

STUDY ON MANUFACTURING PANi/SUGARCANE BAGASSE COMPOSITE FOR AMMONIUM ADSORPTION IN AQUEOUS SOLUTION

Nguyen Thi Phuong Anh, Pham Quang Huy, Nguyen Thi Ngoc Anh, Dinh Thuy Linh, Do Thuy Tien*
Hanoi Pedagogical University 2

ARTICLE INFO	ABSTRACT
<p>Received: 13/10/2024</p> <p>Revised: 13/11/2024</p> <p>Published: 13/11/2024</p>	<p>In this study, PANi-based composite material with sugarcane bagasse as carrier (PANi/sugarcane bagasse) were synthesized by chemical method and used to adsorb ammonium in aqueous solution. The characteristics of PANi/sugarcane bagasse were evaluated by scanning electron microscopy (SEM), Fourier transform infrared spectra (FTIR) and Brunauer–Emmett–Teller (BET) surface area. The ammonium adsorption capacity of the material was investigated by studying the effects of solution pH, adsorption time and initial ammonium concentration. The adsorption isotherm was studied based on the Langmuir and Freundlich isotherm adsorption models. The results show that the adsorption process follows the Langmuir isotherm adsorption model with the maximum ammonium adsorption capacity of PANi/sugarcane bagasse estimated to be 87.72 mg.g⁻¹ at an initial ammonium concentration of 20 mg/L, pH = 6, material content of 0.6 g/L and contact time of 20 min. The PANi/ sugarcane bagasse composite material promises to be a material capable of treating ammonium in water quite well.</p>
<p>KEYWORDS</p> <p>PANi/sugarcane bagasse</p> <p>Ammonium</p> <p>Sugarcane bagasse</p> <p>Adsorption</p> <p>Composite materials</p>	

NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO VẬT LIỆU TỔ HỢP PANi/BÃ MÍA ĐỊNH HƯỚNG HẤP PHỤ AMONI TRONG NƯỚC

Nguyễn Thị Phương Anh, Phạm Quang Huy, Nguyễn Thị Ngọc Ánh, Đinh Thùy Linh, Đỗ Thủy Tiên*
Trường Đại học Sư phạm Hà Nội 2

THÔNG TIN BÀI BÁO	TÓM TẮT
<p>Ngày nhận bài: 13/10/2024</p> <p>Ngày hoàn thiện: 13/11/2024</p> <p>Ngày đăng: 13/11/2024</p>	<p>Trong nghiên cứu này, vật liệu tổ hợp gốc PANi với chất mang là bã mía (PANi/bã mía) được tổng hợp bằng phương pháp hóa học và được sử dụng để hấp phụ amoni trong nước. Đặc điểm bề mặt của vật liệu PANi/bã mía được đánh giá bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM), phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FTIR) và diện tích bề mặt riêng Brunauer – Emmett – Teller (BET). Khảo sát khả năng hấp phụ amoni của vật liệu thông qua nghiên cứu ảnh hưởng của pH dung dịch, thời gian hấp phụ và nồng độ amoni ban đầu. Đăng nhiệt hấp phụ được nghiên cứu dựa trên mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir và Freundlich. Kết quả cho thấy quá trình hấp phụ tuân theo mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir với dung lượng hấp phụ amoni cực đại của PANi/bã mía ước tính là 87,72 mg/g ở nồng độ amoni ban đầu là 20 mg/L, pH = 6, hàm lượng vật liệu hấp phụ là 0,6 g/L và thời gian hấp phụ là 20 phút. Vật liệu tổ hợp PANi/bã mía hứa hẹn sẽ là một vật liệu có khả năng xử lý khá tốt amoni trong nước.</p>
<p>TỪ KHÓA</p> <p>PANi/bã mía</p> <p>Amoni</p> <p>Bã mía</p> <p>Hấp phụ</p> <p>Vật liệu tổ hợp</p>	

DOI: <https://doi.org/10.34238/tnu-jst.11309>

* Corresponding author. Email: dothuytien@hpu2.edu.vn

1. Giới thiệu

Polyaniline (PANi) là một loại polyme dẫn điện, đã được nghiên cứu rộng rãi như một chất hấp phụ đầy hứa hẹn để loại bỏ các chất ô nhiễm trong nước do các đặc tính ưu việt như: dẫn điện tốt, bền nhiệt, tổng hợp dễ dàng, độ ổn định môi trường cao, có các nhóm chức năng độc đáo (ví dụ như NH⁻) và các đặc tính có thể điều chỉnh [1]–[3]. Bên cạnh đó, vật liệu tổ hợp gốc PANi cũng đã được nghiên cứu rộng rãi để hấp phụ các chất ô nhiễm trong môi trường nước do có diện tích bề mặt lớn, khả năng phân tán tuyệt vời và đặc biệt là khả năng hấp phụ đồng thời của polyme và chất mang [3], [4]. Một trong những vật liệu sử dụng để lai ghép với PANi đang được các nhà khoa học nghiên cứu nhiều là các phụ phẩm (phế phẩm) nông nghiệp như: vỏ trấu, bã mía, rơm rạ, lõi ngô, vỏ cà phê, mùn cưa... Việc tận dụng các phế phẩm nông nghiệp làm vật liệu hấp phụ xử lý môi trường không những đem lại giá trị kinh tế mà còn nâng cao chất lượng cuộc sống cho con người và phát triển bền vững. Các nghiên cứu đã chứng minh được rằng vật liệu tổ hợp gốc PANi với chất mang là các phế phẩm nông nghiệp có hiệu quả khá tốt trong xử lý các chất ô nhiễm như kim loại nặng [5]–[8] và thuốc nhuộm [8], [9].

Hiện nay, vấn đề ô nhiễm môi trường nước bởi amoni, các chất hữu cơ, các kim loại nặng đang là vấn đề được các nhà khoa học trong và ngoài nước quan tâm nghiên cứu. Hàm lượng amoni cao trong nước không chỉ làm ảnh hưởng đến môi trường sống của nhiều loài động thực vật mà còn ảnh hưởng trực tiếp đến môi trường sống và sức khỏe của con người [10]. Amoni cũng có thể gây hại cho cơ thể con người bởi vì thông qua chuỗi thức ăn amoni có thể được tổng hợp thành hợp chất nitroso, một chất gây ung thư mạnh [11]. Điều này gây ra những rủi ro đáng kể cho hệ sinh thái dưới nước cũng như sức khỏe con người. Một số phương pháp xử lý amoni phổ biến hiện nay là hấp phụ, tháp tripping, kết tủa hóa học, điện hóa, trao đổi ion, sinh học... Trong đó, kỹ thuật hấp phụ được coi là mang lại hiệu quả xử lý amoni cao, tiết kiệm chi phí và bền vững hơn so với các kỹ thuật khác [12], [13]. Vì vậy, trong những năm gần đây, hấp phụ là phương pháp được ưa chuộng hơn để xử lý amoni trong nước do dễ hoạt động và chi phí thấp.

Mặt khác, các nghiên cứu hiện nay đang tập trung vào việc ứng dụng vật liệu tổ hợp gốc PANi trong hấp phụ kim loại nặng, thuốc nhuộm và làm tụ điện mà chưa quan tâm nghiên cứu ứng dụng vật liệu tổ hợp gốc PANi trong hấp phụ amoni. Bên cạnh đó, sử dụng vật liệu tổ hợp gốc PANi với chất mang là phế phẩm nông nghiệp để xử lý amoni trong nước cũng chưa được quan tâm nghiên cứu. Trong nghiên cứu này, vật liệu tổ hợp gốc PANi với chất mang là bã mía được tổng hợp bằng phương pháp hóa học và được sử dụng để khảo sát khả năng hấp phụ amoni trong nước. Đánh giá khả năng hấp phụ amoni của vật liệu tổ hợp PANi/bã mía thông qua khảo sát các yếu tố ảnh hưởng như pH, thời gian hấp phụ và nồng độ amoni ban đầu. Đồng thời mô hình hấp phụ đẳng nhiệt amoni bằng PANi/bã mía cũng được nghiên cứu, từ đó ước tính được dung lượng hấp phụ amoni cực đại của vật liệu tổ hợp.

2. Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

2.1. Hóa chất và thiết bị

Các hóa chất chính để chế tạo vật liệu tổ hợp PANi/bã mía bao gồm: Aniline 99,99% (Merck), ammonium pesunfat (Merck); HCl 1M, NH₃ 0,5 M (Trung Quốc) và bã mía. Để khảo sát khả năng hấp phụ amoni của vật liệu cần thêm dung dịch KNaC₄H₄O₆.4H₂O 50%, dung dịch amoni chuẩn được pha từ muối NH₄Cl (Merck), thuốc thử Nessler (Merck) và nước cất.

Các thiết bị cần thiết bao gồm máy li tâm (Vison, Hàn Quốc), khuấy từ IKA (Đức), máy đo pH cầm tay CDC401- HACH, máy quang phổ UV- VIS 730 (Nhật Bản).

2.2. Quy trình chế tạo vật liệu tổ hợp

Bã mía được rửa sạch phơi khô, nghiền thành bột, đun trong nước cất nóng khoảng 30 phút để loại bỏ hết đường tự nhiên, sau đó sấy khô ở 110°C trong 2 giờ.

Chế tạo vật liệu tổ hợp: Hoà tan 4,6 mL aniline vào 200 mL dung dịch HCl 1M và khuấy đều trong điều kiện nhiệt độ từ 0÷5°C. Thêm một lượng bã mía cần thiết theo tỉ lệ khối lượng PANi với bã mía là 1:1; 1:2 và 1:3 rồi tiếp tục khuấy trong 20 phút (nhiệt độ dung dịch hỗn hợp luôn được duy trì từ 0÷5°C). Nhỏ từ từ dung dịch ammonium pesulfat vào hỗn hợp với tỷ lệ mol ammonium pesulfat:aniline = 1:1. Tiếp tục cho phản ứng tiến hành trong thời gian 18 giờ ở nhiệt độ từ 0÷5°C trên máy khuấy từ cho quá trình polyme hóa xảy ra hoàn toàn. Sản phẩm được lọc trên bơm hút chân không và rửa bằng dung dịch acetone/methanol (1:1) để loại bỏ aniline dư, sau đó ngâm sản phẩm trong dung dịch NH₃ 0,5M trong 2 giờ [5]. Lọc sản phẩm rồi sấy khô ở nhiệt độ 50-60°C trong 4 giờ. Ta thu được 3 mẫu vật liệu tổ hợp ký hiệu lần lượt là PA/BM 1:1; PA/BM 1:2 và PA/BM 1:3.

2.3. Thực nghiệm hấp phụ amoni

Để đánh giá khả năng hấp phụ amoni của vật liệu tổ hợp PANi/bã mía, hàng loạt thí nghiệm hấp phụ theo mẻ được thực hiện trong bình tam giác 50 mL ở nhiệt độ phòng (25 ± 2°C). Tiến hành khảo sát một số yếu tố ảnh hưởng đến khả năng hấp phụ amoni của vật liệu tổ hợp như: pH, thời gian hấp phụ và nồng độ amoni ban đầu, ở điều kiện nào thì giá trị của điều kiện đó được điều chỉnh theo một thang, các giá trị khác cố định với hàm lượng chất hấp phụ 0,6 g/L; thời gian hấp phụ là 20 phút; nồng độ amoni ban đầu là 20 mg/L. Các điều kiện khảo sát bao gồm: pH (3÷8), thời gian hấp phụ (5÷100 phút) và nồng độ amoni ban đầu (10÷60 mg/L). Các thí nghiệm hấp phụ thực hiện trên máy khuấy từ với tốc độ 120 vòng/phút ở nhiệt độ phòng. Sau khi hấp phụ, lắng, li tâm và xác định nồng độ amoni còn lại. Mỗi thí nghiệm được lặp lại 3 lần, lấy kết quả trung bình để đánh giá.

2.4. Phương pháp nghiên cứu

2.4.1. Phương pháp phân tích trong phòng thí nghiệm

Nồng độ amoni trước và sau hấp phụ được xác định bằng phương pháp quang phổ hấp thụ phân tử UV-VIS ở bước sóng 450 nm, đường chuẩn $y = 0,1053x - 0,0004$ với $R^2 = 0,9991$.

Hình thái cấu trúc bề mặt vật liệu được phân tích thông qua ảnh SEM. Các nhóm cấu trúc trên bề mặt vật liệu được phân tích thông qua phổ FTIR. Diện tích bề mặt riêng của vật liệu được phân tích bằng phương pháp BET.

2.4.2. Phương pháp xử lý số liệu

Dung lượng hấp phụ được tính toán thông qua phương trình (1) và hiệu suất hấp phụ được tính toán theo phương trình (2).

$$q = \frac{(C_0 - C_t)V}{m} \quad (1); \quad H = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \times 100\% \quad (2)$$

Trong đó: q: dung lượng hấp phụ của vật liệu (mg/g); C₀: nồng độ amoni ban đầu (mg/L); C_t: nồng độ amoni còn lại sau khi hấp phụ (mg/L); m: khối lượng chất hấp phụ (g); V: thể tích dung dịch amoni (L).

Số liệu được phân tích bằng phần mềm Excel, đồ thị và mô hình hấp phụ được thực hiện bằng phần mềm Origin 2019. Số liệu trên đồ thị được trình bày dưới dạng trung bình ± độ lệch chuẩn.

3. Kết quả và thảo luận

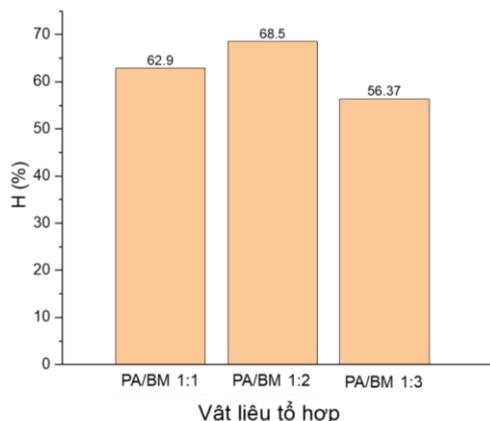
3.1. Khảo sát khả năng hấp phụ amoni của các vật liệu tổ hợp PANi/bã mía

Kết quả trên Hình 1 cho thấy các mẫu vật liệu tổ hợp PANi/bã mía có khả năng hấp phụ amoni khá tốt với H > 56%. Khi thay đổi tỉ lệ hàm lượng các chất thì hiệu suất hấp phụ của vật liệu tổ hợp có xu hướng thay đổi rõ rệt. Khi tăng khối lượng bã mía lên thì hiệu suất hấp phụ amoni tăng lên và đạt hiệu suất hấp phụ cao nhất với tỉ lệ hàm lượng PANi/bã mía là 1:2 (H = 68,5%) tương ứng với dung lượng hấp phụ đạt 22,78 mg/g. Tuy nhiên khi tiếp tục tăng hàm

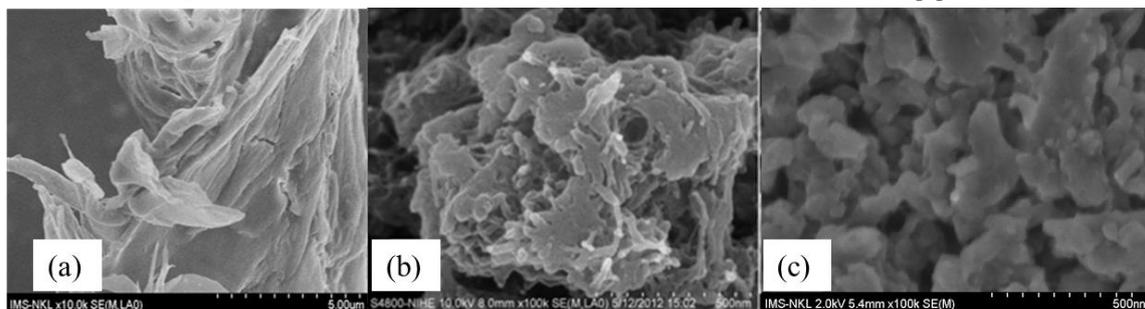
lượng bã mía thì khả năng hấp phụ của vật liệu tổ hợp lại có chiều hướng giảm. Do đó, trong nghiên cứu này mẫu vật liệu tổ hợp PANi/bã mía tỉ lệ 1:2 (PA/BM 1:2) được chọn làm vật liệu để sử dụng cho các thí nghiệm tiếp theo.

3.2. Đặc điểm cấu trúc bề mặt của vật liệu tổ hợp PANi/bã mía

Hình ảnh SEM của vật liệu chỉ ra rằng bã mía sau khi nghiền tồn tại ở dạng thớ dài, xốp và xếp chồng lên nhau kích thước cỡ μm (Hình 2a); PANi ở dạng sợi có đường kính cỡ $15 \div 30 \text{ nm}$ (Hình 2b). Sau khi được tổ hợp thì trên bề mặt vật liệu tổ hợp xuất hiện thêm một lớp màng PANi bao bọc thớ bã mía làm cho bã mía giảm kích thước nên vật liệu tổ hợp ở dạng sợi với kích thước cỡ nano và lớn hơn so với sợi PANi (Hình 2c). So sánh giữa hình 2a và 2c cũng có thể nói rằng sự đan xen của các sợi vật liệu tổ hợp đã được hình thành trong các hốc khe của bã mía để làm tăng độ xốp của vật liệu tổ hợp.

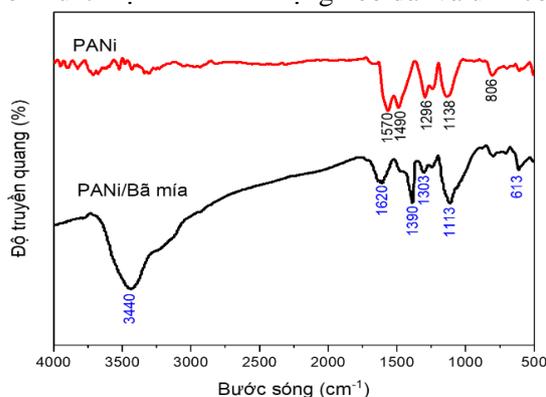


Hình 1. Ảnh hưởng của tỉ lệ PANi:bã mía đến hiệu suất hấp phụ amoni

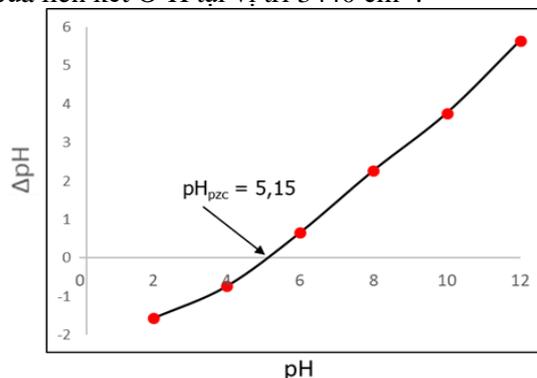


Hình 2. Hình ảnh SEM của bã mía (a), PANi (b) và vật liệu tổ hợp PANi/bã mía (c)

Kết quả phân tích phổ hồng ngoại FTIR của PANi (Hình 3) cho thấy trên bề mặt xuất hiện dao động tại vị trí 1570 cm^{-1} và 1490 cm^{-1} tương ứng với liên kết liên hợp của C=C. Dao động ở các vị trí 1296 cm^{-1} ; 1138 cm^{-1} tương ứng với dao động hóa trị của C-N thơm. Dao động tại vị trí 806 cm^{-1} tương ứng với dao động biến dạng của C-H [14]. Kết quả trên Hình 3 cũng cho thấy do sự có mặt của bã mía nên những dao động xuất hiện trên bề mặt PANi có sự dịch chuyển số sóng lên trên. Trên bề mặt vật liệu tổ hợp PANi/bã mía ngoài sự xuất hiện của các dao động trên PANi còn xuất hiện thêm dao động kéo dài và uốn cong của liên kết O-H tại vị trí 3440 cm^{-1} .



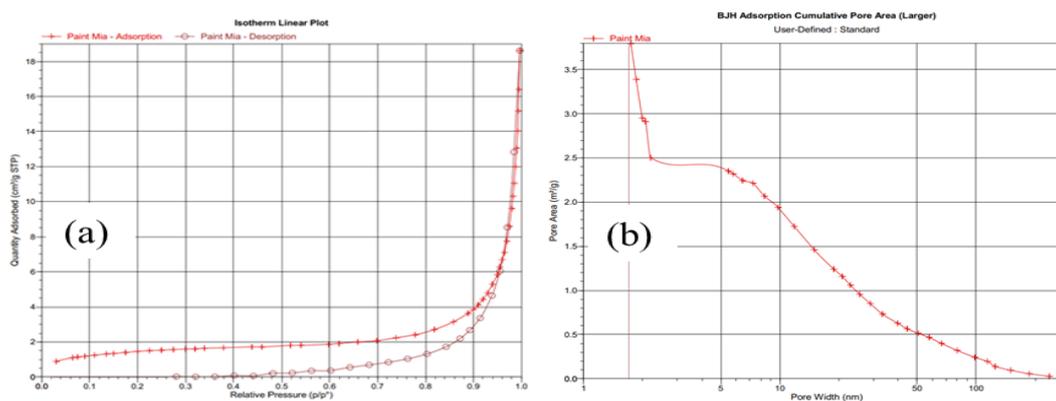
Hình 3. Phổ hồng ngoại FTIR của PANi và PANi/bã mía



Hình 4. Đồ thị xác định điểm đẳng điện pH_{PZC} của PANi/bã mía

Kết quả xác định điểm đẳng điện pH_{PZC} của vật liệu PANi/bã mía trên Hình 4 cho thấy bề mặt vật liệu tổ hợp có tính acid yếu ($pH_{PZC} = 5,15$). Khi giá trị pH của dung dịch $< pH_{PZC}$, bề mặt vật liệu tích điện dương nên hấp phụ các anion tốt hơn. Ngược lại khi pH của dung dịch $> pH_{PZC}$, bề mặt vật liệu tích điện âm, kết quả hấp phụ các cation tốt hơn [15]. Đây chính là cơ sở để xác định giá trị pH tối ưu đối với quá trình hấp phụ amoni trong nước của vật liệu tổ hợp.

Kết quả phân tích đường đẳng nhiệt hấp phụ/giải hấp phụ N_2 (BET) ở hình 5a cho thấy đây thuộc dạng đường loại III theo cách phân loại của IUPAC, đặc trưng cho mao quản lớn ($d > 50$ nm) [16]. Như vậy theo lý thuyết thì vật liệu tổ hợp này có cấu trúc lỗ xốp dạng macro và có khả năng hấp phụ yếu. Tuy nhiên, kết quả nghiên cứu hấp phụ thu được ở phần sau cho thấy khả năng hấp phụ của PANi/bã mía khá cao nhờ cấu trúc đa dạng đặc biệt của PANi.



Hình 5. Giản đồ hấp phụ - giải hấp N_2 (a) và thể tích mao quản theo BJH (b) của vật liệu PANi/bã mía

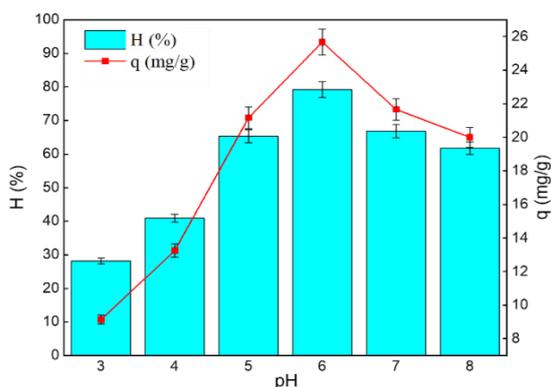
Từ hình 5b ta thấy rằng phân bố đường kính mao quản nằm chủ yếu trong khoảng $5 \div 100$ nm. Kết quả đo diện tích bề mặt riêng của mẫu vật liệu tổ hợp PANi/bã mía chỉ đạt $5,14$ m^2/g và kích thước lỗ trung bình theo BJH là $24,6$ nm.

3.3. Khảo sát một số yếu tố ảnh hưởng đến khả năng hấp phụ amoni của vật liệu

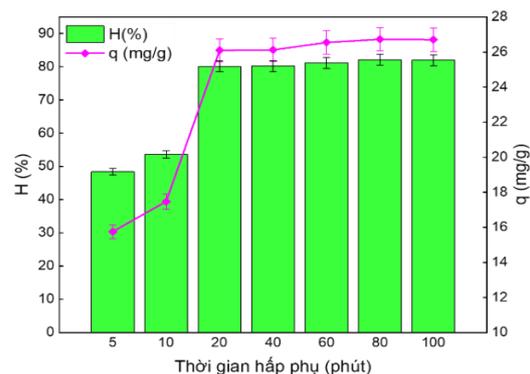
3.3.1. Ảnh hưởng của pH

Độ pH của dung dịch là một yếu tố quan trọng trong nghiên cứu hấp phụ vì nó ảnh hưởng lớn đến các dạng hấp phụ chiếm ưu thế và điện tích bề mặt của chất hấp phụ trong dung dịch [17]. Do đó, pH dung dịch amoni đã được khảo sát trong khoảng từ 3-8.

Kết quả trên Hình 6 cho thấy khả năng hấp phụ amoni của vật liệu PANi/bã mía có xu hướng tăng dần khi tăng giá trị pH dung dịch từ 3-6, hiệu suất xử lý amoni cao nhất tại pH = 6 với $H = 79,22\%$, tương ứng với dung lượng hấp phụ là $25,67$ mg/g. Tuy nhiên, khả năng xử lý amoni của vật liệu giảm khi tiếp tục tăng giá trị pH dung dịch lên (từ 6-8). Điều này có thể được giải thích như sau: vật liệu PANi/bã mía có giá trị pH_{PZC} là 5,15 (Hình 4) cho thấy điện tích bề mặt của vật liệu là dương khi giá trị pH của dung dịch thấp hơn giá trị pH_{PZC} . Hơn nữa, trong môi trường acid mạnh nồng độ ion H^+ cao và ion amoni tồn tại chủ yếu ở dạng NH_4^+ [18], nên có sự hấp phụ cạnh tranh của ion H^+ với ion NH_4^+ do đó tại các giá trị $pH < 5$ hiệu suất xử lý amoni của vật liệu tổ hợp thấp. Tại giá trị pH = 6 thì khả năng hấp phụ amoni là cao nhất bởi vì khi giá trị pH của dung dịch lớn hơn giá trị pH_{PZC} thì bề mặt vật liệu PANi/bã mía tích điện âm và số lượng ion H^+ trong dung dịch giảm khi pH tăng, dẫn đến tương tác tĩnh điện mạnh hơn. Ở $pH > 6$, khả năng hấp phụ amoni giảm mạnh là do sự gia tăng nồng độ OH^- trong dung dịch, bên cạnh đó ở $pH > 7$ amoni tồn tại chủ yếu ở dạng NH_3 do đó gia tăng điện tích âm trên bề mặt vật liệu nên lực hút tĩnh điện giữa bề mặt PANi/bã mía và amoni giảm mạnh. Điều này chứng tỏ rằng, cơ chế hấp phụ amoni lên vật liệu PANi/bã mía chủ yếu là hấp phụ trên bề mặt thông qua lực hút tĩnh điện giữa bề mặt PANi/bã mía tích điện âm với amoni tồn tại ở dạng NH_4^+ . Kết quả này cũng tương tự như kết quả nghiên cứu của các tác giả khác đã công bố [18] – [20].



Hình 6. Ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ amoni (Nồng độ amoni ban đầu 20 mg/L, hàm lượng vật liệu là 0,6g/L)



Hình 7. Ảnh hưởng của thời gian hấp phụ đến khả năng hấp phụ amoni (pH = 6; $C_0 = 20\text{mg/L}$ và hàm lượng vật liệu = 0,6g/L)

3.3.2. Ảnh hưởng của thời gian hấp phụ

Từ kết quả trên Hình 7 có thể thấy rằng trong khoảng thời gian từ 5÷20 phút đầu khả năng hấp phụ amoni của vật liệu tăng tương đối nhanh, hiệu suất tăng 48% đến 80% tương ứng với dung lượng hấp phụ tăng từ 15,7 mg/g đến 26,2 mg/g và dần ổn định trong khoảng thời gian 20÷100 phút. Từ thời điểm $t = 20$ phút đến 100 phút, dung lượng hấp phụ amoni của vật liệu PANi/bã mía dao động nhỏ trong khoảng từ 26,2 mg/g đến 26,7 mg/g và hiệu suất hấp phụ dao động từ 80% đến 82%. Kết quả này cũng phù hợp với thuyết hấp phụ đẳng nhiệt “khi thời gian dài thì lượng chất bị hấp phụ tích tụ trên bề mặt chất hấp phụ càng nhiều, tốc độ di chuyển ngược lại vào trong nước càng lớn nên hiệu quả hấp phụ gần như không tăng và dần đạt đến trạng thái cân bằng”. Thời gian hấp phụ tối ưu cho nghiên cứu này là 20 phút.

3.3.3. Ảnh hưởng của nồng độ amoni ban đầu

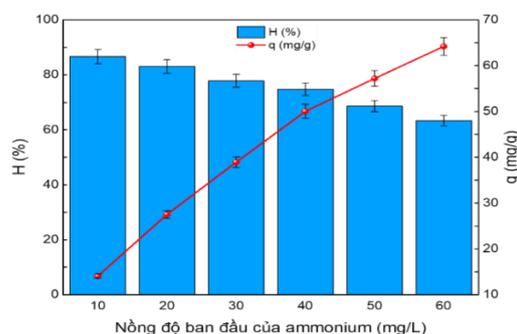
Kết quả trên Hình 8 cho thấy nồng độ dung dịch ban đầu càng cao thì hiệu suất xử lý amoni càng giảm, ngược lại dung lượng hấp phụ amoni lại tăng. Kết quả này cũng phù hợp với phương trình (1) và (2). Có thể giải thích như sau: khi nồng độ amoni ban đầu còn thấp các trung tâm hoạt động trên bề mặt PANi/bã mía vẫn chưa được lấp đầy bởi amoni nên hiệu suất hấp phụ của vật liệu cao. Do đó, càng tăng nồng độ amoni thì hiệu suất hấp phụ của vật liệu sẽ giảm và đến một thời điểm nào đó, khi các trung tâm trên đã được che phủ bởi amoni thì bề mặt PANi/bã mía sẽ trở nên bão hòa.

Nghiên cứu đẳng nhiệt hấp phụ

Các đường đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir và Freundlich thường được sử dụng để giải thích quá trình hấp phụ đối với hệ rắn – lỏng, đặc biệt trong các nghiên cứu hấp phụ các chất ô nhiễm môi trường. Vì vậy, cân bằng hấp phụ của vật liệu PANi/bã mía đối với amoni trong môi trường nước được nghiên cứu dựa trên mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir và Freundlich.

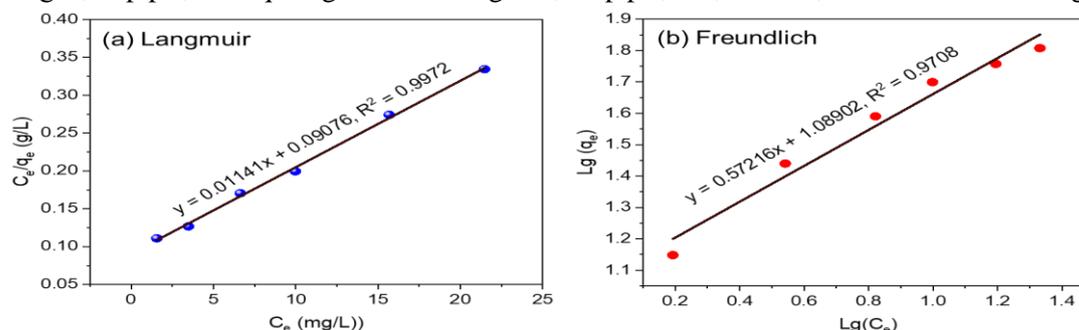
Mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir được mô tả bởi phương trình: $\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m} C_e + \frac{1}{q_m \cdot b}$

(3). Trong đó: C_e là nồng độ amoni khi đạt cân bằng hấp phụ (mg/L); q_e là dung lượng hấp phụ cân bằng (mg/g); q_m : dung lượng hấp phụ cực đại (mg/g); b là hằng số Langmuir.



Hình 8. Ảnh hưởng của nồng độ amoni ban đầu đến khả năng hấp phụ (pH = 6, thời gian hấp phụ 20 phút; hàm lượng vật liệu 0,6 g/L)

Mô hình hấp phụ Freundlich được biểu diễn bởi phương trình: $q = K_F \cdot C_e^{1/n}$ (4). Trong đó, các hằng số trong mô hình hấp phụ Freundlich là K_F và n có liên quan đến dung lượng hấp phụ và cường độ hấp phụ. Kết quả nghiên cứu đẳng nhiệt hấp phụ được thể hiện trên Hình 9 và Bảng 1.



Hình 9. Phương trình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir (a) và Freundlich (b) dạng tuyến tính quá trình hấp phụ amoni của vật liệu tổ hợp PANi/bã mía

Bảng 1. Các thông số của mô hình đẳng nhiệt hấp phụ amoni

Mô hình Langmuir			Mô hình Freundlich		
q_m (mg/g)	K_L	R^2	K_F	$1/n$	R^2
87,72	0,125	0,9972	12,275	0,572	0,9708

Bảng 2. So sánh điều kiện hấp phụ tối ưu và dung lượng hấp cực đại của các vật liệu đối với amoni

Chất hấp phụ	q_{max} (mg/g)	pH	t (phút)	m (g/L)	Tài liệu tham khảo
Zeolite thương mại	17,47	6	120	2	[19]
Chất hấp phụ lưỡng tính từ rơm lúa mì	68,4	7	120	2	[21]
Polymer hydrogel	32,2	7	30	-	[22]
PANi/bã mía	87,72	6	20	0,6	Nghiên cứu này

Kết quả cho thấy giá trị tham số cân bằng R_L ($R = 0,285$) và hệ số n ($n = 1,748$) đều nằm trong khoảng thuận lợi cho quá trình hấp phụ amoni. Tuy nhiên, hệ số tương quan R^2 cho mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir ($R^2 = 0,9972$) cao hơn hệ số tương quan R^2 cho mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Freundlich ($R^2 = 0,9708$). Như vậy, mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir là mô hình thuận lợi mô tả quá trình hấp phụ amoni trên vật liệu tổ hợp PANi/bã mía, với giả định rằng bề mặt hấp phụ chỉ có thể xảy ra ở lớp đơn lớp bề mặt và sự hấp phụ xảy ra đồng nhất. Dựa vào đồ thị mối tương quan giữa C_e và C_e/q_e , ta ước tính được dung lượng hấp phụ amoni cực đại của vật liệu tổ hợp PANi/bã mía là $q_m = 87,72$ mg/g.

So sánh khả năng hấp phụ amoni với các vật liệu tổ hợp tương tự (Bảng 2), thấy rằng vật liệu của chúng tôi có khả năng hấp phụ amoni cao hơn nhiều so với các chất hấp phụ khác như zeolite thương mại [19], chất hấp phụ lưỡng tính từ rơm lúa mì [21], vật liệu Polymer hydrogel [22], hàm lượng chất hấp phụ sử dụng ít hơn các vật liệu khác và thời gian hấp phụ ngắn.

4. Kết luận

Trong nghiên cứu này, vật liệu tổ hợp gốc PANi với chất mang là bã mía (PANi/bã mía) đã được tổng hợp thành công bằng phương pháp hóa học và được sử dụng để khảo sát khả năng hấp phụ amoni trong nước. Kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của một số yếu tố đến khả năng hấp phụ amoni trên vật liệu PANi/bã mía cho thấy vật liệu tổ hợp có khả năng hấp phụ tốt nhất ở pH = 6 và thời gian hấp phụ là 20 phút với hàm lượng chất hấp phụ là 0,6 g/L. Nghiên cứu đẳng nhiệt hấp phụ cho thấy mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir là mô hình thuận lợi mô tả quá trình hấp phụ amoni trên vật liệu tổ hợp PANi/bã mía. Từ đó ước tính được dung lượng hấp phụ amoni cực đại của vật liệu tổ hợp PANi/bã mía là $q_m = 87,72$ mg/g. Vật liệu tổ hợp PANi/bã mía hứa hẹn sẽ là một vật liệu có khả năng xử lý môi trường khá tốt. Vì vậy, cần thử nghiệm khả năng hấp phụ các chất ô nhiễm khác trong môi trường nước như kim loại nặng, màu, TOC... hoặc nghiên cứu

sâu hơn về tính ổn định cơ học của vật liệu tổ hợp trong môi trường nước để đưa vật liệu tổ hợp PANi/bã mía ứng dụng vào thực tiễn xử lý nước thải chứa amoni.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Trường Đại học Sư phạm Hà Nội 2 qua đề tài có mã số SV.2024.HPU2.02.

TÀI LIỆU THAM KHẢO/ REFERENCES

- [1] S. Shahabuddin, R. Khanam, M. Khalid, N. M. Sarih, J. J. Ching, S. Mohamad, and R. Saidur, "Synthesis of 2D boron nitride doped polyaniline hybrid nanocomposites for photocatalytic degradation of carcinogenic dyes from aqueous solution," *Arabian Journal of Chemistry*, vol. 11, pp. 1000-1016, 2018.
- [2] S. Mondal, U. Rana, P. Das, and S. Malik, "Network of Polyaniline Nanotubes for Wastewater Treatment and Oil/Water Separation," *ACS Applied Polymer Materials*, vol. 1, pp. 1624-1633, 2019.
- [3] A. Nasar and F. Mashkoo, "Application of polyaniline-based adsorbents for dye removal from water and wastewater - a review," *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 26, pp. 5333-5356, 2019.
- [4] Y. Jiang *et al.*, "Polyaniline-based adsorbents for removal of hexavalent chromium from aqueous solution: a mini review," *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 25, pp. 6158-6174, 2018.
- [5] M. Ghorbani *et al.*, "Removal of Zinc Ions from Aqueous Solution Using Polyaniline Nanocomposite Coated on Rice Husk," *Iranica Journal of Energy & Environment*, vol. 3, no. 1, pp. 66-71, 2012.
- [6] M. S. Lashkenari, B. Davodi, and H. Eisazadeh, "Removal of arsenic from aqueous solution using polyaniline/rice husk nanocomposite," *Korean J. Chem. Eng.*, vol. 28, no. 7, pp. 1532-1538, 2011.
- [7] E. Eskandari *et al.*, "A review on polyaniline-based materials applications in heavy metals removal and catalytic processes," *Separation and Purification Technology*, vol. 231, p. 11590, 2020.
- [8] E. N. Zare *et al.*, "Nanoadsorbents based on conducting polymer nanocomposites with main focus on polyaniline and its derivatives for removal of heavy metal ions/dyes: A review," *Environmental Research*, vol. 162, pp. 173-195, 2018.
- [9] A. Nasar and F. Mashkoo, "Application of polyaniline-based adsorbents for dye removal from water and wastewater - a review," *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 26, pp. 5333-5356, 2019.
- [10] E. Stokstad, "Air pollution. Ammonia pollution from farming may exact hefty health costs," *Science*, vol. 343, p. 238, 2014, doi: 10.1126/science.343.6168.238.
- [11] Y. Qin *et al.*, "Enhanced removal of ammonium from water by ball-milled biochar," *Environ. Geochem. Health*, vol. 42, pp. 1579-1587, 2020.
- [12] Z. Ma *et al.*, "Adsorption removal of ammonium and phosphate from water by fertilizer controlled release agent prepared from wheat straw," *Chemical Engineering Journal*, vol. 171, no. 3, pp. 1209-1217, 2011.
- [13] B. Wang, J. Lehmann, K. Hanley, R. Hestrin, and A. Enders, "Adsorption and desorption of ammonium by maple wood biochar as a function of oxidation and pH," *Chemosphere*, vol. 138, pp. 120-126, 2015.
- [14] P. K. Selvaraj, S. Sivakumar, and S. Selvaraj, "Impervious nature of Al₂O₃-PANi composite against corrosion on mild steel in strong acidic environment," *Orient. J. Chem.*, vol. 34, no. 4, pp. 1832-1841, 2018.
- [15] M. Kosmulski, "The pH dependent surface charging and points of zero charge. VII. Update," *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 251, pp. 115-138, 2018.
- [16] J. Rouquérol *et al.*, "Recommendations for the characterization of porous solids," *Pure & Appl. Chem.*, vol. 66, pp. 1739-1758, 1994.
- [17] R. Gottipati and S. Mishra, "Preparation and Characterization of Microporous Activated Carbon from Biomass and its Application in the Removal of Chromium(VI) from Aqueous Phase," Thesis of Doctor of Philosophy in Chemical Engineering, National Institute of Technology Rourkela, Odisha, 2012.
- [18] E. Marañón, M. Ulmanu, Y. Fernández, I. Anger, and L. Castrillón, "Removal of ammonium from aqueous solutions with volcanic tuff," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 137, no. 3, pp. 1402-1409, 2006.
- [19] N.T. Duyen *et al.*, "Study on treatment of ammonium in aqueous solution by commercial Zeolite," *TNU Journal of Science and Technology*, vol. 227, no. 08, pp. 3-11, 2022.
- [20] T. T. H. Vu *et al.*, "Study on ammonium adsorption in aqueous solution using Fe₃O₄/ZnO," *TNU Journal of Science and Technology*, vol. 229, no. 10, pp. 84-91, 2024.
- [21] X.G. Wang *et al.*, "Recovery of ammonium and phosphate from wastewater by wheat straw-based amphoteric adsorbent and reusing as a multifunctional slow-release compound fertilizer," *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 4, no. 4, pp. 2068-2079, 2016.
- [22] H. Cruz *et al.*, "Rapid removal of ammonium from domestic wastewater using polymer hydrogels," *Sci. Rep.*, vol. 8, p. 2912, 2018, doi: 10.1038/s41598-018-21204-4.