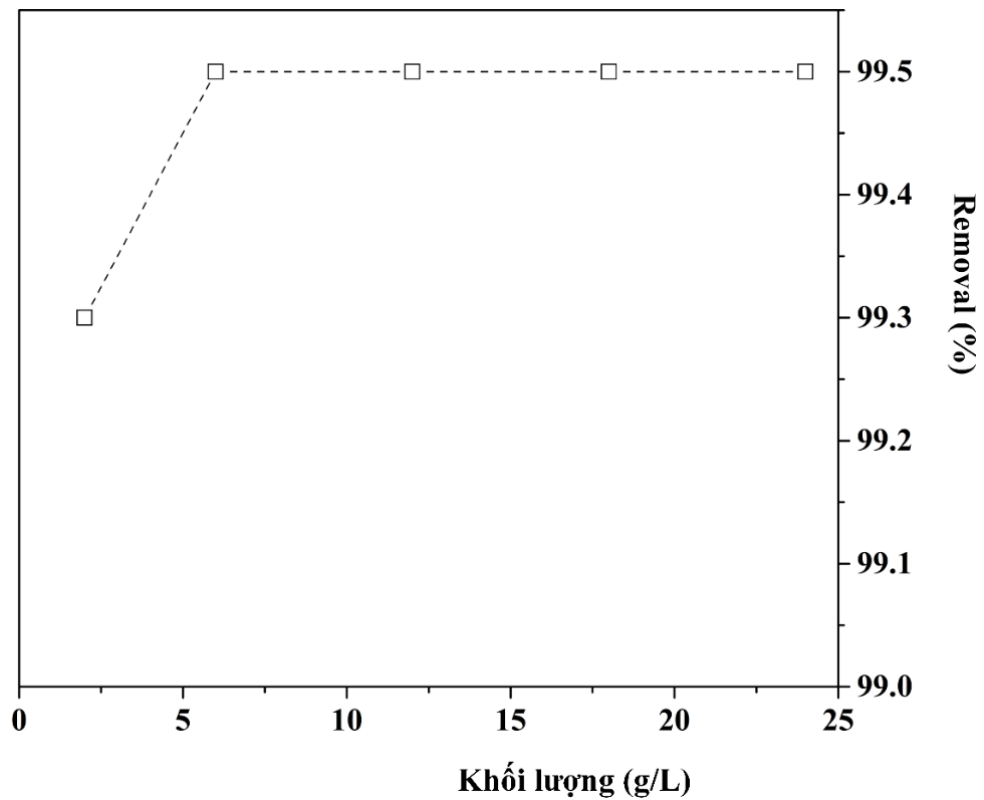


Đồ thị xử lý màu nhuộm CV trên MMT-tinh bột (120 - 200 mg/L)

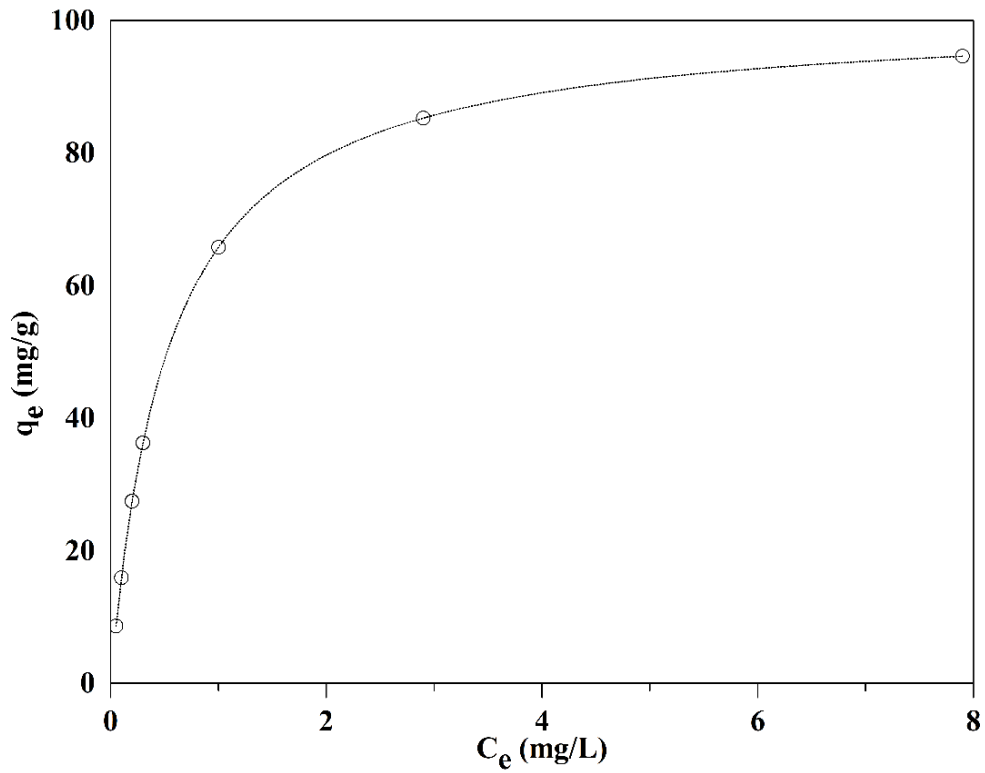




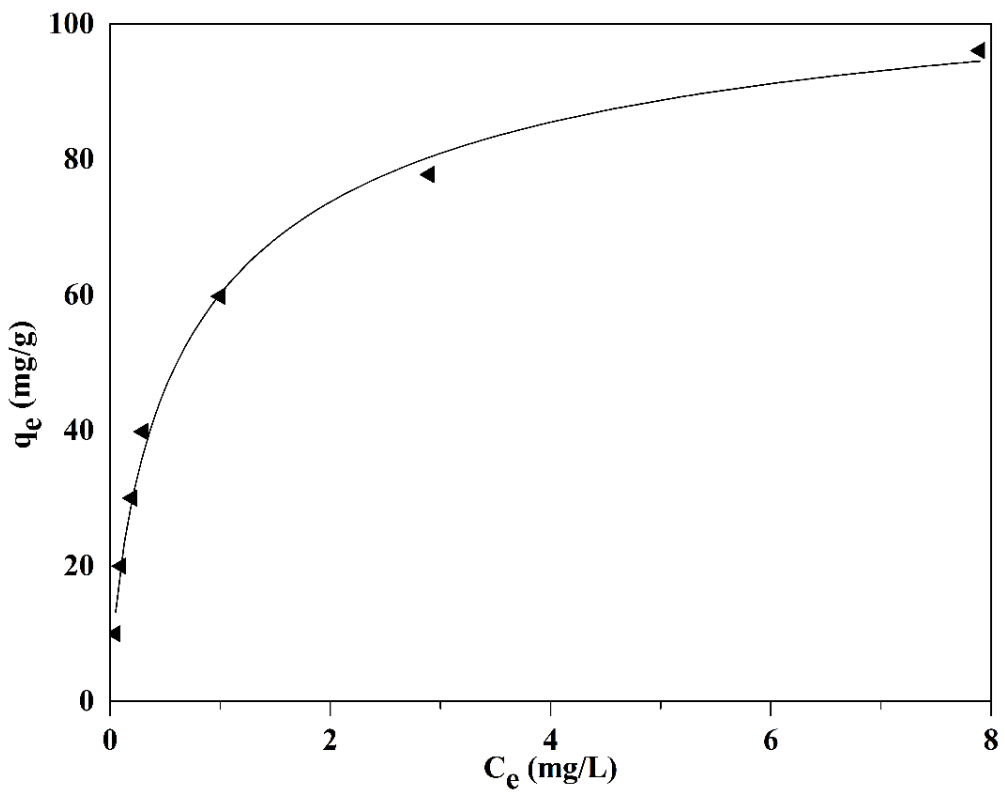
Ảnh hưởng khối lượng ban đầu đến dung lượng hấp phụ màu nhuộm CV trên MMT-tinh bột



Ảnh hưởng khối lượng ban đầu đến hiệu suất hấp phụ màu nhuộm CV trên MMT-tinh bột



Đường cong thực nghiệm của quá trình xử lý màu nhuộm CV trên MMT-tinh bột



Đồ thị biểu diễn nồng độ hấp phụ theo dung lượng hấp phụ theo mô hình Langmuir xử lý màu nhuộm CV.

**PHỤ LỤC 6**

Ảnh hưởng của nồng độ và thời gian đến dung lượng và hiệu suất hấp phụ màu nhuộm CV trên MMT-tinh bột

T (phút)	C <sub>o</sub> (mg/L)	C (mg/L)	q (mg/g)	H (%)	
1	20	0,6	9,7	97,0	
3		0,6	9,7	97,0	
5		0,5	9,8	97,5	
15		0,5	9,8	97,5	
30		0,4	9,8	98,0	
45		0,4	9,8	98,0	
60		0,1	10,0	99,5	
90		0,1	10,0	99,8	
120		0,1	10,0	99,8	
1		40	0,6	19,7	98,5
3			0,5	19,8	98,8
5			0,5	19,8	98,8
15	0,5		19,8	98,8	
30	0,5		19,8	98,8	
45	0,4		19,8	99,0	
60	0,1		20,0	99,8	
90	0,1		20,0	99,8	
120	0,1		20,0	99,8	
1	30		0,3	29,9	99,5
3			0,3	29,9	99,5
5			0,3	29,9	99,5
15		0,2	29,9	99,7	
30		0,2	29,9	99,7	
45		0,2	29,9	99,7	
60		0,1	30,0	99,8	
90		0,1	30,0	99,8	

120		0,1	30,0	99,8
1		2,0	39,0	97,5
3		1,8	39,1	97,8
5		0,6	39,7	99,3
15		0,6	39,7	99,3
30	80	0,5	40,0	99,4
45		0,4	39,8	99,5
60		0,4	39,8	99,5
90		0,2	39,9	99,8
120		0,2	39,9	99,8
1		16,3	51,9	86,4
3		15,6	52,2	87,0
5		12,9	53,6	89,3
15		2,3	58,9	98,1
30	120	1,4	59,3	99,5
45		0,6	59,7	99,6
60		0,5	59,8	99,6
90		0,5	59,8	99,6
120		0,5	59,8	99,6
1		18,6	70,7	88,4
3		17,6	71,2	89,0
5		17,4	71,3	89,1
15		17,4	71,3	89,1
30	160	11,8	74,1	91,6
45		9,2	75,4	94,3
60		4,5	77,8	97,2
90		3,2	78,1	98,0
120		2,9	78,6	98,2
1		18,7	90,7	90,7
3	200	18,3	90,9	90,9

5	17,7	91,2	91,2
15	15,6	92,2	92,2
30	14,4	92,8	92,8
45	9,7	95,2	95,2
60	7,9	96,1	96,1
90	5,2	97,4	97,4
120	3,6	98,2	98,2

Các thông số của quá trình hấp phụ màu nhuộm CV theo phương trình động học bậc

1.

Thời gian (phút)	Ln(qe-qt) (mg/g) (Pb <sup>2+</sup> )				
	Nồng độ (mg/L)				
	40	80	160	200	400
0	0,68	1,38	2,08	2,29	2,99
1	-4,49	-2,43	0,08	0,52	1,71
5	-4,49	-3,10	-0,42	0,47	1,56
15	-5,27	-3,29	-1,03	0,03	1,86
30	-6,59	-3,54	-3,12	-0,83	1,07
45	-6,91	-4,58	-3,45	-2,92	0,17
60	-6,91	-4,61	-3,81	-3,63	-2,96
90	-7,89	-5,32	-4,07	-3,12	-3,42

Thời gian (phút)	Ln(qe-qt) (mg/g) (Cd <sup>2+</sup> )				
	Nồng độ (mg/L)				
	40	80	160	200	400
0	0,59	1,03	1,41	1,32	1,49
1	-1,61	-0,50	0,96	0,32	0,34

5	-2,57	-1,19	0,61	0,01	-0,05
15	-2,71	-1,38	0,47	-0,23	-0,11
30	-2,94	-1,44	0,32	-0,34	-0,50
45	-2,97	-1,63	0,22	-0,35	-0,64
60	-3,04	-1,82	-0,05	-0,47	-0,95
90	-3,47	-2,05	-0,85	-0,85	-1,88

<b>Ln(qe-qt) (mg/g) (Ni<sup>2+</sup>)</b>					
<b>Thời gian (phút)</b>	<b>Nồng độ (mg/L)</b>				
	<b>40</b>	<b>80</b>	<b>160</b>	<b>200</b>	<b>400</b>
0	0,63	0,94	0,91	1,06	1,08
1	-1,30	-0,51	0,58	-0,84	-0,15
5	-1,37	-0,53	-1,05	-1,20	-0,68
15	-1,50	-0,71	-1,29	-1,79	-0,72
30	-1,54	-0,92	-1,66	-1,82	-0,95
45	-1,71	-1,24	-1,74	-1,84	-1,00
60	-1,77	-1,35	-2,53	-2,15	-1,14
90	-2,05	-1,36	-2,79	-3,04	-1,87

Các thông số của quá trình hấp phụ các ion kim loại  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  theo phương trình động học bậc 2.

Thời gian (phút)	$t/qt$ (phút.g.mg <sup>-1</sup> ) ( $Pb^{2+}$ )				
	Nồng độ (mg/L)				
	40	80	160	200	400
1	0,51	0,26	0,15	0,12	0,07
5	2,55	1,27	0,68	0,60	0,33
15	7,61	3,81	1,97	1,69	0,90
30	15,20	7,60	3,78	3,16	1,76
45	22,79	11,35	5,66	4,58	2,39
60	30,38	15,13	7,54	6,06	3,01
90	45,56	22,67	11,30	9,11	4,51
120	60,74	30,19	15,04	12,10	6,01

Thời gian (phút)	$t/qt$ (phút.g.mg <sup>-1</sup> ) ( $Cd^{2+}$ )				
	Nồng độ (mg/L)				
	40	80	160	200	400
1	0,63	0,46	3,68	0,43	0,33
5	2,90	2,00	2,23	1,84	1,42
15	8,66	5,89	6,04	5,12	4,21
30	17,18	11,70	11,06	9,97	7,78
45	25,76	17,28	15,8	14,91	11,45
60	34,27	22,75	19,13	19,36	14,73
90	50,92	33,69	24,59	27,30	20,89
120	66,71	42,85	29,36	32,22	26,90

Thời gian (phút)	$t/q_t$ (phút.g.mg <sup>-1</sup> )(Ni <sup>2+</sup> )				
	Nồng độ (mg/L)				
	40	80	160	200	400
1	0,63	0,51	0,52	0,41	0,48
5	3,10	2,55	2,33	2,13	2,06
15	9,11	7,30	6,68	5,51	6,12
30	18,13	13,96	13,03	10,25	11,75
45	26,67	19,91	19,42	14,96	17,49
60	35,33	26,22	24,87	19,88	22,90
90	51,74	39,26	37,03	29,04	32,30
120	64,21	47,09	48,14	36,41	40,81

Ảnh hưởng nồng độ và thời gian đến dung lượng hấp phụ loại Pb<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> của MMT-tinh bột

Thời gian (phút)	$q_t$ (Pb <sup>2+</sup> ) (mg/g)				
	Nồng độ (mg/L)				
	40	80	160	200	400
1	1,96	3,89	6,89	8,24	14,47
5	1,96	3,93	7,32	8,32	15,23
15	1,97	3,94	7,62	8,89	16,71
30	1,97	3,95	7,93	9,82	17,90
45	1,97	3,96	7,95	9,85	18,80
60	1,97	3,97	7,96	9,88	19,93
90	1,98	3,97	7,96	9,89	19,95



120	1,98	3,98	7,98	9,92	19,98
<b><math>q_t</math> (Cd<sup>2+</sup>) (mg/g)</b>					
Thời gian (phút)	Nồng độ (mg/L)				
	40	80	160	200	400
1	1,60	2,19	2,20	2,35	3,06
5	1,65	2,50	2,60	2,72	3,51
15	1,68	2,55	2,70	2,93	3,56
30	1,70	2,56	2,71	3,01	3,86
45	1,75	2,60	2,85	3,02	3,93
60	1,75	2,64	2,90	3,10	4,07
90	1,75	2,67	3,00	3,33	4,31
120	1,77	2,68	3,10	3,40	4,35
<b><math>q_t</math> (Ni<sup>2+</sup>) (mg/g)</b>					
Thời gian (phút)	Nồng độ (mg/L)				
	40	80	160	200	400
1	1,60	1,95	1,93	2,08	2,46
5	1,61	1,96	2,14	2,43	2,59
15	1,65	2,00	2,20	2,45	2,72
30	1,65	2,15	2,30	2,60	2,73
45	1,69	2,26	2,32	2,60	2,73
60	1,70	2,29	2,41	2,62	2,77
90	1,74	2,29	2,43	2,65	2,84
120	1,75	2,3	2,49	2,65	2,89

Ảnh hưởng của nồng độ, thời gian của các ion kim loại  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  trên mô hình động học bậc 1.

Thời gian (phút)	$\ln(q_e - q_t)$ (mg/g)						
	Nồng độ						
	20	40	60	80	120	160	200
0	1,19	1,89	2,30	2,59	2,99	3,26	3,48
1	-3,07	-3,29	-3,51	-1,31	0,97	0,94	0,81
3	-3,07	-3,31	-3,51	-1,44	0,92	0,87	0,78
5	-3,51	-3,31	-3,51	-3,31	0,73	0,86	0,73
15	-3,51	-3,31	-4,32	-3,31	-1,19	0,86	0,56
30	-4,32	-3,31	-4,32	-3,91	-1,88	0,36	0,43
45	-4,32	-3,91	-4,32	-5,70	-1,90	-0,01	-0,29

Ảnh hưởng của nồng độ, thời gian của các ion kim loại  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  trên mô hình động học bậc 2.

Thời gian (phút)	$t/q_t$ (phút.g.mg <sup>-1</sup> )						
	Nồng độ (mg/L)						
	20	40	60	80	120	160	200
1	0,31	0,15	0,10	0,08	0,06	0,04	0,03
3	0,93	0,46	0,30	0,23	0,17	0,13	0,01
5	1,54	0,76	0,50	0,38	0,28	0,21	0,17
15	4,62	2,28	1,51	1,13	0,77	0,63	0,49
30	9,18	4,56	3,01	2,26	1,52	1,22	0,97
45	13,78	6,82	4,52	3,39	2,26	1,79	0,15

---

60	18,09	9,02	6,01	4,52	3,01	2,32	1,87
90	27,07	13,53	9,02	6,77	4,52	3,44	2,77
120	36,09	18,05	12,02	9,02	6,03	4,58	3,67

---