

# Đánh giá khả năng hấp thu Cu(II), Pb(II), Cr(VI) trong môi trường nước của vật liệu Polyanilin biến tính với dịch và bã chiết cây Sim

Trần Thị Hà<sup>1,\*</sup>, Nguyễn Quang Hợp<sup>2</sup>, Hoàng Văn Hoan<sup>3</sup>, Lê Xuân Quế<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Viện Kỹ thuật Hóa Học, Sinh Học và Tài liệu Nghiệp vụ

<sup>2</sup>Đại học Sư phạm Hà Nội 2

<sup>3</sup>Viện Hóa học Công nghiệp Việt Nam

<sup>4</sup>Viện Kỹ thuật Nhiệt đới, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

Nhận ngày 05 tháng 7 năm 2016

Chỉnh sửa ngày 17 tháng 8 năm 2016; Chấp nhận đăng ngày 01 tháng 9 năm 2016

**Tóm tắt:** Các vật liệu gốc PANi được tổng hợp bằng phương pháp hóa học dựa trên phương trình phản ứng giữa Anilin (ANi) và Amoni pesunphat (APS) trong môi trường axit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1M (HCl 1M) có kết hợp cùng dịch chiết nước, dịch chiết cồn, bột, bã chiết nước của cây Sim. Kết quả nghiên cứu sơ bộ đánh giá được khả năng hấp thu Cu(II), Pb(II), Cr(VI) của vật liệu gốc PANi kết hợp với dịch chiết nước, dịch chiết cồn, bã chiết nước và bột cây Sim theo thời gian. Phương pháp phân tích nguyên tử hấp phụ quang phổ kế (AAS) được sử dụng để xác định nồng độ Cu(II), Pb(II), Cr(VI). Khả năng hấp thu của vật liệu gốc PANi đối với các kim loại trên cũng được so sánh và thảo luận.

*Từ khóa:* Polyanilin, Cu(II), Pb(II), Cr(VI), Cây Sim.

## 1. Đặt vấn đề

Định hướng nghiên cứu và ứng dụng một loại vật liệu có khả năng xử lý kim loại nặng trong môi trường nước thải vẫn là một bài toán mở đối với rất nhiều nhóm nghiên cứu khoa học. Ý tưởng sử dụng vật liệu gốc PANi định hướng hấp thu kim loại nặng đã được tập trung nghiên cứu trong một số các tài liệu khoa học như luận án “*Nghiên cứu chế tạo Polyanilin dẫn điện định hướng ứng dụng trong xử lý môi*

*trường*” [8], “*Nghiên cứu tổng hợp composit PANi và các phụ phẩm nông nghiệp để xử lý các ion kim loại nặng Pb (II), Cr (VI) và Cd (II)*” [7] cho kết quả khả quan. Trên thế giới, các nhóm tác giả M.S.Masour, M.E.Ossman, H.A.Farag nghiên cứu khả năng hấp thu kim loại Cd(II), R. Ansari and F. Raofie nghiên cứu khả năng hấp thu chì, Renjie Li, Lifen Liu, Fenglin Yang nghiên cứu khả năng hấp thu Hg(II), Cr(VI) trong môi trường nước bằng vật liệu gốc PANi [1,3,4,5]. Bên cạnh đó một số tác giả như Djati Utomo H, Hunter KA và W.T. TAN đã nghiên cứu và cho thấy kết quả khá khả thi khi

\* Tác giả liên hệ. ĐT: 84-965056999  
E-mail: Tranha0781@gmail.com

sử dụng bã Chè và bã Café để hấp thu kim loại nặng có trong nước thải [2, 6]. Cây Sim tên khoa học là *Rhodomyrtus tomentosa* Wight (*Myrtus Tomentosa* Ait., *Myrtus canescens* Lour.) thuộc họ Sim (*Myrtaceae*) là loài cây quen thuộc ở khắp các vùng trung du và núi thấp ở Việt Nam. Trong thân, cành lá sim có rất nhiều tanin, cấu tạo của tanin có chứa nhiều nhóm -OH [10], lại có một số đặc trưng tương tự như cây Chè, do đó nhóm tác giả chúng tôi mạnh dạn chọn hướng nghiên cứu sử dụng vật liệu gốc Polyanilin kết hợp với dịch chiết nước, dịch chiết cồn, bã chiết nước, bột cây Sim ứng dụng xử lý ô nhiễm kim loại nặng trong môi trường nước.

## 2. Phương pháp nghiên cứu

### 2.1. Hóa chất

Các hóa chất sử dụng trong nghiên cứu:  $C_6H_5NH_2$  99,5%(Merck),  $(NH_4)_2S_2O_8$  95%(Merck), muối  $Pb(NO_3)_2$ , muối  $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ , muối  $K_2Cr_2O_7$ , axit  $H_2SO_4$ , axit HCl, nước cất 2 lần.

### 2.2. Thực nghiệm

#### \* Chuẩn bị mẫu Sim:

Nguyên liệu thực vật là búp non và lá cây Sim được thu thập ở thị trấn Xuân Mai, huyện Chương Mỹ, Hà Nội. Mẫu được hái trực tiếp vào buổi sáng, rửa sạch và bảo quản trong tủ bảo quản mẫu (nhiệt độ khoảng 4°C) trong thời gian ngắn từ 1-2 ngày. Các phần nguyên liệu được chuẩn bị:

- Dịch chiết nước: 1,0 kg nguyên liệu thêm vào 5 lít nước, đun nhỏ lửa sau 6h đun thu được khoảng 1l dịch chiết nước.

- Dịch chiết cồn: 1,0 kg nguyên liệu được ngâm trong 4 lít cồn tuyệt đối trong thời gian khoảng 6 tháng thu được dịch chiết cồn.

- Bã cây Sim: 1,0kg nguyên liệu đem băm, chặt nhỏ, thêm vào 5 lít nước đun nhỏ lửa sau 15 phút, lọc bỏ nước thu được phần bã cây Sim.

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

\* Tổng hợp vật liệu gốc PANi kết hợp với cây Sim

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

\* Hấp thu kim loại Cr(VI) bằng vật liệu tổng hợp được

- Dùng nước cất pha 03 dung dịch chuẩn lần lượt là Cu(II), Pb(II), Cr(VI) có nồng độ 1000 mg/l.

- Cân chính xác vật liệu gốc PANi (5g) tổng hợp được vào các bình tam giác.

- Thêm vào bình tam giác chứa vật liệu gốc PANi 100ml từng dung dịch chuẩn Cu(II), Pb(II), Cr(VI) để đánh giá khả năng hấp thu đối với mỗi kim loại nặng của các vật liệu gốc PANi khác nhau theo gian. Môi trường pH=7 được lựa chọn.

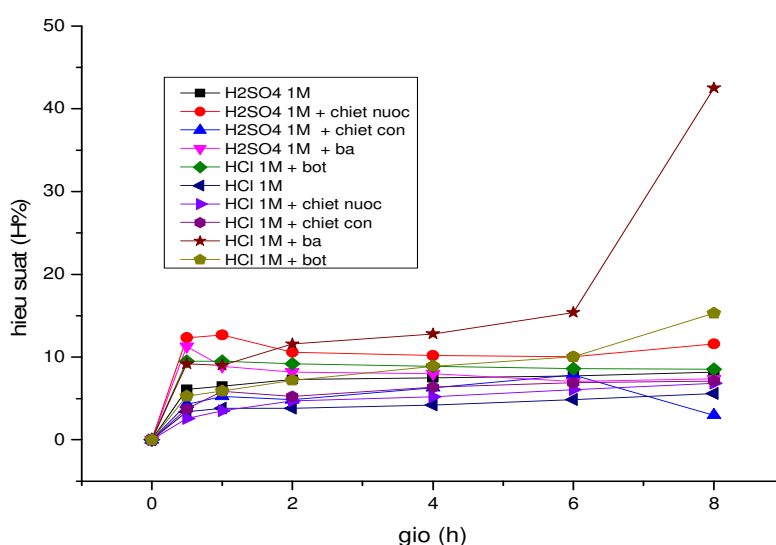
Hàm lượng Cu(II), Pb(II), Cr(VI) được đo bằng thiết bị đo phổ hấp phụ nguyên tử AAS-6800 Shimadzu - Nhật Bản.

### 3. Kết quả nghiên cứu và thảo luận

#### 3.1. Đánh giá khả năng hấp thu Cu(II)

Từ hình vẽ 1 cho thấy hiệu suất hấp thu ion kim loại Cu(II) của các vật liệu gốc PANi kết

hợp với dịch chiết nước, dịch chiết cồn, bã chiết nước, bột cây Sim trong cả 2 môi trường axit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1M và HCl 1M đều khá thấp, hầu hết dao động trong khoảng từ 2,98 ÷ 15,4%. Vật liệu gốc PANi kết hợp với bã cây Sim cho hiệu suất hấp thu Cu(II) cao hơn các loại vật liệu khác và cho hiệu suất hấp thu cao nhất tại t=8 là 42,5%.

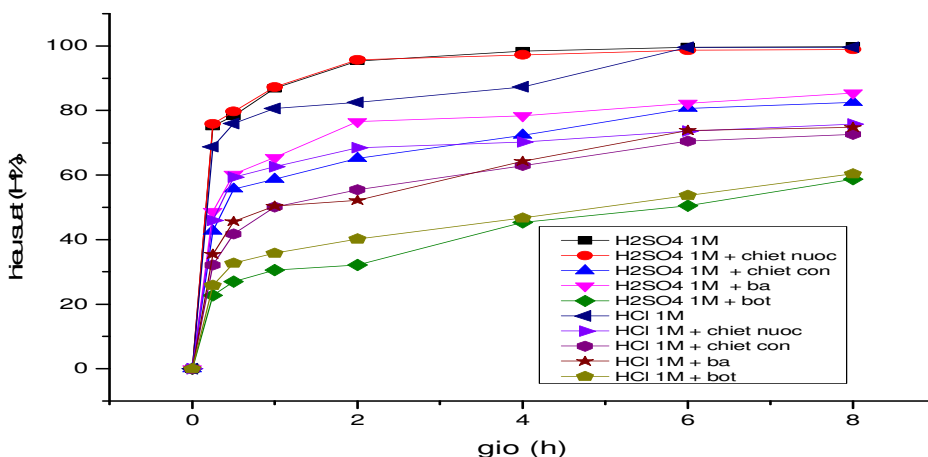


Hình 1. Khả năng hấp thu Cu(II) của các vật liệu gốc PANi.

#### 3.2. Đánh giá khả năng hấp thu Pb(II)

Từ hình vẽ 2 cho thấy hiệu suất hấp thu ion kim loại Pb(II) của các vật liệu gốc PANi kết hợp với dịch chiết nước, dịch chiết cồn, bã chiết nước, bột cây Sim trong cả 2 môi trường axit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1M và HCl 1M đều khá cao, dao động trong khoảng từ 22,69 ÷ 99,8%. Trong đó vật liệu gốc PANi kết hợp với dịch chiết nước trong môi trường H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1M cho hiệu suất cao (t=2h

đạt H%=95,7%, t=8h đạt H=98,9%), vật liệu gốc PANi kết hợp với bột cây Sim trong môi trường H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1M cho hiệu suất hấp thu thấp nhất (t=0,25h đạt H=22,7%, t=8 đạt H=58,7%). Trong khoảng thời gian từ t=0,25h đến t=1h hiệu suất hấp thu của các vật liệu gốc PANi tăng nhẹ, từ t=1h đến t=2h tăng chậm và dần ổn định trong khoảng t=2h đến t=8h, chúng tôi chọn thời gian đạt cân bằng hấp phụ là t=2h.

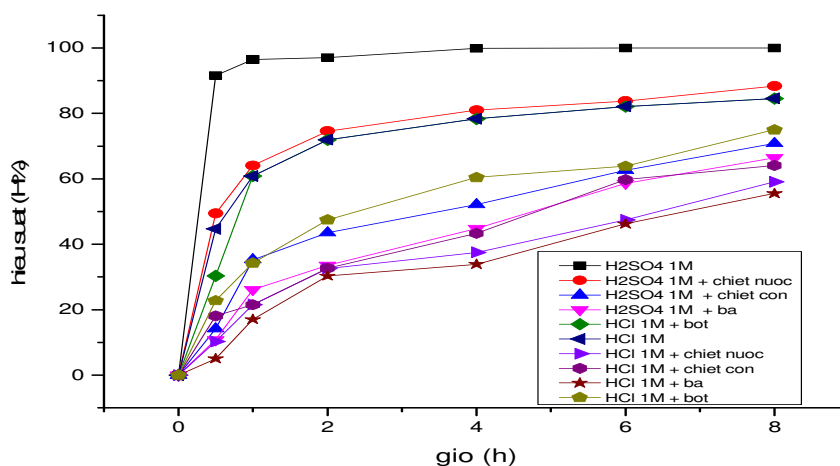


Hình 2. Khả năng hấp thu Pb(II) của các vật liệu gốc PANi.

### 3.3. Đánh giá khả năng hấp thu Cr(VI)

Từ hình vẽ 3 cho thấy hiệu suất hấp thu ion kim loại Cr(VI) của các vật liệu gốc PANi kết hợp với dịch chiết nước, dịch chiết còn, bã chiết nước, bột cây Sim trong cả 2 môi trường axit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1M và HCl 1M dao động trong khoảng từ 5 ÷ 99,9%. Trong đó vật liệu gốc PANi trong môi trường H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1M cho hiệu suất cao nhất (t=0,5h đạt H%=91,6%, t=6h đạt H=99,99%), vật liệu gốc PANi kết hợp với bột cây Sim

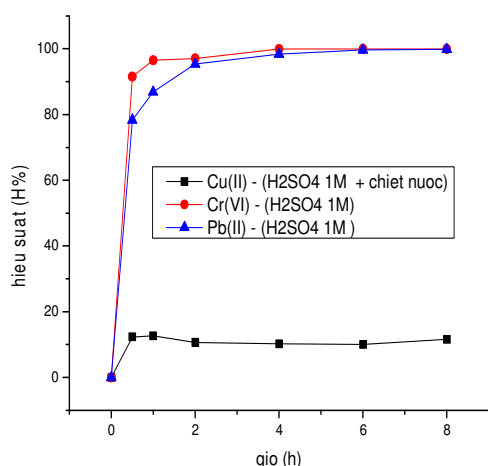
trong môi trường HCl 1M cho hiệu suất hấp thu thấp nhất (t=0,5h đạt H%=5%, t=6h đạt H=55,6%). Trong khoảng thời gian từ t=0,5h đến t=4h hầu hết hiệu suất hấp thu của các vật liệu gốc PANi tăng nhẹ, từ t=4h đến t=6h tăng chậm và dần ổn định trong khoảng t=6h đến t=8h, chúng tôi chọn thời gian đạt cân bằng hấp phụ là t=6h. Riêng đối với vật liệu gốc PANi trong môi trường H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1M thời gian đạt cân bằng hấp phụ được lựa chọn là t=2h.



Hình 3. Khả năng hấp thu Cr(VI) của các vật liệu gốc PANi.

#### 4. So sánh khả năng hấp thu của vật liệu gốc PANi tối ưu đối với các kim loại nặng

Từ hình 1,2,3 ở trên có thể chọn được vật liệu gốc PANi có khả năng hấp thu tối ưu đối mỗi kim loại nặng. So sánh khả năng hấp thu của các vật liệu gốc PANi tối ưu này đối với các ion kim loại nặng Cu(II), Pb(II), Cr(VI) cho thấy hiệu suất hấp thu của vật liệu gốc PANi tối ưu đối với Pb(II), Cr(VI) là tương đối cao, cần đi vào nghiên cứu sâu thêm để ứng dụng trong quá trình xử lý ô nhiễm nước thải, hiệu suất hấp thu của vật liệu gốc PANi đối với ion kim loại Cu(II) là khá thấp nên tính khả thi không cao.

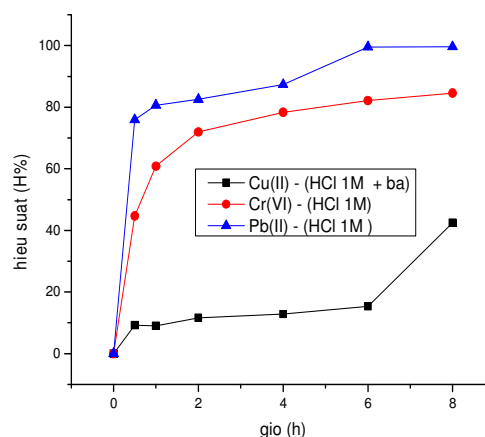


Hình 4. So sánh khả năng hấp thu của vật liệu gốc PANi môi trường H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1M.

Đã tổng hợp thành công vật liệu gốc PANi kết hợp với dịch chiết nước, dịch chiết cò, bột, bã chiết nước cây Sim trong môi trường axit HCl 1M, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1M.

Đã đánh giá được khả năng hấp thu các ion kim loại nặng Cu(II), Pb(II), Cr(VI) của các vật liệu gốc PANi tổng hợp được theo thời gian (t=0,25h đến t=8h). Kết quả thu được cho thấy rằng vật liệu gốc PANi trong môi trường axit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1M cho hiệu suất hấp thu cao nhất đối

với Pb(II), Cr(VI), vật liệu gốc PANi kết hợp bã cây Sim cho hiệu suất hấp thu cao nhất đối với Cu(II). Hai dạng vật liệu gốc PANi trong môi trường axit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1M và gốc PANi kết hợp với dịch chiết nước cây Sim trong môi trường H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1M cho hiệu suất hấp thu Pb(II) rất cao chỉ sau 4h, hiệu suất hấp thu đã đạt chỉ số khoảng 99%. Thời gian đạt cân bằng hấp phụ của các dạng vật liệu với Pb(II) là t=2h, đối với Cr(VI) là t=6h, riêng vật liệu gốc PANi trong môi trường H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1M sử dụng hấp thu Cr(VI) thời gian đạt cân bằng được lựa chọn là t=2h.



Hình 5. So sánh khả năng hấp thu của vật liệu gốc PANi môi trường HCl 1M. Kết luận.

Đã so sánh được khả năng hấp thu của các vật liệu gốc PANi tối ưu đối với các ion kim loại nặng Cu(II), Pb(II), Cr(VI) và kết luận hiệu suất hấp thu của vật liệu gốc PANi tối ưu đối với Pb(II), Cr(VI) là cao hơn nhiều so với Cu(II). Cần nghiên cứu sâu thêm quá trình hấp thu Pb(II), Cr(VI) sử dụng vật liệu gốc PANi để ứng dụng xử lý nước thải ô nhiễm Pb(II), Cr(VI).

#### Tài liệu tham khảo

[1] Bhadra S, Singha NK, Khastgir D (2006), Polyaniline by new miniemulsion polymerization and the effect of reducing agent on conductivity, Synth Met, 156, pp.1148-1154.

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

## Assesment of the Absorption Effeciency of Aqueous Cu(II), Pb(II) and Cr(VI) Ions on Modified PANi Materials with *Rhodomyrtus Tomentosa* Extracts

Tran Thi Ha<sup>1</sup>, Nguyen Quang Hop<sup>2</sup>, Hoang Van Hoan<sup>3</sup>, Le Xuan Que<sup>4</sup>

<sup>1</sup>*Institute of Chemical, Biological Technique and Business Documents*

<sup>2</sup>*Hanoi Pedagogical University No2*

<sup>3</sup>*Vietnam Institute of Industrial Chemistry*

<sup>4</sup>*Vietnam Academy of Science and Technology*

**Abstract:** In this study, the aqueous Pb(II), Cu(II) and Cr(VI) absorption on modified polyaniline materials (MPM) was investigated. The MPM was synthesized using Aniline and Ammonium persulfate (APS) as an oxidant in acidic medium H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1M, HCl 1M with *Rhodomyrtus tomentosa*'s extraction in water and ethanol and *Rhodomyrtus tomentosa*'s extraction residues using as adsorbent, respectively. The concentration of these ions are analyzed by atomic adsorption spectrometer (AAS). The obtained absorption effeciency of the Pb(II), Cu(II) and Cr(VI) ions on the MPM were compared and discussed herein.

**Keywords:** Polyaniline, acquoes Cu(II), Cr(VI) and Pb(II), *Rhodomyrtus tomentosa*.