

ĐẠI HỌC QUỐC GIA HÀ NỘI
TRƯỜNG ĐẠI HỌC KHOA HỌC TỰ NHIÊN



Nguyễn Thị Hằng

**NGHIÊN CỨU HẤP PHỤ LINDAN, DDT
TRONG MÔI TRƯỜNG NƯỚC SỬ DỤNG VẬT LIỆU
 α -Al(OH)₃ BIẾN TÍNH BẰNG CHẤT HOẠT ĐỘNG BỀ MẶT
SDS VÀ CTAB**

LUẬN ÁN TIẾN SĨ HÓA HỌC

Hà Nội - 2024

ĐẠI HỌC QUỐC GIA HÀ NỘI
TRƯỜNG ĐẠI HỌC KHOA HỌC TỰ NHIÊN

Nguyễn Thị Hằng

NGHIÊN CỨU HẤP PHỤ LINDAN, DDT
TRONG MÔI TRƯỜNG NƯỚC SỬ DỤNG VẬT LIỆU
 α -Al(OH)₃ BIẾN TÍNH BẰNG CHẤT HOẠT ĐỘNG BỀ MẶT
SDS VÀ CTAB

Chuyên ngành: Hóa Môi trường

Mã số: 9440112.05

LUẬN ÁN TIẾN SĨ HÓA HỌC

NGƯỜI HƯỚNG DẪN KHOA HỌC:

- GS.TS. Lê Thanh Sơn
- PGS.TS. Phạm Tiến Đức

Hà Nội - 2024

LỜI CAM ĐOAN

Tôi xin cam đoan các kết quả nghiên cứu thực nghiệm được đề cập trong luận án tiến sĩ này là của riêng tôi và không trùng lặp với bất kỳ công trình nghiên cứu nào khác. Các số liệu là trung thực, một số kết quả trong luận án là kết quả chung của nhóm nghiên cứu dưới sự hướng dẫn của GS.TS. Lê Thanh Sơn, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên – Đại học Quốc gia Hà Nội và PGS.TS. Phạm Tiến Đức, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên – Đại học Quốc gia Hà Nội.

Hà Nội, ngày tháng năm 2024

Tác giả luận án

Nguyễn Thị Hằng

LỜI CẢM ƠN

Tôi xin gửi lời cảm ơn sâu sắc, lòng kính trọng, sự biết ơn tới GS.TS. Lê Thanh Sơn, PGS.TS. Phạm Tiến Đức đã tận tình hướng dẫn, chỉ bảo và giúp đỡ tôi trong suốt quá trình nghiên cứu từ khi khởi nguồn ý tưởng của đề tài tới khi hoàn thành luận án tiến sĩ.

Tôi xin trân trọng cảm ơn Ban lãnh đạo Khoa Hóa học đã tạo điều kiện về thủ tục, trang thiết bị và cơ sở vật chất trong quá trình nghiên cứu; các thầy cô giáo thuộc Phòng thí nghiệm Hóa Môi trường – Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội đã chỉ bảo tận tình trong suốt quá trình học tập và nghiên cứu.

Tôi xin chân thành cảm ơn Ban lãnh đạo Trường Đại học Kiến trúc Hà Nội, Khoa Kỹ thuật Hạ tầng và Môi trường Đô thị đã tạo mọi điều kiện để tôi có thời gian tập trung nghiên cứu, học tập nâng cao trình độ chuyên môn, nghiệp vụ.

Tôi cũng xin trân trọng cảm ơn Quỹ đổi mới sáng tạo Vingroup (VINIF) – Viện nghiên cứu dữ liệu lớn (VNCDLL) đã tài trợ học bổng (Mã số học bổng: VINIF.2020.TS.38) để tôi có kinh phí, tập trung sức lực vào nghiên cứu, hoàn thành kết quả của luận án.

Cuối cùng tôi cũng xin bày tỏ lời cảm ơn sâu sắc nhất đến gia đình, người thân và bạn bè đã luôn bên cạnh đồng hành, động viên, khích lệ tôi trong suốt thời gian thực hiện nghiên cứu hoàn thành luận án này.

Tác giả luận án

Nguyễn Thị Hằng

MỤC LỤC

| | |
|---|-----------|
| MỤC LỤC..... | 1 |
| DANH MỤC BẢNG..... | 4 |
| DANH MỤC HÌNH..... | 6 |
| DANH MỤC TỪ VIẾT TẮT..... | 10 |
| MỞ ĐẦU..... | 12 |
| CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN..... | 15 |
| 1.1. Tổng quan về các hợp chất ô nhiễm hữu cơ khó phân hủy (POPs)..... | 15 |
| 1.1.1. Giới thiệu chung về các hợp chất POPs..... | 15 |
| 1.1.2. Sự phân bố các hợp chất POPs trong môi trường..... | 17 |
| 1.1.3. Liều lượng và độc tính của các hợp chất POPs..... | 19 |
| 1.1.4. Tồn dư các hợp chất POPs trong môi trường..... | 20 |
| 1.1.5. Những thách thức trong quản lý các hợp chất POPs..... | 23 |
| 1.1.6. Các hợp chất POPs trong phạm vi nghiên cứu của đề tài..... | 23 |
| 1.2. Tổng quan về phương pháp hấp phụ sử dụng vật liệu nano nhôm hydroxit..... | 34 |
| 1.2.1. Giới thiệu chung về vật liệu nano nhôm hydroxit..... | 34 |
| 1.2.2. Ứng dụng của vật liệu nano Al(OH) ₃ làm chất hấp phụ..... | 37 |
| 1.2.3. Chất hoạt động bề mặt và biến tính vật liệu hấp phụ bằng chất hoạt động bề mặt..... | 39 |
| CHƯƠNG 2. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU VÀ THỰC NGHIỆM..... | 43 |
| 2.1. Đối tượng và mục tiêu nghiên cứu..... | 43 |
| 2.2. Nội dung nghiên cứu của luận án..... | 43 |
| 2.3. Hóa chất và dụng cụ thí nghiệm..... | 44 |
| 2.3.1. Hóa chất..... | 44 |
| 2.3.2. Thiết bị thí nghiệm..... | 46 |
| 2.3.3. Dụng cụ thí nghiệm..... | 46 |
| 2.4. Phương pháp nghiên cứu..... | 47 |
| 2.4.1. Phương pháp chế tạo vật liệu nano α -Al(OH) ₃ | 47 |

| | |
|---|-----------|
| 2.4.2. Phương pháp nghiên cứu cấu trúc, thành phần và đặc tính của bề mặt vật liệu..... | 50 |
| 2.4.3. Phương pháp hấp phụ lindan hoặc DDT lên bề mặt vật liệu hấp phụ đã biến tính bề mặt..... | 52 |
| 2.4.4. Phương pháp sắc ký khí với detector cộng kết điện tử (GC-ECD) xác định nồng độ lindan và DDT | 54 |
| 2.4.5. Các phương trình đẳng nhiệt hấp phụ..... | 58 |
| 2.4.6. Lý thuyết về phương pháp mô hình hấp phụ hai bước | 60 |
| CHƯƠNG 3. KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU VÀ BÀN LUẬN..... | 63 |
| 3.1. Xác định đặc trưng của vật liệu nano nhôm hydroxit | 63 |
| 3.2. Nghiên cứu ảnh hưởng của pH và lực ion lên sự hấp phụ của chất hoạt động bề mặt trên vật liệu nano α -Al(OH) ₃ | 70 |
| 3.2.1. Ảnh hưởng của pH lên sự hấp phụ của chất hoạt động bề mặt trên vật liệu nano α -Al(OH) ₃ | 70 |
| 3.2.2. Ảnh hưởng của lực ion lên sự hấp phụ của chất hoạt động bề mặt trên vật liệu nano α -Al(OH) ₃ | 71 |
| 3.3. So sánh khả năng hấp phụ lindan bằng nano nhôm hydroxit không biến tính và có biến tính bởi chất hoạt động bề mặt SDS và CTAB | 78 |
| 3.4. Nghiên cứu tối ưu các điều kiện xử lý lindan bằng hấp phụ trên vật liệu α -Al(OH) ₃ biến tính với SDS và CTAB | 79 |
| 3.4.1. Khảo sát ảnh hưởng của pH lên khả năng xử lý lindan bằng hấp phụ trên vật liệu α -Al(OH) ₃ khi biến tính bằng SDS (SMAH) và CTAB (CMAH)..... | 79 |
| 3.4.2. Khảo sát ảnh hưởng của thời gian hấp phụ trên vật liệu hấp phụ SMAH và CMAH..... | 81 |
| 3.4.3. Khảo sát ảnh hưởng của lượng vật liệu hấp phụ SMAH và CMAH | 83 |
| 3.4.4. Khảo sát ảnh hưởng của lực ion đến hiệu quả xử lý lindan bằng hấp phụ trên vật liệu SMAH và CMAH..... | 85 |

| | |
|--|-----|
| 3.4.5. Đường đẳng nhiệt hấp phụ của lindan trên vật liệu SMAH và CMAH | 86 |
| 3.4.6. Đánh giá cơ chế hấp phụ | 91 |
| 3.5. Nghiên cứu các điều kiện tối ưu xử lý DDT bằng hấp phụ trên vật liệu α -Al(OH) ₃ biến tính bởi SDS | 99 |
| 3.5.1. Khảo sát ảnh hưởng của pH lên khả năng xử lý DDT bằng hấp phụ trên vật liệu α -Al(OH) ₃ khi biến tính bằng SDS (SMAH) | 100 |
| 3.5.2. Ảnh hưởng của thời gian hấp phụ DDT trên vật liệu SMAH | 101 |
| 3.5.3. Ảnh hưởng của lượng vật liệu hấp phụ biến tính SMAH | 103 |
| 3.5.4. Ảnh hưởng của nồng độ muối nền đến hiệu quả xử lý DDT bằng vật liệu SMAH | 104 |
| 3.5.5. Đường đẳng nhiệt hấp phụ của DDT trên vật liệu SMAH | 105 |
| 3.5.6. Đánh giá sự thay đổi điện tích bề mặt vật liệu hấp phụ bằng thế Zeta | 107 |
| 3.5.7. Khả năng tái sử dụng của vật liệu hấp phụ SMAH sau khi xử lý DDT | 107 |
| 3.5.8. Động học quá trình hấp phụ lindan và DDT lên bề mặt vật liệu biến tính bề mặt | 108 |
| KẾT LUẬN | 110 |
| DANH MỤC CÔNG TRÌNH KHOA HỌC CỦA TÁC GIẢ LIÊN QUAN ĐẾN LUẬN ÁN | 112 |
| PHỤ LỤC | 123 |

DANH MỤC BẢNG

| | |
|---|----|
| Bảng 1.1: Cấu trúc và đặc tính của lindan và DDT | 27 |
| Bảng 2.1: Các thông số của GC-ECD để xác định lindan và DDT | 54 |
| Bảng 2.2: Các giá trị nồng độ và diện tích pic dựng đường chuẩn xác định lindan | 56 |
| Bảng 2.3: Các giá trị nồng độ và diện tích pic dựng đường chuẩn xác định DDT | 57 |
| Bảng 3.1: Nồng độ của dung dịch nhôm hydroxit tại các pH khác nhau | 69 |
| Bảng 3.2: Các thông số và hệ số tương quan (R^2) từ các mô hình hấp phụ của SDS trên bề mặt của α -Al(OH) ₃ tại pH 4..... | 72 |
| Bảng 3.3: Các thông số và hệ số tương quan (R^2) từ các mô hình hấp phụ của CTAB trên bề mặt của α -Al(OH) ₃ tại pH 10 | 74 |
| Bảng 3.4: Các thông số mô tả các đường đẳng nhiệt hấp phụ của chất hoạt động bề mặt anion SDS trên bề mặt α -(AlOH) ₃ mang điện dương ở các nồng độ muối nền khác nhau..... | 75 |
| Bảng 3.5: Các thông số mô tả các đường đẳng nhiệt hấp phụ của chất hoạt động bề mặt cation CTAB trên bề mặt α -(AlOH) ₃ mang điện âm ở các nồng độ muối nền khác nhau | 77 |
| Bảng 3.6: Hiệu suất xử lý lindan bằng vật liệu α -Al(OH) ₃ khi biến tính bởi SDS hoặc CTAB ở các pH khác nhau..... | 79 |
| Bảng 3.7: Hiệu suất xử lý lindan khi thay đổi thời gian hấp phụ trên vật liệu SMAH và CMAH..... | 82 |
| Bảng 3.8: Hiệu suất xử lý lindan khi thay đổi lượng vật liệu hấp phụ α -Al(OH) ₃ | 84 |
| Bảng 3.9: Ảnh hưởng của nồng độ muối nền tới khả năng xử lý lindan | 86 |
| Bảng 3.10: Các thông số và hệ số tương quan (R^2) từ các mô hình hấp phụ của lindan lên bề mặt của vật liệu CMAH | 87 |
| Bảng 3.11: Các thông số và hệ số tương quan (R^2) từ các mô hình hấp phụ của lindan lên bề mặt của vật liệu SMAH..... | 88 |

| | |
|--|-----|
| Bảng 3.12: Các thông số mô tả các đường đẳng nhiệt hấp phụ lindan trên vật liệu SMAH..... | 89 |
| Bảng 3.13: Các thông số mô tả các đường đẳng nhiệt hấp phụ lindan trên vật liệu CMAH | 90 |
| Bảng 3.14: Dung lượng hấp phụ và hiệu suất xử lý lindan của SMAH, CMAH và các vật liệu hấp phụ khác..... | 97 |
| Bảng 3.15: Đánh giá hiệu suất xử lý lindan khi tái sử dụng vật liệu hấp phụ SMAH và CMAH..... | 98 |
| Bảng 3.16: Hiệu suất xử lý DDT khi thay đổi pH | 100 |
| Bảng 3.17: Hiệu suất xử lý DDT khi thay đổi thời gian hấp phụ trên vật liệu SMAH..... | 102 |
| Bảng 3.18: Hiệu suất xử lý DDT khi thay đổi lượng vật liệu hấp phụ bằng vật liệu SMAH..... | 103 |
| Bảng 3.19: Ảnh hưởng của nồng độ muối NaCl tới khả năng xử lý DDT bằng vật liệu SMAH..... | 104 |
| Bảng 3.20: Các thông số mô tả các đường đẳng nhiệt hấp phụ DDT trên vật liệu SMAH..... | 105 |
| Bảng 3.21: Giá trị các thông số trong mô hình động học hấp phụ | 108 |

DANH MỤC HÌNH

| | |
|--|----|
| Hình 1.1: Sự phân bố của các hợp chất POPs trong các thành phần môi trường | 17 |
| Hình 1.2: Sơ đồ điều chế DDT..... | 24 |
| Hình 1.3: Công thức cấu tạo của natri dodecyl sufat (SDS)..... | 40 |
| Hình 1.4: Công thức cấu tạo của cetyltrimethylammonium bromide (CTAB)..... | 41 |
| Hình 2.1: Quy trình chế tạo vật liệu nhôm hydroxit | 47 |
| Hình 2.2: Quy trình xử lý sơ bộ và biến tính bề mặt α -Al(OH) ₃ bằng SDS/CTAB | 48 |
| Hình 2.3: Quy trình hấp phụ xử lý lindan hoặc DDT bằng vật liệu α -Al(OH) ₃ đã biến tính bề mặt | 53 |
| Hình 2.4: Sắc ký đồ xác định lindan bằng phương pháp GC-ECD | 55 |
| Hình 2.5: Sắc ký đồ xác định DDT bằng phương pháp GC-ECD | 56 |
| Hình 2.6: Đường chuẩn xác định nồng độ của lindan bằng phương pháp GC- ECD | 57 |
| Hình 2.7: Đường chuẩn xác định nồng độ của DDT bằng phương pháp GC-ECD | 58 |
| Hình 3.1: Giảm đồ XRD của α -Al(OH) ₃ | 63 |
| Hình 3.2: Đường đẳng nhiệt hấp phụ và giải hấp của N ₂ trên vật liệu nano α - Al(OH) ₃ | 64 |
| Hình 3.3: Phân bố mao quản của vật liệu nano α -Al(OH) ₃ | 65 |
| Hình 3.4: Phổ FT-IR vật liệu α -Al(OH) ₃ sau khi xử lý nhiệt..... | 65 |
| Hình 3.5: Ảnh SEM của α -Al(OH) ₃ với các độ phân giải khác nhau: 500 nm (A) và 200 nm (B) | 66 |
| Hình 3.6: Ảnh TEM của α -Al(OH) ₃ với độ phân giải 200 nm | 67 |
| Hình 3.7: Phổ EDX của α -Al(OH) ₃ | 67 |
| Hình 3.8: Thế ζ của vật liệu α -Al(OH) ₃ ở các pH khác nhau trong 10 mM NaCl.... | 68 |
| Hình 3.9: Ảnh hưởng của pH tới độ tan của vật liệu α -Al(OH) ₃ | 69 |
| Hình 3.10: Ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ của CTAB lên bề mặt vật liệu nano α -Al(OH) ₃ | 71 |

| | |
|--|----|
| Hình 3.11: Mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir của SDS trên bề mặt của α -Al(OH) ₃ tại pH 4 | 73 |
| Hình 3.12: Mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Freundlich của SDS trên bề mặt của α -Al(OH) ₃ tại pH 4 | 73 |
| Hình 3.13: Mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir của CTAB trên bề mặt của α -Al(OH) ₃ điện tích âm tại pH 10 | 74 |
| Hình 3.14: Mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Freundlich của CTAB trên bề mặt của α -Al(OH) ₃ điện tích âm tại pH 10 | 75 |
| Hình 3.15: Đường đẳng nhiệt hấp phụ của chất hoạt động bề mặt anion SDS..... | 76 |
| Hình 3.16: Khả năng xử lý lindan bằng vật liệu nano-nhôm hydroxit (NAH) không biến tính và có biến tính bởi SDS và CTAB tại pH 6..... | 78 |
| Hình 3.17: Ảnh hưởng của pH tới khả năng xử lý lindan bằng vật liệu SMAH và CMAH | 80 |
| Hình 3.18: Ảnh hưởng của thời gian hấp phụ tới khả năng xử lý lindan bằng vật liệu α -Al(OH) ₃ khi biến tính bởi SDS hoặc CTAB | 82 |
| Hình 3.19: Ảnh hưởng của lượng vật liệu SMAH và CMAH tới hiệu suất xử lý lindan | 84 |
| Hình 3.20: Ảnh hưởng của nồng độ muối nền đến hiệu suất xử lý lindan bằng vật liệu α -Al(OH) ₃ khi biến tính bởi SDS hoặc CTAB | 86 |
| Hình 3.21: Đường hấp phụ đẳng nhiệt của lindan trên vật liệu CAMH theo mô hình Langmuir (a) và mô hình Freundlich (b) | 87 |
| Hình 3.22: Đường hấp phụ đẳng nhiệt của lindan trên vật liệu SAMH theo mô hình Langmuir (a) và mô hình Freundlich (b) | 88 |
| Hình 3.23: Hấp phụ của lindan trên vật liệu SMAH tại các nồng độ muối nền khác nhau. Các điểm biểu diễn kết quả thực nghiệm trong khi các đường được mô tả bằng mô hình 2 bước hấp phụ | 89 |
| Hình 3.24: Hấp phụ của lindan trên vật liệu CMAH tại các nồng độ muối nền khác nhau. Các điểm biểu diễn kết quả thực nghiệm trong khi các đường được mô tả bằng mô hình 2 bước hấp phụ | 90 |

| | |
|--|-----|
| Hình 3.25: Phổ FT-IR của vật liệu nano nhôm hydroxit biến tính bởi chất hoạt động bề mặt SDS (vật liệu SMAH) và vật liệu SMAH sau khi hấp phụ lindan | 92 |
| Hình 3.26: Phổ FT-IR của vật liệu nhôm hydroxit trước và sau khi biến tính bởi CMAH (CMAH) và CMAH sau khi hấp phụ lindan | 93 |
| Hình 3.27: Ảnh chụp TEM của vật liệu α -Al(OH) ₃ sau khi hấp phụ SDS với các độ phân giải khác nhau: 20 nm (A), 50 nm (B)..... | 94 |
| Hình 3.28: Ảnh chụp TEM của vật liệu α -Al(OH) ₃ sau khi hấp phụ CTAB với các độ phân giải khác nhau: 20 nm (A), 50 nm (B)..... | 94 |
| Hình 3.29: Thế Zeta của vật liệu nano nhôm hydroxit (NAH), NAH được biến tính bằng SDS (SMAH) và SMAH sau khi hấp phụ lindan trong nền muối 10 mM NaCl (pH 6,0)..... | 95 |
| Hình 3.30: Thế Zeta của vật liệu nano nhôm hydroxit (AH), AH được biến tính bằng CTAB (CMAH) và CMAH sau khi hấp phụ lindan trong nền muối 1 mM NaCl (pH 6,0) | 96 |
| Hình 3.31: Minh họa cơ chế hấp phụ của lindan lên vật liệu nano nhôm hydroxit biến tính bởi SDS và CTAB | 97 |
| Hình 3.32: Hiệu suất xử lý lindan bằng vật liệu hấp phụ SMAH và CMAH sau ba lần tái sử dụng..... | 99 |
| Hình 3.33: Khả năng xử lý DDT bằng vật liệu hấp phụ không biến tính α -Al(OH) ₃ và vật liệu biến tính SMAH | 100 |
| Hình 3.34: Ảnh hưởng của pH đến hiệu suất xử lý DDT bằng chất hấp phụ SMAH..... | 101 |
| Hình 3.35: Ảnh hưởng của thời gian hấp phụ DDT trên vật liệu biến tính SMAH | 102 |
| Hình 3.36: Ảnh hưởng của lượng vật liệu đến hiệu suất xử lý DDT bằng vật liệu SMAH..... | 104 |
| Hình 3.37: Ảnh hưởng của nồng độ muối nền đến hiệu suất xử lý DDT bằng vật liệu SMAH..... | 105 |

| | |
|---|-----|
| Hình 3.38: Hấp phụ của DDT trên vật liệu SMAH ở các nồng độ muối nền khác nhau. Các điểm biểu diễn kết quả thực nghiệm trong khi các đường là mô tả bằng mô hình 2 bước hấp phụ | 106 |
| Hình 3.39: Thế ζ của vật liệu $\alpha\text{-Al(OH)}_3$, SMAH và SMAH sau khi hấp phụ DDT ở nồng độ 1 mM NaCl và pH 8 | 107 |
| Hình 3.40: Xử lý DDT bằng vật liệu hấp phụ SMAH sau năm lần tái sử dụng | 108 |
| Hình 3.41: Mô hình động học giả bậc 2 của quá trình hấp phụ lindan và DDT lên vật liệu hấp phụ biến tính bề mặt SMAH và CMAH | 109 |

DANH MỤC TỪ VIẾT TẮT

| Tên viết tắt | Tên tiếng Anh | Tên tiếng Việt |
|--------------|---------------------------------------|---|
| BVTV | | Bảo vệ thực vật |
| BET | Brunauer Emmet Teller | |
| CMC | Critical Micelle Concentration | Nồng độ tạo mixen tới hạn |
| CMAH | CTAB-modified nano aluminum hydroxide | Nano nhôm hydroxit biến tính bằng CTAB |
| CTAB | Cetyl trimetylammonium bromua | Chất hoạt động bề mặt Cetyl trimetylammonium bromua |
| DDT | Dichlorodiphenylrichloroethane | Thuốc trừ sâu DDT |
| ECD | Electron Capture Detector | Detector cộng kết điện tử |
| EDX | Energy Dispersive X-ray | Phổ tán xạ năng lượng tia X |
| EPA | Environmental Protection Agency | Cơ quan bảo vệ môi trường |
| FT-IR | Fourier-transform infrared | Phổ hồng ngoại biến đổi Fourier |
| GC | Gas Chromatography | Sắc ký khí |
| HĐBM | | Hoạt động bề mặt |
| HCH | Hexachloro Cyclohexane | Hexacloxiclohexan |
| LOD | Limit of detection | Giới hạn phát hiện |
| LOQ | Limit of quantitation | Giới hạn định lượng |
| NAH | Nano aluminum hydroxide | Nano nhôm hydroxit |
| MS | Mass Spectrometry | Phổ khối lượng |
| MRL | Maximum Residue Level | Giới hạn dư lượng tối đa |
| OC | Organochlorine | Các hợp chất cơ clo |
| OCPs | Organic Chlorinated Pesticide | Thuốc trừ sâu cơ clo |
| PBDEs | Polybrominated diphenyl ethers | |

| | | |
|--------|--|---|
| PCBs | Polychlorinated biphenyls | |
| POPs | Persistent Organic Pollutants | Chất ô nhiễm hữu cơ khó phân hủy |
| PZC | Point of Zero Charge | Điểm không mang điện |
| QCVN | | Quy chuẩn Việt Nam |
| US-EPA | United State environmental protection agency | Cơ quan bảo vệ môi trường Hoa Kỳ |
| SEM | Scanning Electron Microscope | Kính hiển vi điện tử quét |
| SD | Standard deviation | Độ lệch chuẩn |
| SDS | Sodium dodecyl sulfate | Chất hoạt động bề mặt natri dodecylsulfat |
| SMAH | SDS - modified nano aluminum hydroxide | Nano nhôm hydroxit biến tính bằng SDS |
| TCVN | | Tiêu chuẩn Việt Nam |
| TEM | Transmission Electron Microscopy | Kính hiển vi điện tử truyền qua |
| WHO | World Health Organization | Tổ chức y tế thế giới |
| XRD | X-ray diffraction | Nhiễu xạ tia X |

MỞ ĐẦU

1. Tính cấp thiết của đề tài

Thuốc bảo vệ thực vật (BVTV) được sản xuất và sử dụng rộng rãi trên thế giới, đặc biệt trong nông nghiệp. Thuốc bảo vệ thực vật có thể được phân loại theo nhóm đối tượng kiểm soát như thuốc trừ sâu, thuốc diệt nấm, thuốc diệt cỏ, thuốc diệt côn trùng..., hoặc phân loại theo hợp chất hoá học như: hợp chất cơ clo, hợp chất cơ photpho, cacbamat, triazine... Một số thuốc bảo vệ thực vật được liệt kê vào nhóm các chất ô nhiễm hữu cơ khó phân huỷ - Persistent Organic Pollutants (POPs) theo công ước Stockholm 2001 như: Dichlorodiphenyltrichloroethane (DDT), hexachlorocyclohexane (HCH), clodane, heptaclo và polychlorinated biphenyls (PCBs)... Hiện nay, việc lạm dụng thuốc bảo vệ thực vật trong nông nghiệp đã và đang gây ra những ảnh hưởng tiêu cực đến sức khoẻ con người và môi trường.

Thuốc bảo vệ thực vật sau khi sử dụng, lượng tồn dư có thể tích lũy trong môi trường nước, đất, không khí, đặc biệt là trong môi trường đất. Mặc dù thuốc bảo vệ thực vật DDT và lindan là hai trong số các hợp chất POPs bị cấm sử dụng tại nhiều quốc gia, nhưng vẫn được tìm thấy tại một số khu vực trên toàn cầu. Hàm lượng của DDT và lindan cũng thay đổi trong phạm vi rộng phụ thuộc vào nguồn gây ô nhiễm.

Do đặc tính khó phân huỷ, DDT và lindan có thể tích lũy trong thời gian dài trong môi trường đất, và có thể phát tán vào môi trường nước, ảnh hưởng tiêu cực tới sức khỏe của động vật và con người. Vì vậy, nghiên cứu phát triển các phương pháp xử lý hiệu quả DDT và lindan trong môi trường nước là rất cần thiết.

Hiện nay, có nhiều kỹ thuật khác nhau đã được nghiên cứu và phát triển để xử lý hoặc loại bỏ thuốc bảo vệ thực vật như hấp phụ, quang xúc tác, xử lý sinh học, xử lý hóa học, và keo tụ-tạo bông [7, 10, 51, 81]. Trong đó, hấp phụ là phương pháp có hiệu quả xử lý cao và phù hợp với các nước đang phát triển khi sử dụng các vật liệu có chi phí thấp, dễ dàng chế tạo và an toàn với môi trường.

Nhôm hydroxit, $\text{Al}(\text{OH})_3$ là vật liệu hấp phụ cơ bản được ứng dụng rộng rãi trong nhiều lĩnh vực liên quan đến công nghiệp và kỹ thuật môi trường. Trong số nhiều pha cấu trúc của nhôm hydroxit, $\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$ (bayerite) có thể dễ dàng chế tạo

với nhiệt độ nung thấp [41]. Tuy nhiên, vật liệu $\alpha\text{-Al(OH)}_3$ có đặc tính ưa nước nên khả năng xử lý trực tiếp thuốc bảo vệ thực vật kỵ nước như DDT và lindan rất kém. Vì vậy, việc biến tính bề mặt nhôm hydroxit để thay đổi đặc tính kỵ nước, tăng cường khả năng xử lý DDT và lindan là rất cần thiết. Nghiên cứu biến tính bề mặt của nhôm hydroxit bằng chất hoạt động bề mặt mang điện âm như sodium dodecyl sulfate (SDS) hoặc chất hoạt động bề mặt mang điện dương như cetyl trimethylammonium bromua (CTAB) thân thiện với môi trường để tạo thành một vật liệu hấp phụ hiệu năng cao đã rất thành công để xử lý nhiều chất vô cơ và hữu cơ ô nhiễm [17, 65, 67]. Tuy nhiên, chưa có công trình khoa học nào trong và ngoài nước nghiên cứu xử lý DDT và lindan bằng vật liệu nano $\alpha\text{-Al(OH)}_3$ được biến tính bằng chất hoạt động bề mặt SDS và CTAB.

Trên cơ sở đó, đề tài trong luận án tập trung: “Nghiên cứu hấp phụ lindan, DDT trong môi trường nước sử dụng vật liệu $\alpha\text{-Al(OH)}_3$ biến tính bằng chất hoạt động bề mặt SDS và CTAB”.

2. Mục tiêu nghiên cứu của luận án

Mục tiêu của luận án là xử lý thành công lindan và DDT bằng phương pháp hấp phụ sử dụng vật liệu nano $\alpha\text{-Al(OH)}_3$ được biến tính bề mặt bởi chất hoạt động bề mặt mang điện âm SDS và chất hoạt động bề mặt mang điện dương CTAB.

3. Đối tượng và phạm vi nghiên cứu

- Đối tượng: Hợp chất thuốc bảo vệ thực vật lindan và DDT trong môi trường nước và vật liệu nano $\alpha\text{-Al(OH)}_3$ được biến tính bằng chất hoạt động bề mặt SDS và CTAB.

- Phạm vi nghiên cứu:

- + Chế tạo, xác định đặc trưng cấu trúc bề mặt của vật liệu nano $\alpha\text{-Al(OH)}_3$;
- + Biến tính bề mặt vật liệu $\alpha\text{-Al(OH)}_3$ bằng hấp phụ chất hoạt động bề mặt SDS và CTAB;
- + Tối ưu các điều kiện hấp phụ xử lý lindan và DDT bằng vật liệu $\alpha\text{-Al(OH)}_3$ biến tính bằng SDS và CTAB.

4. Những đóng góp mới của luận án

4.1. Về giá trị khoa học

Lần đầu tiên xử lý lindan và DDT bằng phương pháp hấp phụ sử dụng vật liệu mới hiệu năng cao nano $\alpha\text{-Al(OH)}_3$ được biến tính bằng chất hoạt động bề mặt (SDS và CTAB).

4.2. Về giá trị thực tiễn:

Thành công của luận án mở ra hướng nghiên cứu mới trong việc sử dụng vật liệu hấp phụ biến tính bề mặt bằng chất hoạt động bề mặt để xử lý các hợp chất hữu cơ khó phân hủy không phân cực trong môi trường nước.

5. Cấu trúc của luận án

Cấu trúc của luận án bao gồm phần mở đầu và 3 chương, cụ thể:

- Phần mở đầu: Giới thiệu sơ lược nội dung của luận án, các kết quả đạt được của luận án.

- Chương 1 - Tổng quan: Giới thiệu chung về các hợp chất hữu cơ khó phân hủy (POPs), trong đó của 2 hợp chất được thực hiện nghiên cứu trong luận án là lindan và DDT; giới thiệu chung về vật liệu nano nhôm hydroxit, chất hoạt động bề mặt SDS, CTAB và phương pháp hấp phụ sử dụng vật liệu biến tính bằng chất hoạt động bề mặt.

- Chương 2 - Phương pháp nghiên cứu và thực nghiệm: Giới thiệu chung về hóa chất, dụng cụ thí nghiệm, các phương pháp nghiên cứu và thực nghiệm.

- Chương 3 - Kết quả và thảo luận: Trình bày chi tiết các kết quả nghiên cứu đạt được của luận án, và thảo luận cụ thể các kết quả này.

- Kết luận: Tóm tắt các kết quả chính đạt được của luận án, tính mới của luận án.

- Danh mục các công trình công bố.

- Tài liệu tham khảo.

- Phụ lục.

CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN

1.1. Tổng quan về các hợp chất ô nhiễm hữu cơ khó phân hủy (POPs)

1.1.1. Giới thiệu chung về các hợp chất POPs

1.1.1.1. Các loại thuốc bảo vệ thực vật

Thuốc bảo vệ thực vật (BVTV) là các hóa chất hoặc các chất sinh học được sử dụng để tiêu diệt hoặc kiểm soát sâu bệnh. Các hóa chất này có thể do nhân tạo, hoặc có trong tự nhiên là dẫn xuất thực vật hoặc khoáng chất vô cơ tự nhiên, và thường được chia làm ba nhóm chính: thuốc diệt sâu bọ, thuốc diệt nấm và thuốc diệt cỏ. Thuốc bảo vệ thực vật được sử dụng cho nhiều mục đích khác nhau. Khoảng 80% thuốc bảo vệ thực vật được sử dụng trong nông nghiệp và chúng di chuyển trong môi trường bằng phương pháp bay hơi, chảy tràn, thấm thấu, di chuyển theo chuỗi thực phẩm, ... Mặc dù các thuốc trừ sâu cơ clo (Organic Chlorinated Pesticide – OCP) đã bị cấm sử dụng ở nhiều quốc gia, dư lượng các hợp chất này vẫn tồn tại và gây ra tác động nghiêm trọng đến môi trường và hệ sinh thái [16].

Thuốc bảo vệ thực vật có thể được phân loại theo dịch hại cần kiểm soát (thuốc diệt cỏ, thuốc diệt khuẩn, thuốc diệt nấm, thuốc trừ sâu, và thuốc diệt chuột). Các nhóm của thuốc bảo vệ thực vật hữu cơ bao gồm cơ clo, cơ photpho, axetamit, cacbamat, triazol và triazin, neonicotinoit và pyrethroid [92].

Nhiều thuốc bảo vệ thực vật quan trọng đã được đưa vào danh sách các chất ô nhiễm hữu cơ khó phân hủy POPs. Những loại thuốc bảo vệ thực vật tồn tại lâu trong môi trường và có hệ số phân chia octanol/nước cao khiến chúng có thể tồn tại trong mô giàu lipid của sinh vật và tích lũy sinh học lâu dài có thể gây ung thư. Một số chất dễ bay hơi được phát tán trong không khí đến những vị trí gây ô nhiễm môi trường. Vì các vấn đề về sức khỏe và môi trường, các hợp chất OCP không được phép sử dụng ở nhiều nước trên thế giới.

Các đặc tính hóa học và vật lý của thuốc bảo vệ thực vật rất quan trọng vì chúng ảnh hưởng đến quá trình ứng dụng, hiệu quả và khả năng khắc phục tại chỗ. Chúng bao gồm thành phần hóa học, cấu trúc hóa học, tính dễ bay hơi (nhiệt độ nóng chảy, điểm sôi, áp suất hơi, hằng số Henry), thời gian bán hủy trong môi trường ứng

dụng, hệ số phân chia octanol/nước (K_{ow}), hệ số hấp phụ đất (K_d) và độ khuếch tán trong cả không khí và nước. Nhiều giá trị có thể được tìm thấy trong các tài liệu đã xuất bản cho nhiều loại thuốc trừ sâu.

1.1.1.2. Các hợp chất POPs

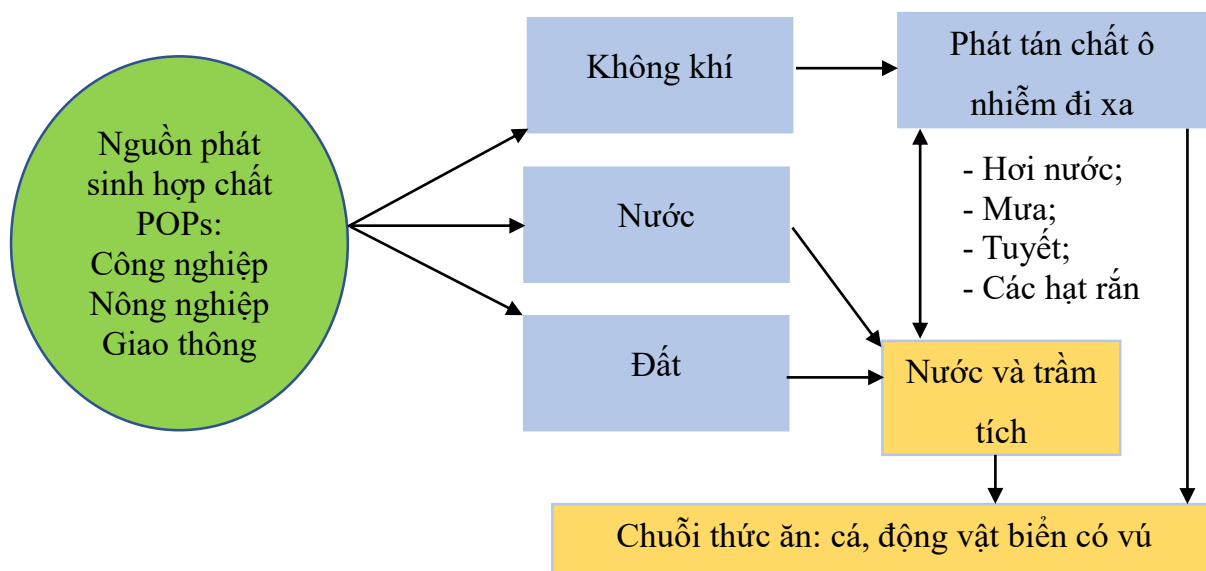
Các hợp chất POPs là những hợp chất hóa học có nguồn gốc từ tự nhiên (tạo thành do hoạt động của núi lửa hoặc cháy rừng) hoặc nhân tạo (được tạo ra do các hoạt động công nghiệp của con người). Các hợp chất POPs bền vững trong môi trường, khó bị phân hủy bởi các quá trình quang hóa, hóa học và sinh học. Các hợp chất POPs có khả năng tích tụ sinh học qua chuỗi thức ăn, lưu trữ trong thời gian dài, có khả năng phát tán xa từ các nguồn phát thải và tác động xấu đến sức khỏe con người và hệ sinh thái [61].

Do liên kết cacbon – clo rất bền vững với quá trình thủy phân và càng nhiều nhóm chức clo thì càng khó bị phân hủy sinh học và phân hủy quang hóa. Ở nồng độ thấp, các hợp chất POPs trong môi trường được vận chuyển trong môi trường nước và khí quyển ở khoảng cách khá xa do đặc tính bán bay hơi của chúng [50].

Nhìn chung, các hợp chất POPs có thể được chia thành hai loại, đó là các hợp chất POPs hình thành có chủ định và không chủ định. Những hợp chất POP tạo thành có chủ định là sản phẩm mong muốn bởi các phản ứng hóa học khác nhau, có sự tham gia của nguyên tố clo. Những chất này là các phân tử hữu cơ liên kết với các nguyên tử clo, tính ưa mỡ, độc tính thần kinh cao, và chúng được gọi là các hợp chất organochlorine (OC). Ví dụ về OC là các loại thuốc trừ sâu clo hóa, chẳng hạn như DDT và polychlorinated biphenyls (PCBs). Những chất này có thể được chia thành hai loại là hóa chất công nghiệp và thuốc trừ sâu cơ clo (OCP) [35, 42]. Trong số các loại hóa chất BVTV nhóm hữu cơ khó phân hủy, DDT được sử dụng rộng rãi và phổ biến nhất, tiếp đến là lindan và chỉ thấy một số ít các loại hóa chất khác như aldrin, dieldrin,... [5].

1.1.2. Sự phân bố các hợp chất POPs trong môi trường

Các hợp chất POPs phát sinh từ các hoạt động sản xuất nông nghiệp, công nghiệp, giao thông, chúng có thể phân bố vào đất, nước, không khí, sau đó đi vào chuỗi thức ăn và tích tụ lại trong cơ thể động vật và con người theo mô hình tại Hình 1.1.



Hình 1.1: Sự phân bố của các hợp chất POPs trong các thành phần môi trường

Do nhiều các hợp chất POPs không phân cực và có độ bay hơi thấp hoặc trung bình nên chúng dễ dàng di chuyển trong cả môi trường nước và không khí. Các hợp chất POPs vận chuyển vào môi trường theo các cách sau [85]:

- Bay hơi hòa tan trong hơi nước hoặc bị hấp phụ vào các hạt lơ lửng trong không khí;
- Hòa tan vào nước hoặc hấp phụ vào các hạt lơ lửng trong nước sông, hồ, đại dương;
- Tập trung trong các mô của chim di cư và động vật.

Ô nhiễm nước sông và các hồ nước ngọt bởi các hợp chất POPs bị ảnh hưởng rất lớn bởi chế độ thủy văn và sự có mặt của các hạt rắn lơ lửng. Thông thường sau mưa bão hoặc ngập lụt, mức độ ô nhiễm cao được ghi nhận do các hạt rắn lơ lửng tăng cao. Nồng độ các hợp chất POPs trong các sông và hồ thường cao ở các nước đang phát triển. Ví dụ, DDT và các đồng phân, cũng như HCH ở nồng độ lên tới 0,1

mg/L là những chất thường được tìm thấy nhất trong các mẫu nước mặt. Theo chu trình tuần hoàn, các hợp chất POPs, cụ thể là hóa chất bảo vệ thực vật tồn tại trong môi trường đất sẽ rò rỉ ra sông ngòi theo các mạch nước ngầm hay do quá trình rửa trôi, xói mòn khiến hóa chất BVTV phát tán ra môi trường nước. Mặt khác, khi sử dụng thuốc BVTV, nước có thể bị ô nhiễm nặng nề do con người đổ hóa chất tồn dư, chai lọ chứa hóa chất, nước súc rửa xuống thủy vực, điều này đặc biệt nghiêm trọng khi các nông trường, vườn tược lớn nằm kề sông bị phun thuốc xuống ao hồ. Hóa chất BVTV đi vào môi trường nước thông qua nhiều cách khác nhau như cuốn trôi từ những cánh đồng có phun thuốc trừ sâu, hoặc do đổ hóa chất BVTV thừa sau khi đã sử dụng, phun thuốc trực tiếp xuống những ruộng lúa nước để trừ cỏ, trừ sâu bệnh [85].

Nước biển là nơi tiếp nhận cuối cùng của các nguồn ô nhiễm thông qua các dòng hải lưu, các chất ô nhiễm được vận chuyển trên toàn cầu. Nhìn chung, hàm lượng các chất ô nhiễm ở vùng nước biển ven bờ lớn hơn ở vùng xa bờ do bị ô nhiễm bởi các dòng thải từ hoạt động xả nước thải, đặc biệt là nước thải công nghiệp và nước sông ngòi, trong khi các nguồn gây ô nhiễm ở vùng biển xa bờ chủ yếu do sự lắng đọng của không khí. Sự hiện diện của các hóa chất kỵ nước bền trong nước biển rất quan trọng do khả năng tích tụ sinh học thông qua lưới thức ăn. Nồng độ cao của DDT trong vùng nước biển ven bờ được ghi nhận ở Nam Mỹ. DDT và HCH trong nước biển ven bờ được ghi nhận dao động trong khoảng từ hàng chục đến hàng trăm mg/L [85].

Các hợp chất POPs tồn tại dưới dạng hơi trong khí quyển hoặc liên kết với bề mặt của các hạt bụi. Rất nhiều các hợp chất POPs có khả năng bay hơi và thăng hoa, ngay cả hóa chất có khả năng bay hơi ít như DDT cũng có thể bay hơi vào không khí, đặc biệt trong điều kiện khí hậu nóng ẩm, DDT có thể vận chuyển đến những nơi khoảng cách xa. Các hợp chất này được tích tụ trên mặt đất thông qua quá trình lắng đọng của các hạt bụi hoặc thông qua mưa. Đất là nơi tích tụ các hợp chất hữu cơ không phân cực và phân cực. Hàm lượng của các hợp chất này thay đổi từ không thể

phát hiện được ở một số vị trí đến lên tới hàng trăm mg/kg. Hàm lượng HCH cũng thay đổi trong phạm vi rộng phụ thuộc vào khoảng cách tới nguồn ô nhiễm.

Trầm tích là nơi tích tụ các thuốc trừ sâu cơ clo ít tan trong nước. Hàm lượng lớn nhất của DDT lên tới hàng ngàn mg/kg được tìm thấy trong trầm tích tại các sông ở Ấn Độ [85].

Các mô của chim và động vật di cư thường chứa các chất ô nhiễm với nồng độ cao do khả năng tích lũy sinh học cao. Để tránh điều kiện thời tiết khắc nghiệt, chim và các động vật di cư từ Bắc xuống Nam và ngược lại. Mặc dù, lượng chất ô nhiễm trong các mô không cao lắm nhưng hậu quả có thể là đáng kể, đặc biệt là đối với các sinh vật sống tiêu thụ chim và động vật di cư, ví dụ như các thợ săn bắn và săn chim. Thông thường những nơi các loài chim đi qua, ví dụ tại Bắc cực, chúng sẽ để lại các hợp chất ô nhiễm đã được tích tụ trong cơ thể [85].

1.1.3. Liều lượng và độc tính của các hợp chất POPs

Độc tính của các hợp chất POPs, đặc biệt là các OCPs được quan tâm do tính bền vững trong môi trường và dễ dàng phát tán, phân bố trong các môi trường khác nhau.

Các hợp chất POPs gây ô nhiễm nước, thực phẩm, và tích tụ trong chuỗi thức ăn và ảnh hưởng tới sức khỏe con người. Một số bằng chứng cho thấy con người có thể tích tụ đủ hàm lượng POPs trong các mô mỡ đến mức bị những vấn đề sức khỏe nghiêm trọng và dẫn đến tử vong. Một số nghiên cứu trong phòng thí nghiệm và nghiên cứu về tác động môi trường trong tự nhiên đã cho thấy POPs có liên quan đến rối loạn nội tiết, rối loạn chức năng sinh sản và miễn dịch, rối loạn hành vi thần kinh và ung thư [50].

Một số nghiên cứu đã ghi nhận được ảnh hưởng của các hợp chất POPs gây rối loạn nội tiết tố, có thể gây ra sự cố của hệ thống nội tiết và sinh sản ở động vật và con người. Những hóa chất này gây ảnh hưởng nghiêm trọng đến sức khỏe lên hệ sinh thái và gây tác hại tới sức khỏe con người. Sau khi những hóa chất này được đưa vào hệ sinh thái, chúng tiếp tục tồn tại trong môi trường một thời gian dài, thậm chí là một vài năm, gây ra những biến chứng như giảm khả năng học tập, dị tật bẩm sinh,

ung thư, và các rối loạn thần kinh, hành vi, sinh sản và miễn dịch ở các loài động vật hoang dã và con người [50].

Gần đây, một số hợp chất POPs cũng liên quan đến tình trạng suy giảm miễn dịch ở trẻ sơ sinh, trẻ em và tăng nguy cơ nhiễm trùng, gây dị tật, suy giảm thần kinh, và gây ung thư. Một vài tác giả đã báo cáo rằng POPs là các nhân tố nguy hại đáng để gây nên ung thư vú ở người. Sự phơi nhiễm của con người với các hợp chất POPs được thực hiện thông qua chuỗi thức ăn do con người tiêu thụ những động vật sống trong môi trường nước bị ô nhiễm hoặc do không khí bị ô nhiễm bởi các hợp chất này. Trẻ em đang trong giai đoạn phát triển nên dễ bị tổn thương hơn người lớn bởi ảnh hưởng của các hợp chất ô nhiễm. Các tế bào đang phát triển của chúng rất nhạy cảm với các chất gây ô nhiễm và có khả năng bị ảnh hưởng khi bị phơi nhiễm với các hợp chất POPs. Bộ não là mối quan tâm lớn nhất bởi các nghiên cứu chỉ ra rằng trẻ em tiếp xúc với các hợp chất POPs trong giai đoạn thai kỳ có trí tuệ kém phát triển do đó đánh giá mức độ phơi nhiễm POPs đã được sử dụng để xác định trí thông minh.

Các hợp chất POPs gây nên những tác dụng phụ nghiêm trọng, bao gồm dị tật bẩm sinh, một số bệnh ung thư, rối loạn hệ thống miễn dịch, các vấn đề sinh sản, giảm khả năng chống lại bệnh tật, tăng trưởng chậm và suy giảm chức năng não vĩnh viễn [9]. POPs có thể là gây ung thư, gây các bệnh nguy hiểm như lạc nội mạc tử cung, tăng tỷ lệ mắc bệnh tiểu đường và các bệnh lý khác như suy giảm thần kinh hành vi bao gồm rối loạn học tập, giảm trí nhớ, hay thay đổi tính khí [50].

1.1.4. Tồn dư các hợp chất POPs trong môi trường

Các hợp chất POPs có thể được tìm thấy tại nhiều nơi trên thế giới bao gồm những khu vực xa xôi như Bắc cực vì các hợp chất này có thể phát tán, di chuyển rất xa từ nguồn phát sinh và khá bền vững trong môi trường. Hầu hết các loại thuốc bảo vệ thực vật được tìm thấy có nồng độ giảm dần sau khi bị cấm sản xuất ngoài trừ lindan và endosulfan. Các nghiên cứu cho thấy hàm lượng POPs có nồng độ cao vẫn được tìm thấy trong trầm tích tại một số con sông sau khi bị cấm [61].

Tại Việt Nam, các kết quả khảo sát cho thấy, tồn dư một số lượng đáng kể các khu vực bị ô nhiễm với nhiều nguyên nhân khác nhau như hóa chất từ thời gian chiến

tranh, do thải bỏ hóa chất BVTV không an toàn, chôn lấp hóa chất, để lẫn chất thải và hóa chất, sau đó thải bỏ tại các bãi rác, lưu giữ hóa chất hết hạn, bị tịch thu... Theo kết quả điều tra, thống kê của Bộ Tài nguyên và Môi trường và báo cáo của Ủy ban nhân dân các tỉnh, thành phố trực thuộc Trung ương về các điểm tồn lưu do hóa chất BVTV tính đến tháng 6 năm 2015 trên địa bàn toàn quốc có 1.562 điểm còn tồn lưu do hóa chất BVTV. Kết quả điều tra do Tổng cục Môi trường phối hợp với các địa phương thực đã phát hiện được hàng ngàn điểm ô nhiễm hóa chất BVTV tồn lưu trên địa bàn các tỉnh, thành phố, trong đó tập trung chủ yếu ở khu vực phía Bắc và Bắc Trung bộ. Ngoại trừ một số kho thuốc lớn và các hồ chôn được coi là điểm nóng ô nhiễm, thì hầu hết các điểm ô nhiễm đều có quy mô nhỏ, nằm rải rác phân tán tại các vùng nông thôn. Hàm lượng hóa chất BVTV trong đất tại các điểm này thường dao động trong khoảng 10 - 50 mg/L, tuy nhiên, một số nơi có thể lên đến hàng trăm mg/L. Kho dự trữ thuốc trừ sâu ở Việt Nam hầu hết bao gồm DDT và lindan. Những kho dự trữ này được tạo ra trước năm 1990. Một số nghiên cứu khoa học đã tìm thấy lượng vết DDT và thuốc trừ sâu trong môi trường khác nhau như đất, trầm tích, nước, cá, v.v... trong cửa sông các khu vực của đồng bằng sông Hồng và sông Mê Kông. Năm 1995, Việt Nam chính thức ngừng sử dụng DDT để kiểm soát bệnh sốt rét. Mặc dù DDT đã bị cấm sử dụng trong nông nghiệp từ năm 1992, nhưng vẫn được sử dụng trong bảo vệ sức khỏe cho đến năm 1994. Cho đến nay, tồn dư DDT ở Việt Nam vẫn là một vấn đề cần được giải quyết, đặc biệt cần phải xử lý triệt để trong nguồn nước sinh hoạt [5].

Tồn lưu các hợp chất POPs trong môi trường nước: Từ những năm 1990, một số nghiên cứu về POPs trong nước và trầm tích ở miền Bắc, miền Trung và miền Nam Việt Nam đã chỉ ra hàm lượng DDT cao hơn đáng kể so với các chất POP khác. DDT, HCH và CHL cũng đã được tìm thấy với nồng độ khá cao ở một số địa điểm thuộc vùng đồng bằng sông Hồng và sông Đuống. Thêm vào đó, nước thải được thu thập gần các khu vực đông dân cư như kênh mương trên địa bàn huyện Từ Liêm, Hà Nội và sông Thị Nghè, thành phố Hồ Chí Minh cũng có DDT. Trần Thị Minh Huệ và các cộng sự đã thực hiện nghiên cứu HCBVTV clo hữu cơ trong nước và trầm tích tại

trạm quan trắc môi trường biển Nha Trang trong 10 năm từ 2005-2014 và chỉ ra rằng tổng DDTs (bao gồm DDT và các sản phẩm chuyển hóa DDE và DDD) dao động từ không phát hiện (<0,01 mg/L) đến 2,21 ng/L và từ 0,01 đến 1,98 ng/L tương ứng trong nước và trầm tích. Hàm lượng lindan vào tháng 4/2013 cao hơn khoảng 2 lần giá trị giới hạn được quy định tại QCVN 43:2012/BTNMT – Quy chuẩn kỹ thuật quốc gia về trầm tích [1].

Tồn lưu các hợp chất POPs trong môi trường đất và trầm tích: Một nghiên cứu về đất ở các bãi chôn lấp rác thải đô thị tại Hà Nội và thành phố Hồ Chí Minh đã cho thấy dư lượng DDT và PCB trong đất tại đây cao hơn nhiều so với đất ở các ruộng lúa xa vùng bãi rác [3]. Từ năm 2008 - 2012, trong khuôn khổ các hoạt động khảo sát, đánh giá, xử lý về ô nhiễm tồn lưu các hóa chất BVTV, Tổng cục Môi trường đã phối hợp với một số tổ chức nghiên cứu khoa học tiến hành lấy mẫu, phân tích nước và đất tại khá nhiều địa điểm khác nhau. Kết quả cho thấy, trong số hàng nghìn điểm ô nhiễm tồn lưu, đã phát hiện một số khu vực ô nhiễm các loại hóa chất BVTV dạng POPs như DDT, lindan... với nồng độ trong đất lên đến vài trăm ppm, và nguy hiểm hơn đó là một số nơi có chôn lấp tập trung các chất thải này [3]. Lê Duy Lâm và các cộng sự đã nghiên cứu đánh giá mức độ tích lũy và rủi ro sinh thái một số PCB và OCP trong trầm tích nước mặt tại cửa An Hòa thuộc sông Trường Giang, Núi Thành, Quảng Nam. Kết quả nghiên cứu trong các mẫu trầm tích cho thấy, hàm lượng lindan tại các điểm lấy mẫu dao động trong khoảng từ 0,27 đến 1,19 mg/L, 4,4' – DDT dao động trong khoảng từ 0,37 đến 1,86 mg/kg. Nghiên cứu này cũng đã xác định mô hình tích tụ các chất ô nhiễm OCPs trong trầm tích theo thứ tự như sau: DDTs (bao gồm DDE, DĐ và DDT) > Lindan > Heptachlor epoxide > Aldrin > Dieldrin > Endrin. Trong đó, lindan và các chất thuộc nhóm DDTs có đóng góp ô nhiễm đáng kể trong khu vực nghiên cứu với sự xuất hiện của lindan trong các mẫu là 73%, 4,4'-DDT là 67% [2].

Tồn lưu các hợp chất POPs trong môi trường không khí: Giai đoạn 2009-2010, Tổng cục Môi trường đã quan trắc các hợp chất POPs trong môi trường không khí tại Tam Đảo, kết quả nghiên cứu cho thấy HCH có nồng độ cao nhất, theo sau là nhóm

DDT và chlordanes [3]. Tong Xuan Nguyen và các cộng sự [56] đã thực hiện nghiên cứu lượng tồn dư một số thuốc trừ sâu cơ clo trong 48 mẫu nước và trầm tích tại 12 điểm trên sông Đồng Nai trong hai mùa mưa và mùa khô. Kết quả khảo sát cho thấy: Trong mẫu nước, hàm lượng DDT là 0,30 µg/L, HCHs là 0,29 µg/L. Trong mẫu trầm tích, hàm lượng DDT và HCHs lần lượt là 8,04 và 4,51 µg/kg vào mùa mưa và hàm lượng này cao hơn đáng kể vào mùa khô, với DDT là 0,14 và HCHs là 0,12 µg/kg.

1.1.5. Những thách thức trong quản lý các hợp chất POPs

Quá trình phân hủy rất chậm của các hợp chất POPs đặc biệt là ở các nước đang phát triển hoặc các nước có nền kinh tế mới nổi. Các quốc gia này đối mặt với những thách thức lớn trong việc kết thúc việc quản lý các kho dự trữ thuốc trừ sâu và các hợp chất POPs như PCB hay PBDE. Tại các nước công nghiệp, biện pháp khắc phục tồn dư các hợp chất POPs được thực hiện cho đến nay liên quan đến ngăn chặn hơn là tiêu hủy hoặc chuyển đổi theo các yêu cầu của Công ước Stockholm đối với các hợp chất POPs. Cách tiếp cận này có thể làm tồn dư các chất ô nhiễm nên không phù hợp với sự phát triển bền vững.

Hầu hết hàm lượng các loại thuốc trừ sâu tìm thấy có xu hướng giảm trong môi trường sau khi các chất này bị cấm ngoại trừ lindan và endosulfan. Các nghiên cứu cho thấy lượng lớn của các hợp chất POPs vẫn được tìm thấy ở một số sông và trầm tích sau khi thuốc trừ sâu bị cấm sử dụng. Các hợp chất POPs có thể được sử dụng bất hợp pháp ở nhiều nước trên thế giới. Một trong số các nguồn tạo ra các hợp chất OCP là từ các hoạt động nông nghiệp như trồng rau và canh tác lúa.

Các nghiên cứu về POPs được thực hiện trên các loại nước thải khác nhau ví dụ như nước thải nông nghiệp, nước rỉ rác đã cung cấp dữ liệu giúp cho việc quản lý tốt hơn các hợp chất POPs [61].

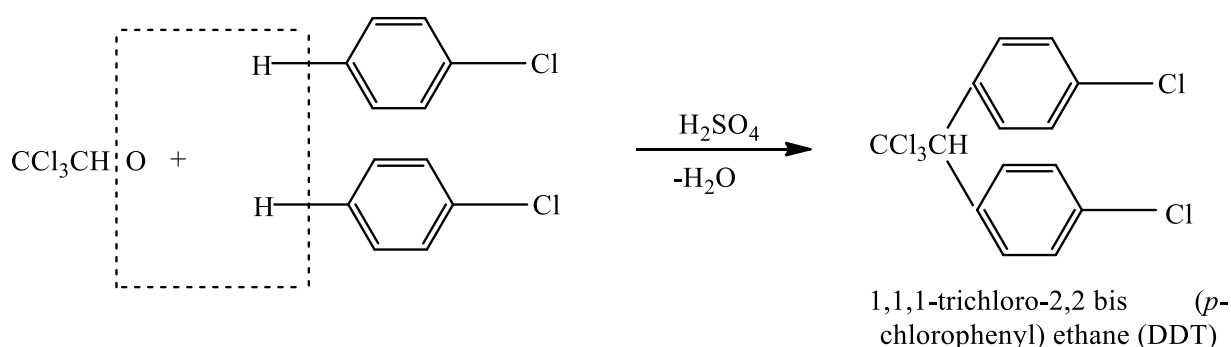
1.1.6. Các hợp chất POPs trong phạm vi nghiên cứu của đề tài

1.1.6.1. Hợp chất DDT

DDT, có tên gọi đầy đủ là dichloro-diphenyl-trichloroethane, với công thức hóa học là $C_{14}H_9Cl_5$, thuộc loại thuốc trừ sâu organochlorides. DDT là một hợp chất

hóa học tổng hợp, chất rắn kết tinh không màu. DDT là một trong những hợp chất hóa học gây tranh cãi nhất trong lịch sử gần đây.

DDT được điều chế bằng cách ngưng tụ chlorobenzene với trichloroacetaldehyde trong oleum (hơi axit sunfuric), và phản ứng được thực hiện với lượng dư chlorobenzene (tỷ lệ khuyến nghị là 3:1). DDT kỹ thuật có tới 14 hợp chất trong đó 65-80% là *p,p'*-DDT, 15-21% là *o,p'*-DDT [22]. Hình 1.2 thể hiện sơ đồ điều chế DDT trong phòng thí nghiệm [52].



Hình 1.2: Sơ đồ điều chế DDT

DDT lần đầu tiên được tổng hợp vào năm 1874, nhưng khả năng diệt côn trùng được phát hiện vào năm 1939. Từ đó, DDT được sử dụng rộng rãi trên thế giới để kiểm soát côn trùng trên cây trồng nông nghiệp và những bệnh mang mầm bệnh như sốt rét và sốt phát ban. Mặc dù DDT có hiệu quả trong diệt côn trùng, nhưng độc tính mạnh của DDT không chỉ giới hạn ở côn trùng mà có thể gây độc cho động vật và con người. Mặc dù việc sử dụng DDT bị cấm ở nhiều quốc gia theo công ước Stockholm, nhưng vẫn được sử dụng (hợp pháp hoặc bất hợp pháp) tại một số nơi. Ví dụ năm 2009, Tổ chức Y tế thế giới (WHO) vẫn cho phép sử dụng DDT tại những nước Châu Phi có bệnh sốt rét phát triển mạnh, với lý do lợi ích của thuốc này vẫn có hơn rủi ro về sức khỏe và ô nhiễm môi trường. Quan điểm này phù hợp với Công ước Stockholm về cấm DDT cho tất cả các mục đích sử dụng ngoại trừ kiểm soát bệnh sốt rét.

DDT được biết đến là một hợp chất có độ bền rất cao, thời gian bán phân hủy trong đất lên tới 150 năm [25]. DDT đồng thời cũng là một hợp chất không phân cực,

và có tính kỵ nước cao. Độ tan của DDT trong nước trong khoảng từ 1 đến 5,5 $\mu\text{g/L}$ (ppb). Tuy nhiên, độ tan của DDT có thể bị ảnh hưởng bởi các điều kiện như pH, sự có mặt của các hợp chất hữu cơ và một số chất hoạt động bề mặt có trong nước [25, 32, 43]. Ketil Haarstad và cộng sự đã nghiên cứu nồng độ của DDT trong mẫu nước khi có mặt của axit humic trong khoảng pH từ 5,5 đến 8,5 có thể lên tới 230 $\mu\text{g/L}$. Kết quả cho thấy nồng độ DDT trong các mẫu nước từ bãi ri nước rác đô thị có thể cao hơn nhiều khi có mặt của các hợp chất hữu cơ [32]. Daniel E.Kile và cộng sự đã ghi nhận được độ tan của DDT trong nước > 150 mg/L khi nồng độ của SDS và CTAB lần lượt là 4.500 mg/L và 6.000 mg/L [43].

DDT có thể dễ dàng tan trong dung môi hữu cơ, chất béo hoặc dầu. Vì DDT có thể hòa tan trong chất béo nên dễ dàng tích tụ trong các mô mỡ của động vật. Sự tích tụ tích lũy này được gọi là tích lũy sinh học và DDT được Cơ quan bảo vệ môi trường (EPA) mô tả là một chất độc tích lũy sinh học nhưng không tự phân hủy. Người tiếp xúc với DDT có thể gây ra các triệu chứng như nhức đầu, chóng mặt, buồn nôn, nôn, rối loạn, run rẩy, rối loạn tâm thần, trạng thái hạ huyết áp. Trong trường hợp nặng, người có các biểu hiện như co giật, hôn mê và suy hô hấp. DDT có độc tính cao, và có thể gây tử vong nếu hít, nuốt hoặc hấp thụ qua da. Theo khuyến cáo, tránh bất kỳ tiếp xúc da với thuốc trừ sâu này. DDT có thể gây tổn thương cho các cơ quan thông qua tiếp xúc kéo dài hoặc lặp đi lặp lại. DDT rất độc hại đối với đời sống thủy sinh với các tác dụng kéo dài. DDT có ảnh hưởng nghiêm trọng đến sức khỏe con người, là chất gây ung thư ở người dựa trên bằng chứng gây ung thư ở động vật thí nghiệm. Theo EPA, DDT có thể gây tổn thương gan bao gồm ung thư gan, tổn thương hệ thần kinh, dị tật bẩm sinh và các tác hại sinh sản khác [34].

Theo một số nghiên cứu, sự tồn lưu DDT trong mỡ tăng từ 5 mg/L năm 1950 đến 15,6 mg/L năm 1956, và giảm xuống còn 3 mg/L năm 1980. Tại Italy, nồng độ DDT trong mỡ cơ thể là 4,5 mg/L năm 1965 và 16,7 mg/L năm 1970, giảm xuống còn 8,9 mg/L năm 1984. Năm 1984 ở Trung Mỹ, nồng độ DDT trong mỡ cơ thể là 59,3 mg/L. Mặc dù, nồng độ DDT trong cơ thể người có xu hướng giảm nhưng trong thức ăn, đặc biệt là cá thì không đổi hoặc giảm nhẹ [86].

Tại các nước đang phát triển, tồn dư một lượng lớn thuốc trừ sâu vẫn đặc biệt nghiêm trọng, chủ yếu là DDT và lindan. Liều lượng thuốc trừ sâu ở các nước đang phát triển ở Châu Á lớn hơn gấp 100 lần so với các nước phát triển, và liều lượng DDT ước tính trong cơ thể trẻ em được ghi nhận lớn hơn gấp 100 lần so với liều lượng hàng ngày được chấp nhận (ADI), một tiêu chuẩn được thiết lập bởi tổ chức FAO/WHO năm 1985 với 0,02 mg/kg [86]. Hieu Minh Dang và các cộng sự [20] đã thực hiện nghiên cứu đánh giá tồn dư của DDT và lindan trong đất tại một số vùng ở Việt Nam năm 2019 cho thấy tại xã Cam Bình, hàm lượng DDT dao động từ 74,3 đến 148,9 $\mu\text{g}/\text{kg}$ đất khô, cao gấp 7-15 lần so với ngưỡng tiêu chuẩn quốc gia; một số mẫu được lấy tại hoặc gần kho thuốc BVTV cũ ở tỉnh Nam Định, DDT và lindan có hàm lượng rất cao, vượt ngưỡng tiêu chuẩn tới 10 lần. Đặc biệt, hàm lượng DDT trong một mẫu đất ở tỉnh Bắc Giang là 1090 $\mu\text{g}/\text{kg}$, cao gấp 109 lần ngưỡng tiêu chuẩn.

1.1.6.2. Hợp chất Lindan

Lindan với công thức hóa học là $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cl}_6$, được biết đến là đồng phân gamma-hexachlorocyclohexane. HCH có tất cả 8 đồng phân, tuy nhiên chỉ có γ -HCH, α -HCH, β -HCH, δ -HCH và ϵ -HCH là bền vững. Thông thường, HCH chứa khoảng 60-70% α -HCH, 10-15% β -HCH, 10-15% γ -HCH, 6-10% δ -HCH, 3-4% ϵ -HCH. Lindan chứa trên 90% γ -HCH. Tuy nhiên, ở một số nước, lindan được sử dụng là γ -HCH tinh khiết. Lindan được sử dụng như một loại thuốc trừ sâu hại thực vật và là thuốc điều trị chấy, ghẻ. Ngoài ra, lindan đã được sử dụng trong kem dưỡng da, dầu gội [80]. Hợp chất 1,2,3,4,5,6-hexachlorocyclohexane (γ -HCH) là thành phần của "thuốc trừ sâu 666".

Lindan và các đồng phân HCH có khả năng gây ảnh hưởng lên nội tiết tố, hệ thần kinh trung ương. Lindan và α , β -HCH được tìm thấy trong máu, mô mỡ và trong tế bào của người và các động vật hoang dã [80].

Lindan thuộc nhóm độc II. Giá trị LD_{50} (liều lượng cần thiết để giết chết phân nửa số cá thể được dùng làm thí nghiệm trong một thời gian thí nghiệm cho trước) qua miệng là 88-125 mg/kg, qua da là 1000 mg/kg. Lindan cũng được biết đến là một trong số các hợp chất có độc tính cao. Trong y học, nồng độ rất loãng được sử dụng để điều trị chấy và ghẻ tại chỗ. Trong số những lo ngại về mặt lý thuyết về việc thai

nhi tiếp xúc với lindan là khả năng nó có thể có các đặc tính estrogen nhẹ, hoặc gây ra các enzyme của microsome gan và làm thay đổi chuyển hóa steroid của thai nhi. Nhiễm độc sau khi sử dụng lindan 1% tại chỗ có liên quan đến việc sử dụng quá mức và tiếp xúc quá nhiều với sản phẩm. Các triệu chứng gây ra do tiếp xúc quá mức bao gồm bồn chồn, co thắt cơ, co giật và hôn mê. Trong môi trường đất và nước, lindan có thể bị phân hủy thành các hợp chất ít độc hơn do tảo, nấm, và vi khuẩn nhưng cần thời gian rất dài [11].

Lindan được sử dụng rộng rãi trong nông, lâm nghiệp và y tế trong giai đoạn những năm 1950 đến năm 2000. Ước tính hơn 600.000 tấn lindan được sản xuất trên toàn thế giới và chủ yếu được sử dụng trong nông nghiệp và khoảng 1,7 đến 4,8 triệu tấn HCH vẫn còn tồn dư trên toàn thế giới [77]. Theo đánh giá, khối lượng lindan và các đồng phân HCH đã sử dụng trên toàn thế giới tương ứng là 6.000.000 và 11.000.000 tấn.

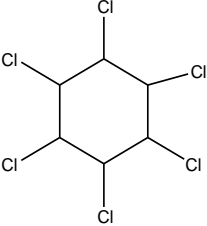
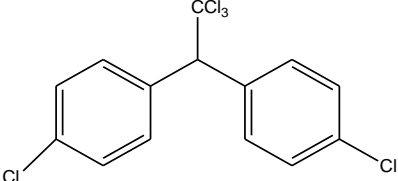
Lindan hòa tan vào trong nước nhiều hơn hầu hết các hợp chất cơ clo khác (khoảng 7,52 mg/L), do vậy, lindan có xu hướng tích tụ lại trong nước [80]. Thời gian bán phân hủy của lindan trong nước sông, hồ và nước ngầm tương ứng là từ 3-30 ngày, 30-300 ngày và lớn hơn 300 ngày [80].

Trong đất và trầm tích, lindan bị phân hủy chủ yếu bởi quá trình chuyển hóa sinh học, tuy nhiên cơ chế chính của quá trình lindan loại bỏ khỏi đất là quá trình bay hơi. Nhiệt độ cao và lũ lụt được coi là nhân tố chính làm tăng tốc độ bay hơi của lindan khỏi bề mặt đất. Nhiệt độ ẩm và ẩm sẽ làm giảm thời gian bán phân hủy của lindan. Theo ước tính, thời gian bán phân hủy của lindan từ mặt đất và cây trồng ở 10°C và 20°C tương ứng là 2,3-24,8 và 0,29-0,73 ngày [80].

Một số đặc tính lý học và hóa học của DDT và lindan được thể hiện tại Bảng 1.1 [23, 24, 75, 80].

Bảng 1.1: Cấu trúc và đặc tính của lindan và DDT

| Danh mục | | |
|-------------------|----------|--|
| Tên khoa học | α | |
| Công thức hóa học | | |

| Danh mục | | |
|-------------------------|---|---|
| Cấu trúc |  |  |
| Khối lượng phân tử | | |
| Trạng thái | Tinh thể rắn, lỏng trừ đơn | Rắn |
| Khối lượng riêng | | 0,98 – 0,99 g/cm ³ |
| Điểm nóng chảy | | |
| Điểm sôi | | |
| Áp suất bay hơi | mmHg ở 20°C | mmHg ở 20°C |
| Độ tan: | | |
| - Trong nước ở 25°C | 7 | 026 mg/L |
| - Trong dung môi hữu cơ | , 5 2 | Tan ít trong ethanol, tan nhiều trong ethyl ete và |
| | 3; 3,61 | 1 |
| Log K _{oc} | 3,0; 3,57 | 5,18 |

Bảng 1.1 cho thấy độ tan của DDT nhỏ hơn của lindan do cấu trúc phân tử của DDT có độ kỵ nước cao hơn lindan. Các nghiên cứu đã công bố cho thấy lindan và DDT mặc dù đã được cấm sử dụng trong thời gian dài nhưng dư lượng của chúng vẫn còn tồn dư trong môi trường nước, đất, không khí tại nhiều nơi trên thế giới. Đặc biệt, tại Việt Nam, trong quá trình giám sát các thành phần môi trường, thông số DDT và lindan vẫn được yêu cầu quan trắc trong chất lượng nước thải và môi trường đất, được thể hiện tại QCVN 40:2011/BTNMT – Quy chuẩn kỹ thuật quốc gia về nước thải công nghiệp và tại QCVN 03-2023/BTNMT – Quy chuẩn kỹ thuật quốc gia về chất

lượng đất. Vì vậy, cần có các biện pháp xử lý phù hợp trong trường hợp phát hiện các độc chất này trong môi trường.

1.1.6.3. Các phương pháp xử lý lindan và DDT

a. Phương pháp xử lý cơ hóa học

Xử lý cơ hóa học (gọi là MC – Mechanochemical) là phương pháp sử dụng các hạt bi kim loại để nghiền phân hủy các hợp chất hữu cơ nhóm halogen. Các nghiên cứu gần đây chỉ ra rằng DDT và lindan có thể được xử lý bởi lò phản ứng MC [13]. Trong lò phản ứng MC, các chất ô nhiễm được loại bỏ trực tiếp bên trong vật liệu bị ô nhiễm, gần như bất kể cấu trúc của nó phức tạp đến mức nào và các chất ô nhiễm có thể liên kết hấp phụ mạnh như thế nào với các hợp chất cụ thể. Thông thường quá trình phân hủy MC có thể được thực hiện ở nhiệt độ phòng. Tuy nhiên, bên trong vật liệu được nghiền, nhiệt độ rất cao, có thể lên tới vài nghìn °C tại các điểm tác động trong vùng biến dạng dưới mức vi mô, nơi một hạt va chạm với vận tốc cao với bề mặt rắn.

Annegret K. Hall và các cộng sự [33] đã nghiên cứu xử lý DDT bằng phương pháp MC sử dụng các hạt bi oxit kim loại. Hỗn hợp CaO và DDT được nạp vào cùng với các viên bi thép trong một lọ thép cứng với tỷ lệ CaO:DDT là 7:1. Hỗn hợp được nghiền cơ học bằng máy trộn. Kết quả sau 12 giờ nghiền, không còn hợp chất hữu cơ dễ bay hơi nào có thể được phát hiện bằng phương pháp GC-MS.

Xiahui Zhang và các cộng sự đã nghiên cứu xử lý lindan trong đất bị ô nhiễm bằng MC sử dụng NaOH được hoạt hóa bởi gốc persulfate. Kết quả cho thấy rằng có thể phân hủy được 95% lindan trong vòng 2 giờ và phân hủy hoàn toàn trong vòng 4 giờ. Đối với mẫu đất bị nhiễm lindan, kết quả chỉ ra rằng tỷ lệ giữa $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ và NaOH nên đạt 2:5 sẽ cho hiệu suất xử lý cao [90].

b. Phương pháp keo tụ - tạo bông

Keo tụ - tạo bông là một trong những phương pháp được sử dụng rộng rãi nhất để xử lý các hợp chất ô nhiễm đặc biệt là các chất ô nhiễm vô cơ và các chất rắn lơ lửng trong nước. Các hóa chất keo tụ thường sử dụng có thể kể đến như nhôm sunfat ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$), sắt sunfat ($\text{Fe}_2\text{SO}_4)_3$ và sắt clorua (FeCl_3). Tuy nhiên, các nghiên

cứu để loại bỏ thuốc BVTV và các hợp chất hữu cơ khác sử dụng phương pháp keo tụ - tạo bông còn khá hạn chế [81]. T.P Ahammed Shabeer và các cộng sự đã nghiên cứu loại bỏ thành công một số loại thuốc trừ sâu (atrazine, lindan, metribuzin, aldrin, chloropyriphos, pendimethalin, α -endosulphan, β -endosulphan, p, p -DDT) bằng cách sử dụng đồng thời quá trình hấp phụ lên vật liệu đất sét bentonite hoặc montmorillonite được biến tính bề mặt và quá trình keo tụ - tạo bông bởi poly aluminium chloride (PAC). Kết quả cho thấy hiệu suất loại bỏ các hóa chất BVTV có thể lên tới 71-100% [81].

c. Phương pháp xử lý sinh học

Xử lý sinh học, kết hợp việc sử dụng vi sinh vật hữu ích làm tăng cường quá trình phân huỷ các chất ô nhiễm mục tiêu, là một kỹ thuật trên cơ sở xử lý sinh học chất thải công nghiệp và đất bị ô nhiễm [87]. Lindan và các HCH khác dễ bị phân huỷ bởi các vi sinh vật kỵ khí tồn tại trong bùn thải, trầm tích sông hoặc hồ, hoặc thậm chí trong đất ở cánh đồng nông nghiệp bị ngập lụt [36, 39, 53]. Cơ chế phân huỷ liên quan đến khử clo hóa và khử halogen, tương tự như quá trình chế tạo cyclohexan clo hóa và chlorophenol, và cuối cùng tạo thành các dẫn xuất tri-, di- và monochlorobenzenes và benzen là sản phẩm cuối cùng [73]. Phân huỷ sinh học hiếu khí cũng đã được nghiên cứu với dữ liệu cho thấy rằng lindan có thể được chuyển hóa trong môi trường và trong những điều kiện nhất định, có thể phục vụ như nguồn cho carbon duy nhất [78]. Phương pháp sinh học đã cho thấy tính khả thi của việc giảm lượng BOD₅, COD và TOC của nước thải xuống một số mức độ, và được xem là một trong những kỹ thuật xử lý nước rẻ tiền nhất [8].

Tuy nhiên, phương pháp sinh học có hiệu năng thấp đối với các hợp chất POPs có khối lượng phân tử cao, vì các hợp chất này không dễ bị phân huỷ bởi vi khuẩn và thậm chí chúng cũng có thể ức chế sự phát triển của vi khuẩn [27].

E. Young và C. J. Banks đã nghiên cứu xử lý lindan bằng phương pháp sinh học sử dụng nấm. Kết quả nghiên cứu cho thấy rằng quá trình phân huỷ lindan trong các điều kiện thí nghiệm sẽ bị ảnh hưởng bởi các điều kiện như nhiệt độ, pH, nồng độ sinh khối và tuổi của sinh khối [88].

Các sinh vật khác nhau có khả năng sử dụng lindan hoặc các hợp chất halogen hóa khác như cơ chất và do đó chúng có tiềm năng lớn để xử lý sinh học. Quintero và các cộng sự [72, 76] đã chứng minh khả năng của nấm thối trắng *Bjerkandera adusta* có thể phân hủy bốn đồng phân chính của HCH trong một hệ thống bùn. Ngoài ra một số loài nấm thối trắng khác như *Pleurotus ostreatus*, *Trametes versicolor*, *Hypoxylon fragiforme*, và *Chondrostereum purpureum* cũng đã được nghiên cứu để phân hủy lindan [76].

d. Phương pháp oxy hóa tiên tiến

Trên thế giới đã có nhiều nghiên cứu phân hủy lindan và DDT bằng các phương pháp oxy hóa tiên tiến và đạt được nhiều kết quả tốt với hiệu năng cao. Bartosz Dabrowski và các cộng sự đã sử dụng hệ xúc tác quang hóa UV/TiO₂/O₂ để phân hủy hỗn hợp dung dịch chứa 200 mg/dm³ các chất lindan, DDT và methoxychlor trong vòng 60 phút ở các điều kiện pH và nồng độ ion clorua khác nhau. Kết quả ghi nhận được 38% đến 99% các thuốc trừ sâu được xử lý. Kết quả chỉ ra rằng 40% nguyên tử clo bị tách ra khỏi methoxychlor, đối với DDT là 14% và 3-4% đối với lindan trong điều kiện thí nghiệm tối ưu [19].

Không chỉ ánh sáng ở vùng UV mới có khả năng kích hoạt hệ quang xúc tác, Sanaullah Khan và các cộng sự [47] đã nghiên cứu phân hủy lindan bằng các hệ xúc tác quang hóa khác nhau được kích hoạt bởi ánh sáng mặt trời (simulated solar light-activated TiO₂ - SSLA-TiO₂) và thấy rằng sau khoảng thời gian 6 giờ chiếu sáng bằng ánh sáng mặt trời thu được hiệu suất xử lý lindan đạt trên 99% khi sử dụng hệ xúc tác quang hóa SSLA-TiO₂/S₂O₈²⁻/H₂O₂.

Ines Nitoi và các cộng sự [55] đã nghiên cứu xử lý lindan bằng hệ quang xúc tác Fenton (UV/Fe²⁺/H₂O₂), kết quả nghiên cứu cho thấy rằng có thể loại bỏ 95% lindan ra khỏi dung dịch sau 2 giờ thí nghiệm.

Tại Việt Nam, tác giả Nguyễn Thanh Tuấn đã nghiên cứu xử lý DDT bằng phương pháp quang xúc tác sử dụng vật liệu nano composit Fe-CuO_x/GO; SBA-15. Kết quả nghiên cứu cho thấy Fe-Cu/GO cho hoạt tính cao nhất và khả năng phân hủy DDT là 99,2% sau 3h chiếu sáng tại các điều kiện: nồng độ DDT ban đầu là 10 mg/L; lượng xúc tác là 0,2 g/L; nồng độ H₂O₂ là 15 mg/L; pH = 5; nhiệt độ T= 30°C [4].

e. Phương pháp hấp phụ

Hấp phụ là một trong những kỹ thuật được sử dụng phổ biến nhất để loại bỏ các hợp chất ô nhiễm ra khỏi môi trường. Các chất hấp phụ thông thường bao gồm than hoạt tính, rây phân tử, các chất hấp phụ polyme, và một vài vật liệu giá rẻ khác [71].

Có rất nhiều các quá trình vật lý, hóa học, sinh học xảy ra ở ranh giới giữa hai pha, trong khi các quá trình khác xảy ra ở bề mặt tương tác. Sự thay đổi nồng độ của một chất tại bề mặt tương tác so với các pha lân cận được gọi là quá trình hấp phụ. Tùy thuộc vào loại của pha tiếp xúc, chúng ta có thể phân chia ra các pha hấp phụ như sau: Lỏng – lỏng, rắn – lỏng và rắn – khí [18].

Mục đích chính của phương pháp hấp phụ là để khảo sát khả năng lưu giữ các phân tử chất trên bề mặt của một số oxit kim loại như: Nhôm oxit, titan oxit, magie oxit... hay các chất hấp phụ khác như than hoạt tính, sợi xenlulo,...Sau đó, áp dụng các mô hình hấp phụ khác nhau (thường là mô hình đẳng nhiệt) để tìm ra sự phù hợp nhất trong mô hình tương quan; xác định các thông số nhiệt động lực học và động học, giải thích bản chất của quá trình hấp phụ.

Đã có nhiều công trình nghiên cứu về khả năng hấp phụ lindan và DDT trên các loại vật liệu hấp phụ khác nhau.

K. Rama Krishna và cộng sự [45] đã nghiên cứu đặc tính hấp phụ và giải hấp của 3 loại thuốc trừ sâu lindan, carbofuran và methyl parathion trên một vài loại đất ở Ấn Độ. Hiệu quả hấp phụ của 3 loại thuốc trừ sâu vào đất theo thứ tự lindan > methyl parathion > carbofuran. Đất hữu cơ cho thấy khả năng hấp phụ là tối đa. Thứ tự khả năng hấp phụ của các loại đất là: Đất hữu cơ > đất sét > đất đỏ > đất cát. Đường đẳng nhiệt hấp phụ phù hợp với mô hình Freundlich và giá trị K_f tăng lên cùng với sự gia tăng hàm lượng chất hữu cơ trong đất. Nghiên cứu cũng cho thấy khả năng giải hấp của nước cất từ 30-60%, của dung môi hữu cơ từ 50-80%. Hàm lượng sét và chất hữu cơ đóng vai trò quan trọng trong quá trình hấp phụ và giải hấp thuốc BVTV.

Subrata Ghosh và các cộng sự [28] đã nghiên cứu các đặc tính hấp phụ của lindan trên sinh khối *Rhizopus Oryae* (ROB). Tùy vào độ tuổi của sinh khối, ROB đã

được phát hiện có khả năng hấp phụ lindan từ dung dịch nước với hiệu suất trong khoảng 63-90%. Quá trình hấp phụ không phụ thuộc vào độ pH của dung dịch hoặc nhiệt độ ủ và diễn ra rất nhanh trong 15 phút đầu tiên và đạt trạng thái cân bằng trong vòng 60 phút theo mô hình hấp thụ đẳng nhiệt hai bước. Khả năng hấp phụ của 1 g ROB đối với lindan là 107,5 μg được tính toán từ đường hấp phụ bậc hai. Dữ liệu đường hấp phụ đẳng nhiệt theo mô hình Freundlich ($R = 0,98$) phù hợp hơn so với mô hình Langmuir ($R = 0,54$).

Nguyễn Thị Thu Hà và các cộng sự [31] đã thực hiện hấp phụ lindan trên vật liệu nitride cacbon graphit (Ni-gCN) được biến tính bởi niken. Kết quả nghiên cứu chỉ ra rằng các nguyên tử Ni có ảnh hưởng đáng kể tính chất điện tử của gCN và cải thiện đáng kể đến khả năng hấp phụ của GCN đối với lindan. Sự hấp phụ của lindan trên vật liệu Ni-gCN chủ yếu được hỗ trợ bởi tương tác của nguyên tử niken và nguyên tử clo của HCH. Ảnh hưởng của dung môi (nước, ethanol, acetonitril) đã được nghiên cứu thông qua mô hình tuyến tính Poisson–Boltzmann. Do hấp phụ hóa học mạnh, Ni-gCN có thể hấp phụ lindan từ các dung môi khác nhau. Cơ chế hấp phụ của HCH trên Ni-gCN cũng được chứng minh là ổn định nhiệt ở 298 K, 323 K, 373 K, 473 K và 573 K thông qua tính toán mô phỏng phân tử. Kết quả thu được giúp hiểu rõ hơn về quá trình hấp phụ lindan trên Ni-gCN và phục vụ cho việc thiết kế vật liệu xử lý lindan hiệu quả cao dựa trên công nghệ quang xúc tác hấp phụ.

Kouras và đồng nghiệp [44] đã nghiên cứu hàng loạt thí nghiệm về sự hấp phụ của lindan trên PAC. Kết quả chỉ ra rằng lượng PAC lớn hơn 20 mg/L là cần thiết để xử lý lindan từ ban đầu với nồng độ 10 mg/L xuống 0,1 mg/L trong vòng 1 giờ. pH của dung dịch không ảnh hưởng đến hiệu suất xử lý bằng hấp phụ.

Sarah Mustafa Ahmed và các cộng sự [7] đã nghiên cứu hấp phụ DDT lên bề mặt zeolite. Các thí nghiệm được tiến hành bằng quy trình hấp phụ theo mẻ ở các nồng độ DDT khác nhau, từ 5 đến 50 mg/L, và lượng zeolite được sử dụng là 0,1, 0,5, 0,8 và 1,2 g. Kết quả cho thấy zeolite có khả năng hấp phụ trung bình đối với DDT và hiệu suất cao nhất đạt 30%. Tuy nhiên, tỷ lệ hấp phụ DDT tăng lên khi tăng

lượng zeolite trong mẫu. Các đường hấp phụ đẳng nhiệt cũng được mô tả bằng ba mô hình khác nhau là Freundlich, Langmuir và Temkin.

f. Nhận xét chung về các phương pháp xử lý lindan và DDT

Xử lý lindan và DDT bằng phương pháp xử lý cơ hóa học cho hiệu suất khá cao, trên 95%. Tuy nhiên, thời gian để phân hủy hoàn toàn các hợp chất này thường kéo dài, thường là vài tiếng đồng hồ và kỹ thuật phức tạp, đòi hỏi nhiệt độ cao và các kỹ thuật phức tạp khác.

Các nghiên cứu xử lý các hợp chất hữu cơ khó phân hủy, đặc biệt là lindan và DDT bằng phương pháp keo tụ, tạo bông còn khá hạn chế và đạt hiệu suất thấp.

Phương pháp sinh học có hiệu năng thấp đối với các hợp chất POPs có khối lượng phân tử cao, vì các hợp chất này không dễ bị phân hủy bởi vi khuẩn và thậm chí chúng cũng có thể ức chế sự phát triển của vi khuẩn.

Phương pháp oxy hóa tiên tiến xử lý các hợp chất hữu cơ khó phân hủy trong đó có lindan và DDT cho hiệu quả khá cao, thời gian tiến hành phản ứng ngắn, có thể kết hợp với nhiều loại vật liệu quang xúc tác khác nhau. Tuy nhiên, phương pháp này đã được nghiên cứu và ứng dụng khá phổ biến tại Việt Nam và trên thế giới.

Số lượng các nghiên cứu về hấp phụ để loại bỏ các hợp chất DDT và lindan đang khá hạn chế. Do vậy, sự cần thiết phải tìm ra một loại vật liệu mới chi phí thấp, hiệu quả xử lý cao để xử lý các hợp chất này.

1.2. Tổng quan về phương pháp hấp phụ sử dụng vật liệu nano nhôm hydroxit

1.2.1. Giới thiệu chung về vật liệu nano nhôm hydroxit

Trong phòng thí nghiệm, nhôm hydroxit được tạo thành khi hidroxit kim loại kiềm tác dụng với muối nhôm. Kết tủa nhôm hydroxit dạng hydrat chứa nhiều nước. Để ngoài không khí, kết tủa mất nước dần và khi sấy khô rồi nung đến mất nước hoàn toàn sẽ chuyển thành oxit.

Một lượng lớn tinh thể nhôm hydroxit ($\text{Al}(\text{OH})_3$), nhôm oxyhydroxide (AlOOH), nhôm oxit (Al_2O_3) được tìm thấy trong tự nhiên hoặc điều chế trong phòng thí nghiệm. Gibbsite, một trong những dạng thù hình phổ biến được tìm thấy trong

đất và trong khoáng chất bôxít. Nhôm oxy-hydroxit thường được tìm thấy trong khoáng chất bôxít, đặc biệt là ở Châu Âu [37].

Nhôm hydroxit có nhiều đặc tính đặc biệt và được ứng dụng rộng rãi trong công nghiệp và kỹ thuật môi trường. Từ nhôm hydroxit có thể sản xuất ra các chất hấp phụ và xúc tác, kim loại ở dạng siêu tinh khiết.

Tinh thể $\text{Al}(\text{OH})_3$ tồn tại ở ba dạng thù hình: Gibbsite, Bayerite, và nordstrandite. Nhôm oxyhydroxide (AlOOH) tồn tại ở hai dạng thù hình là boehmite và diaspore [37].

- Gibbsite (hydrargillite) ($\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$): Gibbsite là một những khoáng sản chính của rất nhiều oxisols, thường xuất hiện ở những vùng nhiệt đới ẩm hoặc vùng cao cận nhiệt đới. Trong cấu trúc này các ion oxit tạo thành các lớp gắn chặt với các cation nhôm tại giao điểm giữa các lớp của hình bát diện. Có hai lớp kép như vậy trong một ô đơn vị gibbsite ($\text{Al}(\text{OH})_3$) chứa tám đơn vị. Mỗi oxy gắn với một nguyên tử hydro để tạo thành ion hydroxyl và số liên kết O – O trong cấu trúc gibbsite ít hơn số nguyên tử hydro được tạo thành. Sự phân bố của các liên kết O – H làm sai lệch cấu trúc, tạo ra đối xứng đơn tà được mô tả bởi nhóm không gian $P2_1/n$ với các tham số mạng là $a = 8,62 \text{ \AA}$, $b = 5,06 \text{ \AA}$, $c = 9,7 \text{ \AA}$ và $\beta \approx 94^\circ$, và sự xếp chồng của các lớp O – H có thể được mô tả là AB-BA [46].

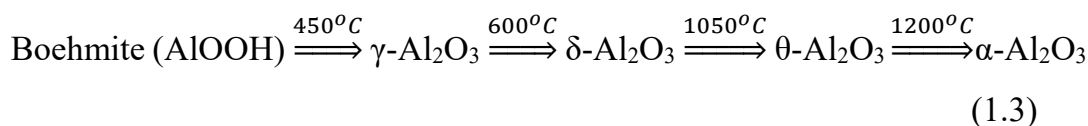
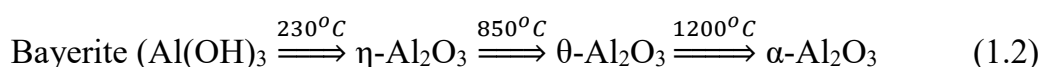
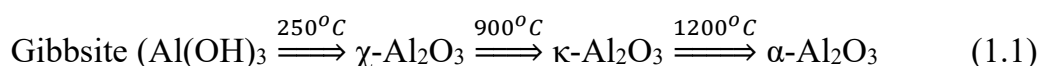
- Bayerite ($\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$): Bayerite hiếm khi được tìm thấy trong tự nhiên, nhưng có thể được chế tạo trong phòng thí nghiệm bằng nhiều phương pháp. Sự phối trí oxy trong cấu trúc bayerite tương tự như trong gibbsite, nhưng sự phân bố của các nguyên tử hydro khác nhau, dẫn đến trình tự xếp chồng AB-AB của các lớp O – H. Trong các dạng thù hình của nhôm trihydroxit thì Bayerite là dạng thù hình có tính đối xứng cao nhất và ổn định nhất [46].

- Boehmite ($\gamma\text{-AlOOH}$): Boehmite là thành phần chính của nhiều khoáng chất bôxít, và nó cũng có thể được sản xuất trong phòng thí nghiệm, bằng cách trung hòa muối nhôm ở nhiệt độ gần với nhiệt độ sôi của nước hoặc bằng cách xử lý nhôm hoạt hóa với nước sôi. Các cấu trúc tinh thể boehmite bao gồm các lớp hình khối của các

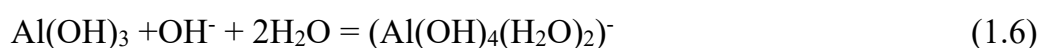
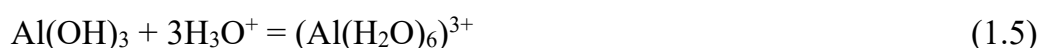
ion oxy với các cation nhôm kẹp giữa các lớp liền kề. Sự phân bố của các nguyên tử hydro tạo thành một ô đơn vị trực thoi với các tham số mạng tinh thể của boehmite là $a = 2,861 \text{ \AA}$, $b = 3,696 \text{ \AA}$ và $c = 12,233 \text{ \AA}$ [46].

- Diaspore ($\alpha\text{-AlOOH}$): Diaspore xuất hiện trong tự nhiên. Cấu trúc bao gồm các lớp ôxy hình lục giác, tuy nhiên, bị biến dạng đáng kể. Các cation nhôm nằm ở hình bát diện xen kẽ giữa các lớp ôxy lân cận. Diaspore có mạng đối xứng trực thoi với các tham số mạng của $a = 4,4 \text{ \AA}$, $b = 9,43 \text{ \AA}$ và $c = 2,84 \text{ \AA}$ [46].

Quá trình nhiệt phân nhôm hydroxit ở các điều kiện nhiệt độ khác nhau sẽ tạo nên các nhôm oxit với các pha tinh thể khác nhau bao gồm pha α (corundum) và các pha chuyển tiếp như: γ , χ , κ , δ , θ và η nhưng khi nung ở nhiệt độ cao $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ trở lên thì đều chuyển về dạng corundum. Quá trình chuyển pha của nhôm hydroxit và nhôm oxit theo nhiệt độ được mô tả trong các phương trình dưới đây [26, 41].



Nhôm hydroxit là kết tủa màu trắng, thực tế gần như không tan trong nước và dung môi hữu cơ, điểm nóng chảy là $300 \text{ }^\circ\text{C}$ (573 K ; $572 \text{ }^\circ\text{F}$), khối lượng riêng là $2,42 \text{ g/cm}^3$. Hidragilit bền ở nhiệt độ dưới $155 \text{ }^\circ\text{C}$. Nhôm hydroxit là chất lưỡng tính điển hình, khi mới kết tủa nó tan dễ dàng trong các dung dịch axit và bazơ:



Nhôm oxit và nhôm hydroxit tan một phần trong nước, độ tan của nhôm phụ thuộc vào nhiệt độ, pH, sự tồn tại của các loại ion khác. Độ hòa tan của nhôm nhìn chung tăng theo nhiệt độ. Nồng độ của dung dịch Al^{3+} đạt trạng thái cân bằng với

Al_2O_3 và $\text{Al}(\text{OH})_3$ tối thiểu ở pH trong khoảng 6-7. Độ tan của nhôm hydroxit tăng kể cả khi tăng hay giảm pH. Tại pH 3, nồng độ cân bằng của Al(III) trong dung dịch khoảng 0,1 M và bằng 0,01 M tại pH 12. Nhôm vô định hình dạng rắn thường ít tan hơn một chút so với thù hình dạng gibbsite. Ở pH thấp, pH <4, Al^{3+} là thành phần chính trong dung dịch. Khi pH tăng, cation kim loại phản ứng với anion hydroxit trong dung dịch tạo ra nhôm hydroxit theo phương trình sau [26]:



Phản ứng thủy phân nhôm với hydroxit xảy ra giữa khoảng pH 5 và pH 8 ở nhiệt độ phòng và nồng độ Al(III) thấp, dung dịch $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ mang điện tích âm chiếm ưu thế ở pH > 8.

1.2.2. Ứng dụng của vật liệu nano $\text{Al}(\text{OH})_3$ làm chất hấp phụ

Điểm không mang điện (PZC) của $\text{Al}(\text{OH})_3$ theo Hsu, Pa Ho và các cộng sự, trong khoảng từ 8,0 đến 9,2. Tại pH > PZC, bề mặt $\text{Al}(\text{OH})_3$ mang điện âm và ngược lại. Do đó, $\text{Al}(\text{OH})_3$ có thể vừa hấp phụ anion hoặc cation tùy thuộc vào điện tích bề mặt.

1.2.2.1. Hấp phụ anion

Trong phân tử $\text{Al}(\text{OH})_3$, mỗi ion Al^{3+} chia sẻ 4 ion OH^- với 2 ion Al^{3+} khác, và hai vị trí còn lại bị chiếm bởi phân tử H_2O hoặc OH^- không bắc cầu phụ thuộc vào pH. Hấp phụ hóa học của bất kỳ anion nào cũng liên quan đến sự trao đổi phối tử với H_2O hoặc OH^- . Một số đề xuất về cơ chế hấp phụ của $\text{Al}(\text{OH})_3$ được phân làm 4 loại trên cơ sở ái lực của chúng với Al^{3+} [37]:

(1). Các anion có ái lực yếu như NO_3^- , ClO_4^- và Cl^- . Các anion này chỉ có thể hiện diện trong các lớp khuếch tán ngoại trừ trong các hệ thống khử nước hoàn toàn.

(2). Anion có ái lực vừa phải, chẳng hạn như sunfat. Anion này có thể được hấp phụ hóa học trên bề mặt $\text{Al}(\text{OH})_3$ bằng cách trao đổi với phối tử H_2O . Khả năng trao đổi với phối tử OH^- của nó có lẽ sẽ bị hạn chế. Sự hấp phụ chỉ có thể diễn ra khi $\text{PZC} < \text{pH}$.

(3). Anion có ái lực mạnh, chẳng hạn như photphat. Ái lực của ion này với Al_3^+ đủ mạnh để loại bỏ OH^- khỏi bề mặt hoặc giải phóng H^+ khỏi H_3PO_4 , $H_2PO_4^-$ hoặc HPO_4^{2-} . Do đó, phốt phát có thể được hấp phụ ở $pH > PZC$ hoặc ở môi trường kiềm. Loại chất bị hấp phụ không nhất thiết phải giống với chất trong dung dịch.

(4). Anion có ái lực rất mạnh, chẳng hạn như F^- . Các anion trong loại này không chỉ có thể loại bỏ OH^- không có cầu nối ở bên mà còn phá vỡ các liên kết $Al-OH-Al$ bên trong, dẫn đến phá hủy cấu trúc của phân tử $Al(OH)_3$.

1.2.2.2. Hấp phụ cation

Nhiều cation đa hóa trị có thể được hấp phụ đặc biệt bởi $Al(OH)_3$ phụ thuộc vào pH. Mỗi cation có thể được hấp phụ từ ít đến hoàn toàn trong một khoảng hẹp của pH. Trong một số nghiên cứu trước đó cho thấy rằng bảy kim loại gồm Cu, Pb, Zn, Ni, Co, Cd và Mg có thể được hấp phụ hoàn toàn ở $pH < PZC$.

Nhôm oxit (Al_2O_3) và oxyhydroxit ($AlOOH$) đều được sử dụng làm chất hấp phụ và chất xúc tác hoặc chất trợ xúc tác trong nhiều quá trình hóa học bao gồm quá trình cracking, hydrocracking và hydroseulfurization của nguyên liệu dầu mỏ do tính chất diện tích bề mặt, thể tích lỗ rỗng và kích thước lỗ rỗng cũng như đặc tính bề mặt axit bazơ [91].

Al_2O_3 và $AlOOH$ được sử dụng để loại bỏ hơi ẩm từ các khí như argon, ankan và lưu huỳnh dioxit. Chúng cũng được sử dụng để khử hydro florua (HF) trong không khí bằng phương pháp hấp phụ; cũng có thể được sử dụng để xử lý hiệu quả các ion florua trong nước. Florua được hấp phụ trên bề mặt nhôm oxit ở các giá trị pH thấp và có thể được khử hấp thụ khi tăng độ pH. Hano và cộng sự đã nghiên cứu tính khả thi của Al_2O_3 để hấp phụ các hợp chất có phốt pho (nguyên nhân chính của hiện tượng phú dưỡng) với mục đích loại bỏ hợp chất chứa phốtpho từ sông hồ. Nhôm oxit còn được sử dụng làm chất hấp phụ hiệu quả cao đối với hợp chất phenol có chứa clo (2,4-chlorophenol, 2,4,6-trichlorophenol và pentachlorophenol) và các loại thuốc trừ

sâu như atrazine, propazine, prometryne, propachlor, propanil và molinate từ dung dịch nước [41].

1.2.3. Chất hoạt động bề mặt và biến tính vật liệu hấp phụ bằng chất hoạt động bề mặt

1.2.3.1. Chất hoạt động bề mặt

Chất hoạt động bề mặt (surfactant hay surface active agent) là một chất hữu cơ có tác dụng làm giảm sức căng bề mặt của chất lỏng hòa tan nó. Chất hoạt động bề mặt là chất mà phân tử phân cực: Một đầu ưa nước (tan trong nước) là các nhóm chức chứa oxy: $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$; chứa nitơ: nitro, amin, amit, imit...; các nhóm chứa lưu huỳnh: Sunphat, sunphonat và một đầu kỵ nước (không tan trong nước) như: parafin, isoparafin, benzen, ankylbenzen, naphatalen, vòng ngưng tụ hydrocacbon có mạch nhánh được gọi là lipophin hay hidrophop. Các nhóm chức đóng vai trò phân cực hoặc lưỡng cực, trong khi mạch cacbon không phân cực.

Chất HĐBM có thể được phân chia làm 4 loại như sau [54]:

- Chất HĐBM anionic – đầu ưa nước chứa nhóm mang điện tích âm như carboxyl ($\text{RCOO}^- \text{M}^+$), sulfonate ($\text{RSO}_3^- \text{M}^+$), sulfat ($\text{ROSO}_3^- \text{M}^+$), hoặc phosphat ($\text{ROPO}_3^- \text{M}^+$).

- Chất HĐBM cation – đầu ưa nước mang điện tích dương như $\text{R}_4\text{N}^+ \text{X}^-$, trong đó 4 nhóm R có thể không hoàn toàn giống nhau (hiếm khi giống nhau) và thường cùng một họ.

- Chất HĐBM nonionic – chất không mang điện nhưng có khả năng hòa tan trong nước từ các nhóm phân cực cao như polyoxoetylen (POE hoặc $\text{R-OCH}_2\text{CH}_2\text{O}^-$) hoặc nhóm R - polyol bao gồm đường.

- Chất HĐBM lưỡng tính – phân tử chứa đồng thời cả điện tích dương và điện tích âm, chẳng hạn như nhóm sulfo-betaines $\text{RN}^+(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{SO}_3^-$.

Đặc điểm của chất hoạt động bề mặt:

- Chất hoạt động bề mặt là chất hữu cơ có tác dụng làm giảm sức căng bề mặt của chất lỏng hòa tan nó. Chất hoạt động bề mặt thường là các chất hữu cơ mà phân tử gồm hai phần: Phần phân cực là nhóm chức có momen lưỡng cực lớn, ưa nước và

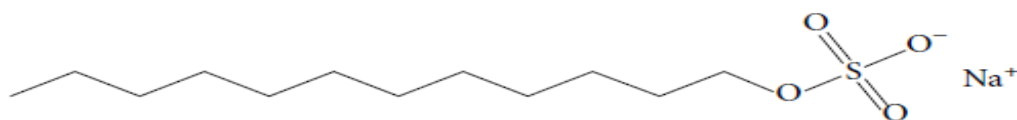
phần không phân cực, kỵ nước là gốc hydrocacbon mạch thẳng, mạch nhánh hoặc mạch vòng.

- Khi hòa chất hoạt động bề mặt vào trong một chất lỏng thì các phân tử của chất hoạt động bề mặt có xu hướng tạo đám (được gọi là mixen), nồng độ mà tại đó các phân tử bắt đầu co cụm tạo được mixen được gọi là nồng độ tạo mixen tới hạn (CMC) [65]. Nếu chất lỏng là nước thì các phân tử sẽ chụm đuôi kỵ nước (phần không phân cực) lại với nhau và quay đầu ưa nước (phần phân cực) ra tạo nên những hình dạng khác nhau như hình cầu, hình trụ, màng. Tính ưa hay kỵ nước của một chất hoạt động bề mặt được đặc trưng bởi một thông số là độ cân bằng ưa kỵ nước.

Do cấu trúc chứa đầu ưa nước và đuôi kỵ nước, các chất HĐBM có những tính chất cơ bản đặc trưng như tính thấm ướt, khả năng tạo bọt, khả năng hòa tan, khả năng hoạt động bề mặt.

Hấp phụ chất HĐBM là một quá trình chuyển phân tử chất HĐBM từ pha lỏng lên bề mặt vật liệu rắn. Quá trình hấp phụ của chất HĐBM lên pha lỏng-rắn đóng một vai trò quan trọng trong các ứng dụng công nghiệp và công nghệ như chất tẩy rửa, tuyển nổi khoáng sản, ức chế ăn mòn, phân tán chất rắn và thu hồi dầu,... Trong xử lý môi trường, chất HĐBM được sử dụng rộng rãi để biến tính bề mặt chất hấp phụ để tăng cường khả năng xử lý các chất ô nhiễm hữu cơ trong dung dịch nước [60].

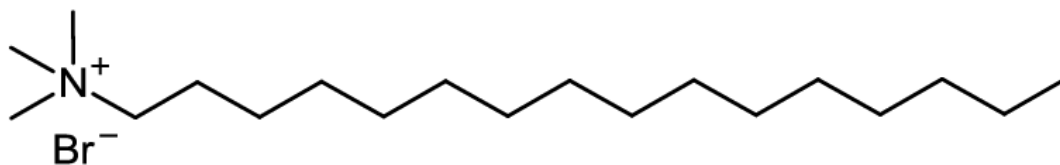
Natri dodecylsulfat (SDS) là chất hoạt động bề mặt anion (mang điện âm), bao gồm một đuôi gồm 12 cacbon gắn với một nhóm sulfat (Hình 1.3). SDS khi tan trong nước sẽ phân ly thành các ion hoạt động bề mặt âm, có khả năng hoạt động mạnh. Có nhiều công trình nghiên cứu biến tính bề mặt vật liệu hấp phụ sử dụng SDS để xử lý kim loại nặng với hiệu suất đạt trên 90% [65].



Hình 1.3: Công thức cấu tạo của natri dodecyl sulfat (SDS)

Trong số nhiều loại chất hoạt động bề mặt, Cetyl trimetylammonium bromua Cetyl trimetylammonium bromua (CTAB) có công thức hóa học $C_{19}H_{42}BrN$, là chất

hoạt động bề mặt cationic (mang điện dương) có nhóm phân cực bị phân ly thành ion dương trong dung dịch, có khả năng làm bền bọt, tạo nhũ tốt, lấy dầu ít nên êm dịu với da, chủ yếu dùng làm mềm, xốp xơ sợi và triệt tiêu tĩnh điện. Hình 1.4 chỉ ra công thức cấu tạo của CTAB [40].



Hình 1.4: Công thức cấu tạo của cetyltrimethylammonium bromide (CTAB)

Chất hoạt động bề mặt CTAB khi tan trong nước sẽ phân ly thành các ion hoạt động bề mặt dương. Có nhiều công trình nghiên cứu biến tính bề mặt vật liệu hấp phụ sử dụng CTAB để xử lý 2,4-D (hiệu suất 86,04%), xử lý thuốc nhuộm (hiệu suất trên 85%) [29].

Hiện nay, chưa có nghiên cứu nào sử dụng chất SDS và CTAB để biến tính bề mặt vật liệu hấp phụ để xử lý các hợp chất hữu cơ khó phân hủy như lindan và DDT. Do đó, nghiên cứu sử dụng SDS và CTAB biến tính $Al(OH)_3$ để xử lý lindan và DDT trong luận án là một hướng nghiên cứu có tính mới và tính sáng tạo cao.

1.2.3.2. Biến tính bề mặt nhôm hydroxit bằng chất hoạt động bề mặt

Hấp phụ chất hoạt động bề mặt trên bề mặt chất hấp phụ rắn có vai trò quan trọng trong kỹ thuật hóa môi trường do chúng có thể tạo thành vật liệu hấp phụ biến tính có thể loại bỏ các hợp chất ô nhiễm ở nồng độ thấp [38].

Nhôm hydroxit là một chất rắn có bề mặt ưa nước. Biến tính vật liệu nano nhôm hydroxit bằng chất hoạt động bề mặt dựa trên nguyên lý: Đối với các chất hoạt động bề mặt mang điện tích, bề mặt nhôm hydroxit có thể thay đổi bởi lực hút tĩnh điện giữa các hợp phần ưa nước mang điện tích trái dấu và có thể là tương tác kỵ nước trong nội tại của các phân tử chất hoạt động bề mặt. Kết quả của quá trình hấp phụ chất hoạt động bề mặt trên nhôm hydroxit là sự hình thành các mixen đơn lớp trên bề mặt được gọi là hemi-mixen (đầu ưa nước cùng nhau hướng vào bề mặt rắn của chất hấp phụ) hoặc ad-mixen (cấu trúc lớp kép với đầu ưa nước của chất hoạt động bề mặt

hướng ra phía dung dịch). Sự xuất hiện của các mixen bề mặt khác nhau với một lượng lớn các phân tử chất HDBM đã làm thay đổi điện tích bề mặt của nano nhôm hydroxit và tăng hiệu quả của việc xử lý lindan và DDT trong môi trường nước do tạo được lớp mixen có phân lõi kỵ nước. Khi tăng nồng độ chất hoạt động bề mặt vượt quá nồng độ tạo mixen tới hạn (CMC) thì quá trình hấp phụ có thể đạt tới cân bằng hoặc hấp phụ đạt cực đại.

CHƯƠNG 2. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU VÀ THỰC NGHIỆM

2.1. Đối tượng và mục tiêu nghiên cứu

Đối tượng của luận án hướng đến là vật liệu mới có hiệu quả cao để xử lý hai trong những loại thuốc trừ sâu cơ clo đã được sử dụng rộng rãi trong nông nghiệp nhưng đã bị cấm sử dụng hiện nay là lindan, và DDT.

Xử lý lindan, DDT bằng phương pháp hấp phụ sử dụng vật liệu nano nhôm hydroxit biến tính bằng chất hoạt động bề mặt chưa được nghiên cứu trên thế giới cũng như tại Việt Nam. Lindan và DDT được biết đến là hai hợp chất kỵ nước mạnh, do vậy việc tăng cường tính kỵ nước của chất hấp phụ quan trọng hơn diện tích bề mặt riêng. Trong khi đó, chất hoạt động bề mặt điện tích âm SDS có thể dễ dàng hấp phụ lên bề mặt vật liệu $\alpha\text{-Al(OH)}_3$ mang điện dương tại $\text{pH} < \text{PZC}$ để tạo thành các mixen kép bề mặt. Mặt khác, chất hoạt động bề mặt điện dương CTAB có thể dễ dàng hấp phụ lên bề mặt vật liệu $\alpha\text{-Al(OH)}_3$ điện âm tại $\text{pH} > \text{PZC}$ để tạo được các mixen kép bề mặt. Hai hợp chất không phân cực lindan và DDT có thể dễ dàng bị lưu giữ tại phần kỵ nước của các mixen kép.

Do đó, mục tiêu của đề tài luận án là chế tạo thành công vật liệu mới nano $\alpha\text{-Al(OH)}_3$ được biến tính bằng chất hoạt động bề mặt mang điện tích âm SDS và chất hoạt động bề mặt mang điện tích dương CTAB để hấp phụ xử lý lindan và DDT. Nghiên cứu trong luận án cũng tiến hành tối ưu các điều kiện để xử lý lindan, DDT bằng phương pháp hấp phụ sử dụng $\alpha\text{-Al(OH)}_3$ biến tính bằng SDS, CTAB.

2.2. Nội dung nghiên cứu của luận án

Để đạt được các mục tiêu đã đặt ra, các nội dung nghiên cứu luận án tập trung vào các vấn đề như sau:

- Chế tạo, xác định đặc trưng cấu trúc và bề mặt của vật liệu nano $\alpha\text{-Al(OH)}_3$, bằng các phương pháp: Nhiễu xạ tia X (XRD), phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FT-IR), kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM), kính hiển vi điện tử quét (SEM), phương pháp Brunauer - Emmet-Teller (BET), phổ tán xạ năng lượng tia X (EDX), đo thế zeta (ζ).

- Biến tính bề mặt vật liệu nano α -Al(OH)₃ bằng hấp phụ chất hoạt động bề mặt SDS và CTAB.

- Tối ưu các điều kiện hấp phụ xử lý lindan và DDT bằng vật liệu nano α -Al(OH)₃ biến tính với chất hoạt động bề mặt SDS và CTAB.

- Nghiên cứu cơ chế hấp phụ của lindan và DDT trên vật liệu nano α -Al(OH)₃ biến tính trên cơ sở hấp phụ đẳng nhiệt, phổ FT-IR và phép đo thế ζ .

- Đánh giá khả năng tái sử dụng của vật liệu nano α -Al(OH)₃ biến tính bằng SDS và CTAB.

2.3. Hóa chất và dụng cụ thí nghiệm

2.3.1. Hóa chất

2.3.1.1. Hóa chất

- Natri hydroxit (NaOH) và nhôm nitrat Al(NO₃)₃.9H₂O, được sử dụng để chế tạo vật liệu nano nhôm hydroxit, được cung cấp bởi hãng Merck, Singapore.

- Chất chuẩn lindan 1,2,3,4,5,6-hexachlorocyclohexane (đồng phân γ , CAS 58-89-9) độ tinh khiết sắc ký khí (> 99,0%), với khối lượng phân tử là 290,81 g/mol, được cung cấp bởi công ty hoá chất công nghiệp Tokyo (TCI, Nhật Bản).

- Chất chuẩn DDT (CAS 50-29-3) (đồng phân p,p'-DDT), độ tinh khiết sắc ký khí (>99,0%), với khối lượng phân tử là 354,49 g/mol, được cung cấp bởi hãng Merck, Singapore.

- Dung môi n-hexane, aceton, acetonitrile (ACN) có độ tinh khiết sắc ký được cung cấp bởi công ty Samchun (Hàn Quốc).

- Natri dodecyl sulfate (SDS) (với độ tinh khiết > 95%) của hãng Scharlau (Barcelona, Tây Ban Nha).

- Cetyltrimethyl amonium bromide (CTAB) (độ tinh khiết > 98,0%) của hãng TCI (Japan).

- Ethylene alcohol loại phân tích (99,7%) (Scharlau, Tây Ban Nha).

- Các hóa chất khác như: Axit clohydric, natri clorua đều là loại tinh khiết phân tích của Merck.

- Dung dịch pH chuẩn 4,01; 7,01; 10,01 (Hanna Woonsocket, Mỹ).

- Các hóa chất cấp phân tích khác được sử dụng cho sắc ký khí được mua từ Merck.

- Dung dịch chuẩn lindan được pha trong ACN /nước từ các chất chuẩn trên với nồng độ 100 mg/L như sau: Cân 10 mg lindan, đổ vào bình định mức 100 mL, sau đó nhỏ từ từ ACN đến khi tan hết lindan. Tiếp tục định mức đến 100 mL, quá trình định mức nếu thấy dung dịch bị đục thì tiếp tục nhỏ từ từ ACN để hòa tan hoàn toàn lindan. Dung dịch đã pha được bảo quản trong lọ đựng tối màu và bọc giấy bạc.

- Dung dịch chuẩn DDT được pha trong ACN /nước từ các chất chuẩn trên với nồng độ 100 mg/L như sau: Cân 10 mg DDT, đổ vào bình định mức 100 mL, sau đó nhỏ từ từ ACN đến khi tan hết DDT. Tiếp tục định mức đến 100 mL, quá trình định mức nếu thấy dung dịch bị đục thì tiếp tục nhỏ từ từ ACN để hòa tan hoàn toàn DDT. Dung dịch đã pha được bảo quản trong lọ đựng tối màu và bọc giấy bạc.

2.3.1.2. Chuẩn bị hóa chất

- Dung dịch NaOH 4M: Cân 16,33 g NaOH trên cân kỹ thuật, thêm nước cất deion, hòa tan, rung siêu âm cho tới khi tan hết, định mức 100,0 mL.

- Dung dịch $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 1M: Cân 37,50 g muối $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ trên cân kỹ thuật, hòa tan trong 100,0 mL nước cất hai lần, rung siêu âm cho tới khi tan hết. Bảo quản trong chai thủy tinh.

- Dung dịch muối NaCl 0,1M: Cân 0,585 g NaCl trên cân phân tích thêm nước deion, hòa tan, rung siêu âm cho đến khi tan hết, định mức 100ml.

- Dung dịch NaOH 0,1M: Hút 1,25 mL dung dịch NaOH 4M vào bình định mức 50 mL, thêm nước deion tới vạch, lắc đều.

- Dung dịch HCl 0,1M: Hút 0,42 mL dung dịch HCl 37% pha loãng trong bình định mức 50 mL bằng nước deion.

- Dung dịch lindan 100 mg/L: Cân 0,01 g lindan pha trong 10 ml ACN, định mức 100 ml để được dung dịch lindan nồng độ 100 mg/L.

- Dung dịch DDT 100 mg/L: Cân 0,01 g DDT pha trong 15ml ACN định mức 100ml được dung dịch DDT nồng độ 100 mg/L.

Tất cả các dung dịch được pha bằng nước deion, được điều chế bằng hệ thống Thermo Scientidic Barnstead MicroPure với điện trở 18,2 MΩ.cm.

2.3.2. Thiết bị thí nghiệm

- Hệ thiết bị sắc ký khí với detector cộng kết điện tử (GC-ECD) Scion 456 GC (hãng thiết bị Scion, New York, NY, Hoa Kỳ) kết hợp với bộ đưa mẫu tự động CP-8400 (Bruker, Kuala Lumpur, Malaysia).

- Lindan và DDT cùng được tách trên hệ thống GC sử dụng cột mao quản (DB-5, pha 5% phenyl, 95% methyl polysiloxane, 30m x 0,25mm x 0,25μm (Agilent Technologies, Palo Alto, CA, USA).

- Máy đo pH (HI 2215, Hanna, Woonsocket city, RI, USA).

- Thiết bị đo phổ hồng ngoại biến đổi Fourier FT-IR Jasco 4600 type A (Nhật Bản) với độ phân giải 4 cm⁻¹ sử dụng đầu dò triglycine sulfat (TGS).

- Thiết bị đo thế zeta (Zetaziser nano, Malvern, Anh).

- Thiết bị nhiễu xạ Ronghen XRD, D8 Advance, Bruker, Đức.

- Thiết bị đo SEM Hitachi S4800, Tokyo, Japan.

- Thiết bị đo BET TriStar 3000, Norcross, A, USA.

- Cân phân tích Sartorius.

- Lò nung (Nabertherm B180, Đức).

- Máy ly tâm GISYSTEM (Đài Loan) tốc độ 300-6000 rmp.

- Máy rung siêu âm (Elamasonic S100, GmbHandCo.KG, Đức).

- Máy rung (Vortex mixer VX-200 Labnet International, Mỹ).

- Tủ sấy, tủ nung, tủ hút.

2.3.3. Dụng cụ thí nghiệm

- Ống falcon 15 mL, 25 mL, 50 mL (Isolab, Đức).

- Bình định mức cấp chính xác A loại 10 mL, 25 mL, 50 mL, 100 mL.

- Micropipet: 100, 200, 1000 μL (Gilson, Pháp).

- Pipet bầu cấp chính xác A: 5mL, 10 mL.

- Và các dụng cụ thủy tinh và dụng cụ thông thường khác trong phòng thí nghiệm.

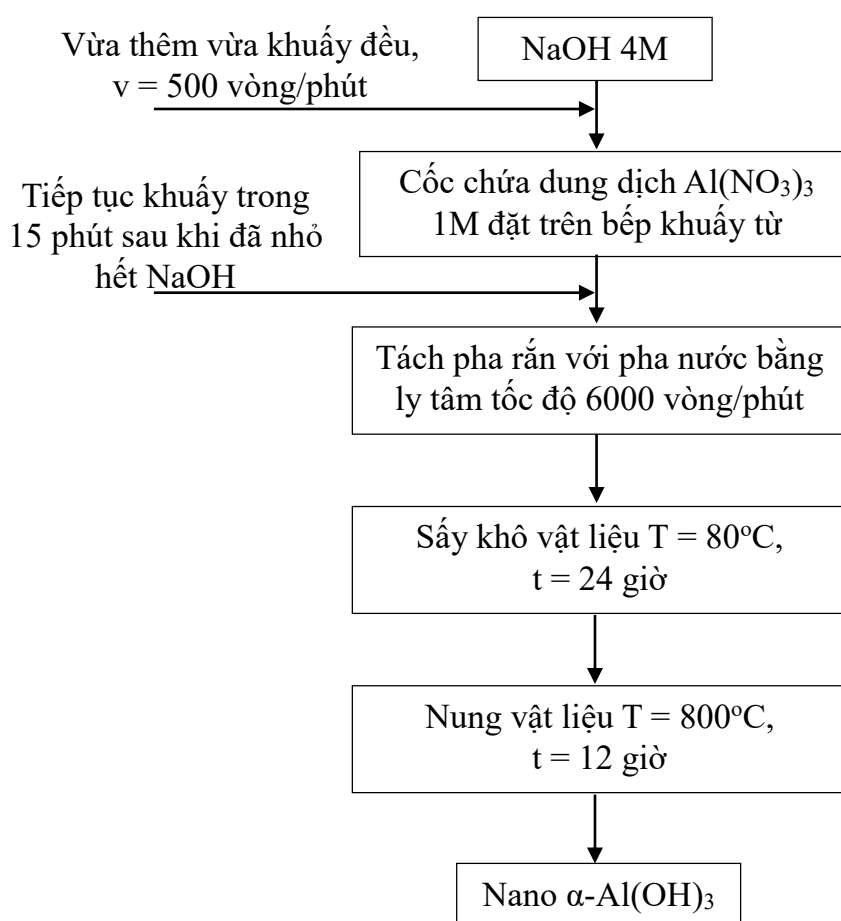
Tất cả dụng cụ đều được rửa sạch, tráng bằng nước cất 2 lần và sấy khô trước khi sử dụng.

2.4. Phương pháp nghiên cứu

2.4.1. Phương pháp chế tạo vật liệu nano α -Al(OH)₃

2.4.1.1. Quy trình chế tạo vật liệu nano α -Al(OH)₃

Quy trình để chế tạo vật liệu nano α -Al(OH)₃ gồm 5 bước thực hiện, được minh họa tại Hình 2.1, cụ thể như sau [37]:



Hình 2.1: Quy trình chế tạo vật liệu nhôm hydroxit

- Bước 1: Nhỏ từ từ dung dịch NaOH 4M vào cốc chứa dung dịch Al(NO₃)₃ 1M đặt trên bếp khuấy từ, vừa thêm vừa khuấy đều, sử dụng khuấy từ với tốc độ 500 vòng/ phút không đổi trong suốt quá trình. Sau khi nhỏ hết NaOH, khuấy từ tiếp khoảng 15 phút để hỗn hợp được trộn đều.

- Bước 2: Dung dịch thu được được tách bằng cách ly tâm với tốc độ 6000 vòng/phút.

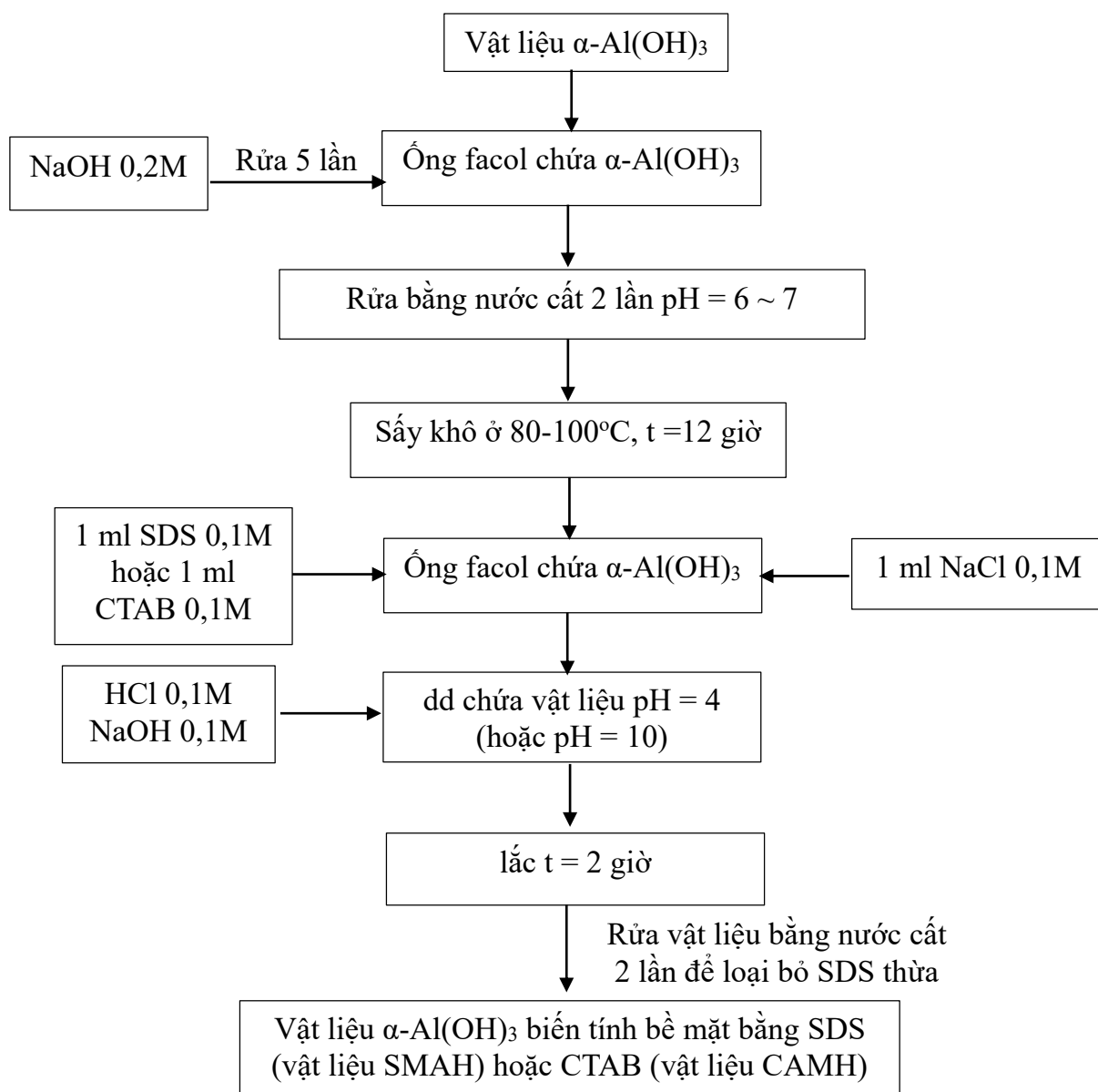
- Bước 3: Sấy khô vật liệu ở 80°C trong vòng 24 giờ, sau đó nghiền mịn vật liệu.

- Bước 4: Tiếp tục nung vật liệu ở 800 °C trong vòng 12 giờ.

- Bước 5: Sau đó để nguội ở nhiệt độ phòng trong cốc polyethylene.

2.4.1.2. Phương pháp biến tính vật liệu nhôm hydroxit bằng hấp phụ SDS/CTAB

a. Quy trình xử lý sơ bộ vật liệu $\alpha\text{-Al(OH)}_3$:



Hình 2.2: Quy trình xử lý sơ bộ và biến tính bề mặt $\alpha\text{-Al(OH)}_3$ bằng SDS/CTAB

Quy trình xử lý sơ bộ vật liệu $\alpha\text{-Al(OH)}_3$ gồm 4 bước thực hiện [63, 66, 68, 69], được minh họa tại Hình 2.2 cụ thể như sau:

- Bước 1: Vật liệu $\alpha\text{-Al(OH)}_3$ cho vào ống falcon 15 ml.
- Bước 2: Rửa vật liệu bằng dung dịch NaOH 0,2 M khoảng 5 lần.
- Bước 3: Rửa bằng nước cất 2 lần cho đến khi về pH trung tính (pH = 6-7).
- Bước 4: Sấy khô ở 80-100°C trong vòng 12 giờ.

b. Quy trình biến tính bề mặt $\alpha\text{-Al(OH)}_3$ bằng SDS:

Quy trình biến tính bề mặt $\alpha\text{-Al(OH)}_3$ bằng SDS được thực hiện qua 3 bước như sau:

- Bước 1: Cân 5 g vật liệu đã rửa vào ống falcon 50 ml, định mức bằng nước cất 2 lần, sau đó rung siêu âm đến khi thu được dung dịch đồng nhất.

- Bước 2: Hút 2,0 ml dung dịch đồng nhất ở trên cho vào ống falcon 15 ml, thêm vào đó 1 ml dung dịch SDS 0,1 M, lấy 1 ml dung dịch muối NaCl 0,1M, sau đó chỉnh về pH 4 bằng dung dịch NaOH 0,1M và dung dịch HCl 0,1M. Sau đó lắc trên máy tròn trong vòng 2 giờ.

- Bước 3: Sau 2 giờ lắc, li tâm hỗn hợp trên, gạn bỏ phần dung dịch phía trên. Tiếp đến là rửa chất hấp phụ trong ống bằng nước cất 2 lần để loại bỏ SDS có thể còn lại trong dung dịch.

c. Quy trình biến tính bề mặt $\alpha\text{-Al(OH)}_3$ bằng CTAB:

Quy trình biến tính bề mặt $\alpha\text{-Al(OH)}_3$ bằng CTAB được thực hiện qua 3 bước như sau:

- Bước 1: Cân 5 g vật liệu đã rửa vào ống falcon 50 ml, định mức bằng nước cất 2 lần, sau đó rung siêu âm đến khi thu được dung dịch đồng nhất.

- Bước 2: Hút 2,0 ml dung dịch đồng nhất ở trên cho vào ống falcon 15 ml, thêm vào đó 1 ml dung dịch CTAB 0,1 M, lấy 1 ml dung dịch muối NaCl 0,1M, sau đó chỉnh về pH 10 bằng dung dịch NaOH 0,1M và dung dịch HCl 0,1M. Sau đó lắc trên máy lắc tròn trong vòng 2 giờ.

- Bước 3: Sau 2 giờ lắng, li tâm hỗn hợp trên, gạn bỏ phần dung dịch phía trên. Tiếp đến là rửa chất hấp phụ trong ống bằng nước cất 2 lần để loại bỏ CTAB có thể còn lại trong dung dịch.

2.4.2. Phương pháp nghiên cứu cấu trúc, thành phần và đặc tính của bề mặt vật liệu

Vật liệu α -Al(OH)₃ sau khi chế tạo trong phòng thí nghiệm sẽ được phân tích, xác định các đặc trưng vật lý, hóa học bằng các phương pháp: Phương pháp nhiễu xạ tia X, phương pháp kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM), phân tích nhóm chức đặc trưng bằng phương pháp hồng ngoại FT-IR, diện tích bề mặt xác định thông qua hấp phụ BET và điện tích bề mặt được xác định bằng phép đo thế zeta.

2.4.2.1. Phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD)

Phương pháp nhiễu xạ tia X (Ronghen) dựa trên việc xác định cường độ của tia bức xạ bị lệch hướng so với phương truyền qua của tia X do sự phản xạ tia X trong tinh thể. Phương pháp này được dùng để nghiên cứu cấu trúc của vật liệu. Giao thoa là hiện tượng tăng cường độ dao động ở những điểm khác nhau trong không gian do sự chồng chất của hai hay nhiều sóng kết hợp cùng lan truyền đến điểm đó.

Mô hình tuân theo phương trình Bragg:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (2.1)$$

Trong đó:

λ : Bước sóng của tia X

θ : Góc tới mà tại đó một đỉnh nhiễu xạ được đo

d_{hkl} : Khoảng cách với mặt phẳng cụ thể với chỉ số Miller tương ứng

n: Bậc tán xạ

Từ giản đồ XRD, có thể thu được các thông tin cơ bản về cấu trúc vật liệu như: Cấu trúc pha tinh thể, kích thước tinh thể, tính đối xứng, thành phần có hay không có pha vô định hình.

Trong nghiên cứu này, XRD được đo bằng thiết bị Bruker D8 Advance, Karlsruhe, Đức với bức xạ CuK_α ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$). Các mẫu đo XRD được thực hiện với góc 2θ từ 2° đến 80° với tốc độ tăng góc là $0,03^\circ$.

2.4.2.2. Phương pháp phổ hồng ngoại (IR)

Phổ hồng ngoại là một trong những phương pháp thường dùng để phân tích cấu trúc và bề mặt vật liệu. Phương pháp đo phổ IR đặc biệt hữu ích khi nhận biết các nhóm chức đặc trưng của vật liệu hoặc các nhóm chức gắn trên bề mặt vật liệu.

Các liên kết trong một phân tử có thể dao động khi có sự khác biệt về momen lưỡng cực. Khi gặp bức xạ hồng ngoại với tần số thích hợp, các phân tử mẫu sẽ hấp thụ gây ra sự thay đổi momen lưỡng cực, do đó, mức năng lượng rung động của các phân tử mẫu sẽ chuyển từ trạng thái cơ bản sang trạng thái kích thích.

Ưu điểm nổi bật của phương pháp IR là cung cấp thông tin về nhóm chức bề mặt, cấu trúc phân tử mà không yêu cầu các phương pháp tính toán phức tạp.

Trong luận án này, phổ FT-IR được đo trên thiết bị phổ hồng ngoại biến đổi Fourier FT-IR Jasco 4600 type A (Nhật Bản) với độ phân giải 4 cm^{-1} ở 25°C sử dụng detector triglycine sulfat (TGS).

2.4.2.3. Phương pháp kính hiển vi điện tử truyền qua TEM

TEM là phương pháp sử dụng chùm tia electron năng lượng cao (lên đến 300KV) chiếu xuyên qua mẫu vật để khảo sát những vật thể rất nhỏ. Các electron tương tác với mẫu vật khi chúng truyền qua nó. Trong quá trình truyền qua, các chùm electron bị tán xạ. Các tín hiệu thu được, được chuyển đổi thành hình ảnh hiển thị trên màn hình. Kết quả thu được cho biết kích thước và hình thái học của vật liệu cần xác định.

Trong luận án này, ảnh chụp TEM được thực hiện trên Kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM) Hitachi H-7650, Viện Khoa học vật liệu - Viện Hàn lâm Khoa học Công nghệ Việt Nam.

2.4.2.4. Phương pháp hấp phụ BET xác định diện tích bề mặt riêng

Lý thuyết Brunauer-Emmett-Teller (BET) là lý thuyết hấp phụ có liên quan đến sự tạo thành các lớp hấp phụ hay hiện tượng hấp phụ đa lớp phân tử. Trên cơ sở lý thuyết của phương pháp BET, có thể tính toán diện tích bề mặt riêng của vật liệu. Ứng dụng mô hình hấp phụ đa lớp BET có thể xác định diện tích bề mặt riêng của các vật liệu.

Trong nghiên cứu này, phương pháp BET được đo bằng thiết bị TriStar 3000, Norcross, GA, USA. Đường đẳng nhiệt hấp phụ và giải hấp của N₂ được thực hiện trong bình 9 mL tại nhiệt độ 77K trong 90 phút.

2.4.2.5. *Phép đo thế zeta*

Thế zeta (ZP) hay điện thế zeta là phương pháp hóa lý được áp dụng để xác định điện tích bề mặt của hạt nano trong hệ keo và độ bền của hệ vật liệu. Thế zeta thường được xác định bởi độ linh động điện di theo phương trình Smoluchowski:

$$\zeta = \frac{U_e \eta}{\epsilon_{rs} \epsilon_o} \quad (2.2)$$

Trong đó:

ζ : Thế Zeta (mV),

U_e : Độ linh động điện di ($\mu\text{ms}^{-1}/\text{Vcm}^{-1}$),

η : Độ nhớt động của chất lỏng (mPa.s),

ϵ_{rs} : Hằng số điện môi tương đối của dung dịch điện phân,

ϵ_o : Hằng số điện môi trong chân không ($8,854 \cdot 10^{12}\text{F/m}$).

Tất cả các phép đo thế zeta của các mẫu vật liệu $\alpha\text{-Al(OH)}_3$ trước và sau khi biến tính và hấp phụ được tiến hành trong cùng điều kiện nhiệt độ phòng, pH = 6 và trong nền muối NaCl 10mM đối với SMAH; pH = 10 và trong nền muối NaCl 1 mM đối với CMAH.

2.4.3. **Phương pháp hấp phụ lindan hoặc DDT lên bề mặt vật liệu hấp phụ đã biến tính bề mặt**

Quy trình hấp phụ lindan hoặc DDT lên bề mặt vật liệu hấp phụ đã biến tính bề mặt được thực hiện qua 3 bước như sau:

- Bước 1: Lấy 1 ml dung dịch lindan hoặc DDT ở nồng độ phù hợp với các thí nghiệm vào ống facol chứa vật liệu $\alpha\text{-Al(OH)}_3$ đã được biến tính bề mặt, thêm vào đó muối nền NaCl theo các thí nghiệm.

- Bước 2: Chính về pH phù hợp sau đó lắc trên máy lắc trong thời gian nghiên cứu trong các thí nghiệm.

- Bước 3: Li tâm hỗn hợp trên sau đó lấy phần dung dịch phía trên để đo nồng độ lindan còn lại sau hấp phụ.

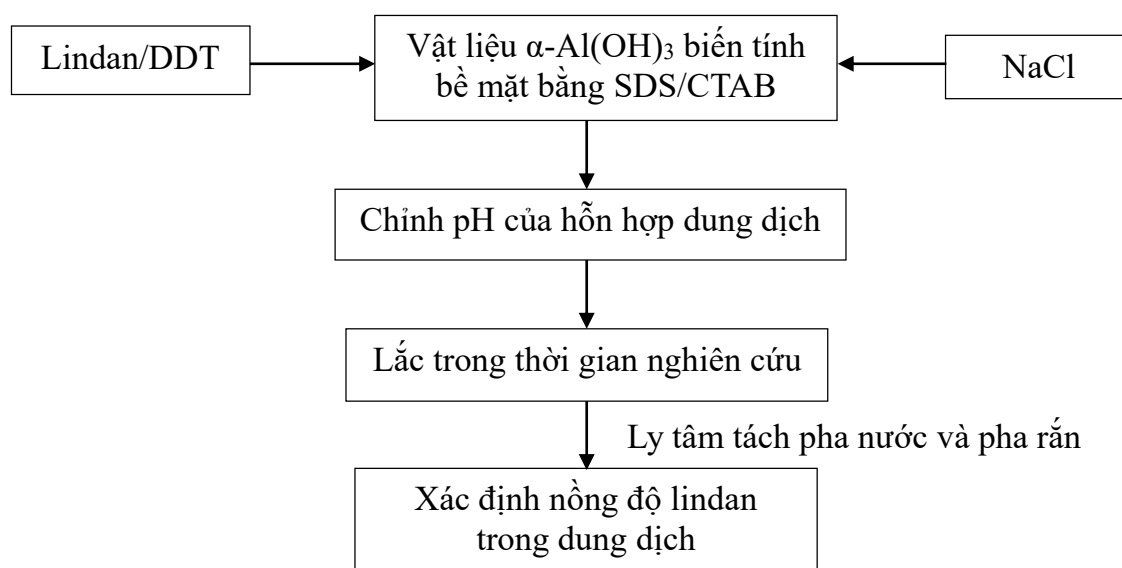
Công thức tính H% hiệu suất xử lý:

$$H\% = \frac{(C_i - C_e)}{C_i} \times 100\% \quad (2.3)$$

Với H% là hiệu suất xử lý lindan hoặc DDT.

C_i là nồng độ lindan hoặc DDT ban đầu ($\mu\text{g/L}$).

C_e là nồng độ cân bằng của lindan hoặc DDT ($\mu\text{g/L}$).



Hình 2.3: Quy trình hấp phụ xử lý lindan hoặc DDT bằng vật liệu $\alpha\text{-Al(OH)}_3$ đã biến tính bề mặt

- Tất cả các thí nghiệm được thực hiện trong ống Falcon thể tích 15 mL ở nhiệt độ phòng.

- Điều kiện thí nghiệm xử lý lindan bằng vật liệu biến tính SMAH hoặc CMAH: 10ml dung dịch lindan nồng độ 200 $\mu\text{g/L}$ được trộn với vật liệu hấp phụ SMAH hoặc CMAH trong ống Falcon thể tích 15 mL. Quá trình hấp phụ xử lý lindan được thực hiện ở các pH, thời gian hấp phụ, lượng vật liệu khác nhau để xác định điều kiện tối ưu, mỗi thí nghiệm được lặp lại tối thiểu 3 lần.

- Điều kiện thí nghiệm xử lý DDT bằng vật liệu biến tính SMAH: 10mL dung dịch DDT nồng độ 200 $\mu\text{g/L}$ được trộn với vật liệu hấp phụ SMAH trong ống Falcon thể tích 15 ml. Quá trình hấp phụ của SDS lên vật liệu SMAH được thực hiện ở các

pH, thời gian hấp phụ, lượng vật liệu khác nhau để xác định điều kiện tối ưu, mỗi thí nghiệm được lặp lại 3 lần.

- Thí nghiệm về tái sử dụng vật liệu: SMAH hoặc CMAH sau khi hấp phụ lindan ở nồng độ 200 µg/L và SMAH sau khi hấp phụ DDT ở nồng độ 200 µg/L, được giải hấp phụ bằng NaOH 2M trong 30 phút. SMAH hoặc CMAH ở dạng huyền phù được tách ra bằng cách ly tâm trước khi rửa bằng nước siêu tinh khiết nhiều lần. Chất hấp phụ một lần nữa được kích hoạt lại để tái sử dụng. Sau đó, SMAH hoặc CMAH được sử dụng lại để loại bỏ 200 µg/L lindan trong các điều kiện tối ưu. Số lần lặp lại khoảng 3 đến 5 lần.

- Điều kiện thực hiện đường hấp phụ đẳng nhiệt của lindan trên vật liệu biến tính SMAH: pH = 6, lượng vật liệu 20 mg/mL, thời gian hấp phụ là 60 phút, nồng độ lindan thay đổi trong khoảng từ 0 đến 350 µg/L trên nồng độ muối nền thay đổi trong khoảng từ 1 đến 10 mM.

- Điều kiện thực hiện đường hấp phụ đẳng nhiệt của DDT trên vật liệu biến tính SMAH: pH = 8, lượng vật liệu 25 mg/mL, thời gian hấp phụ là 30 phút, nồng độ DDT thay đổi trong khoảng từ 0 đến 350 µg/L trên nồng độ muối nền thay đổi trong khoảng từ 1 đến 10 mM.

2.4.4. Phương pháp sắc ký khí với detector cộng kết điện tử (GC-ECD) xác định nồng độ lindan và DDT

Lindan và DDT trong dung dịch nước được chiết bằng n-hexane. Các chất sau khi chiết được loại nước bằng natri sulfat khan và cô đuổi bằng khí N₂. Sau đó, dịch chiết được định lượng bằng sắc ký khí GC-ECD.

Các thông số của thiết bị GC-ECD để xác định lindan và DDT được tham khảo từ phương pháp EPA 8081B – Organochlorine Pesticides by Chromatography và chỉ ra trong bảng 2.1.

Bảng 2.1: Các thông số của GC-ECD để xác định lindan và DDT

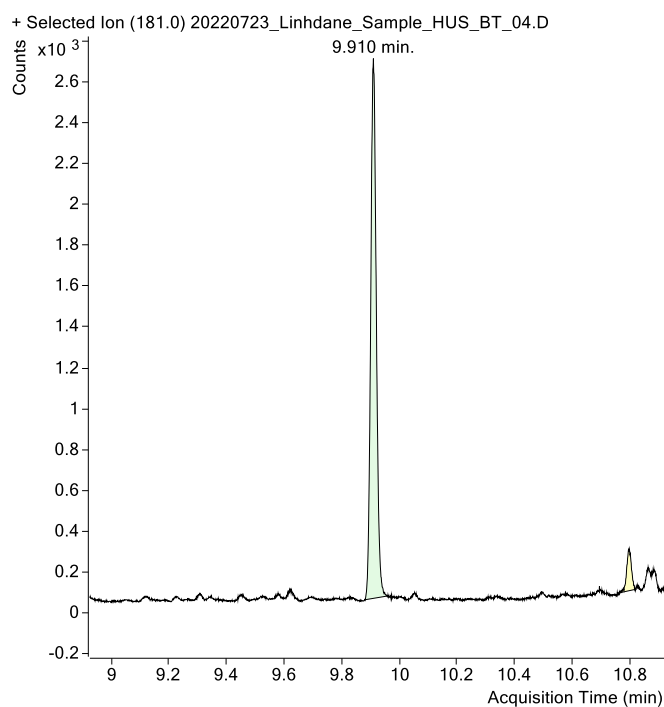
| Thông số | GC-ECD |
|------------------------------|-----------------|
| Nhiệt độ tiêm mẫu | 250°C |
| Kiểu tiêm mẫu Injection type | Không chia dòng |

| Thông số | GC-ECD |
|-------------------------------------|--|
| Thể tích tiêm mẫu | 2 μ L |
| Tốc độ khí mang | Nitrogen (99,99%), 1,2 mL/phút |
| Khí phụ trợ | Nitrogen (99,99%), 25 mL/phút |
| Nhiệt độ buồng cột | 160°C (giữ 2 phút), tăng nhiệt 5°C/phút tới 280°C (4 phút), tổng thời gian chạy: 18 phút |
| Nhiệt độ Detector | 300°C |
| Giới hạn phát hiện của phương pháp | 0,087 – 0,18 μ g/L |
| Giới hạn định lượng của phương pháp | 0,26 – 0,55 μ g/L |
| Độ lặp lại của phương pháp (RSD) | 3-6 % |

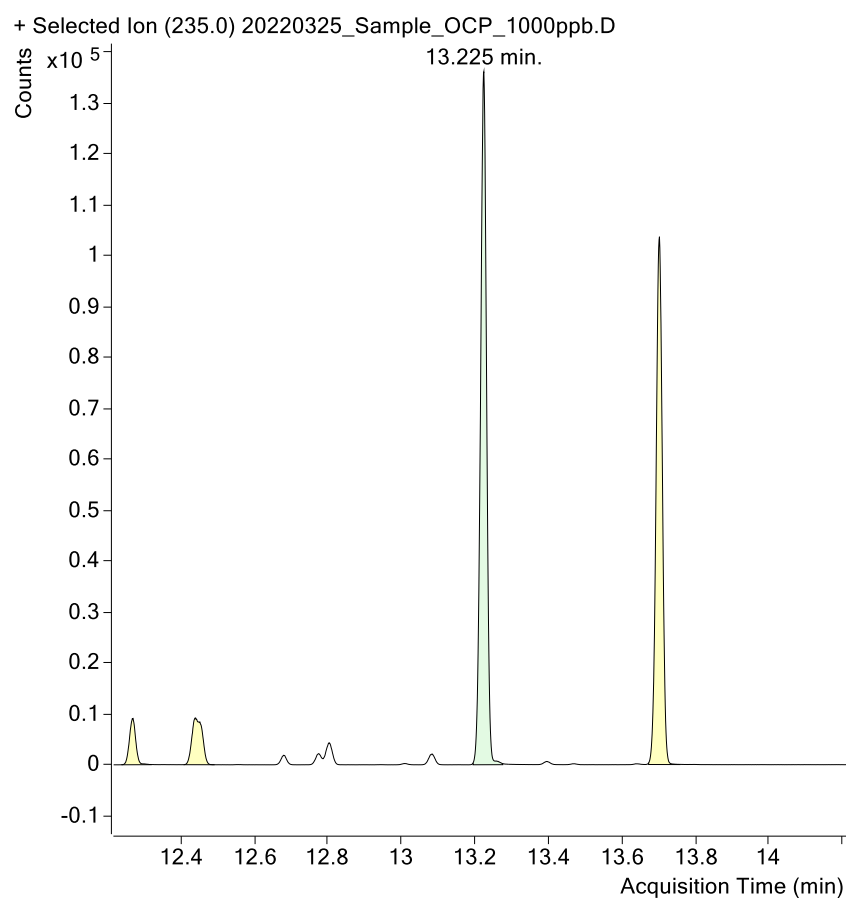
2.4.4.1. Sắc ký đồ của lindan và DDT

Lindan và DDT được xác định bằng phương pháp GC-EDC. Sắc ký đồ xác định lindan và DDT bằng phương pháp GC-ECD được chỉ ra tại Hình 2.4 và Hình 2.5.

Từ kết quả trên sắc ký đồ tại Hình 2.4 và Hình 2.5 có thể xác định được thời gian lưu của lindan và DDT lần lượt là 9,910 phút và 13,225 phút.



Hình 2.4: Sắc ký đồ xác định lindan bằng phương pháp GC-ECD



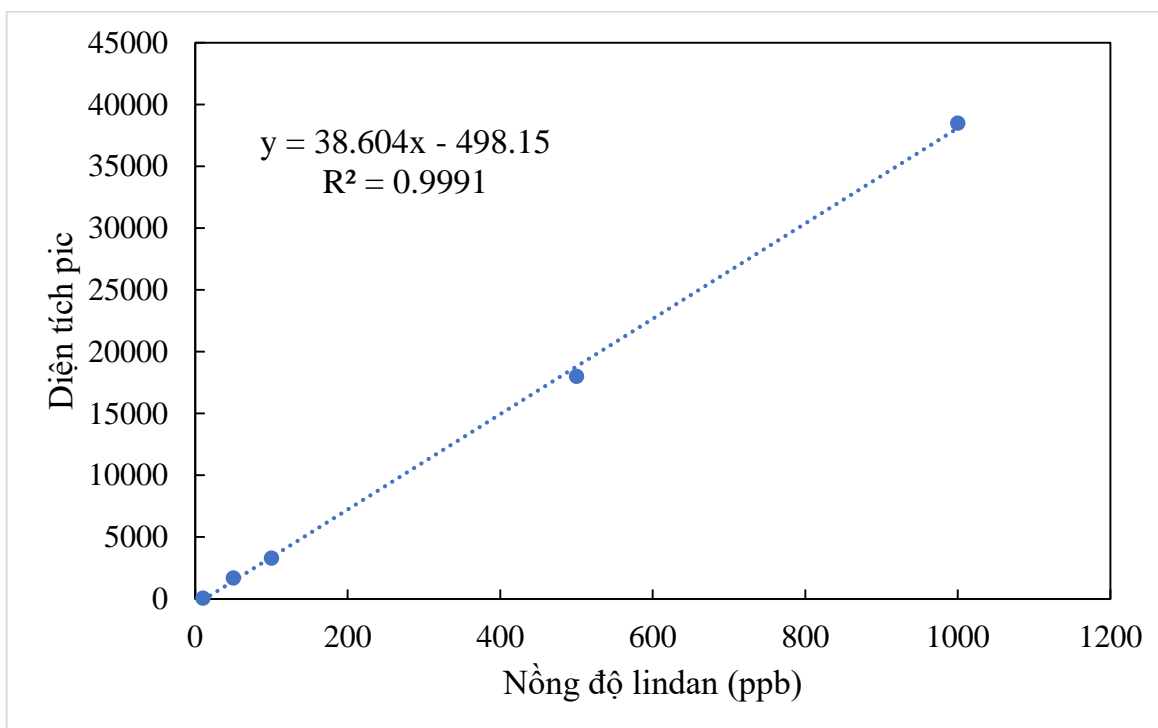
Hình 2.5: Sắc ký đồ xác định DDT bằng phương pháp GC-ECD

2.4.4.2. Đường chuẩn xác định nồng độ của lindan

Đường chuẩn xác định nồng độ của lindan được xây dựng tại 05 điểm có nồng độ khác nhau được trình bày tại Bảng 2.2 và kết quả đo được thể hiện tại Hình 2.6.

Bảng 2.2: Các giá trị nồng độ và diện tích pic dựng đường chuẩn xác định lindan

| TT | Nồng độ của lindan (ppb) | Diện tích pic |
|----|--------------------------|---------------|
| 1 | 10 | 76,2662 |
| 2 | 50 | 1707,59 |
| 3 | 100 | 3308,77 |
| 4 | 500 | 18003,8 |
| 5 | 1000 | 38495,8 |



Hình 2.6: Đường chuẩn xác định nồng độ của lindan bằng phương pháp GC-ECD

Như vậy, phương trình đường chuẩn xác định nồng độ lindan bằng phương pháp sắc ký GC-ECD có dạng theo phương trình (2.4):

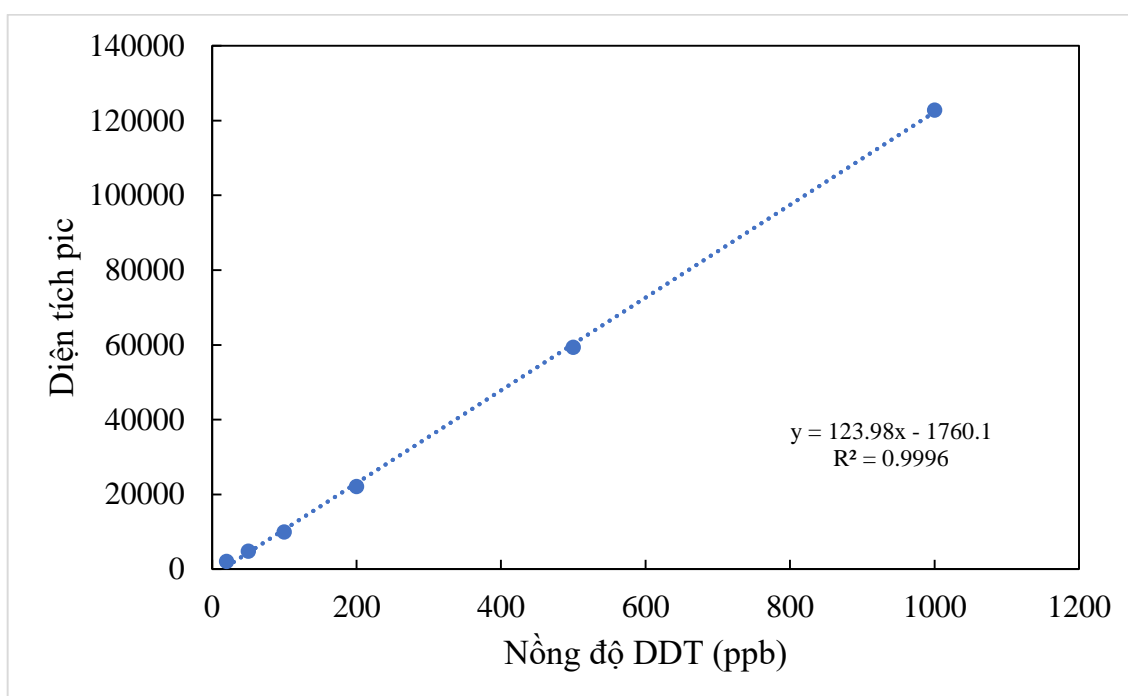
$$Y = 38,6 X - 498,1 \quad (2.4)$$

2.4.4.3. Đường chuẩn xác định nồng độ của DDT

Đường chuẩn xác định nồng độ của DDT được xây dựng tại 06 điểm có nồng độ khác nhau được trình bày tại Bảng 2.3 và kết quả thí nghiệm được thể hiện tại Hình 2.7.

Bảng 2.3: Các giá trị nồng độ và diện tích pic dựng đường chuẩn xác định DDT

| TT | Nồng độ của lindan (ppb) | Diện tích pic |
|----|--------------------------|---------------|
| 1 | 20 | 2094 |
| 2 | 50 | 4829 |
| 3 | 100 | 9991 |
| 4 | 200 | 22134 |
| 5 | 500 | 59396 |
| 6 | 1000 | 122829 |



Hình 2.7: Đường chuẩn xác định nồng độ của DDT bằng phương pháp GC-ECD

Như vậy, phương trình đường chuẩn xác định nồng độ DDT bằng phương pháp sắc ký GC-ECD có dạng phương trình (2.5):

$$Y = 123,98 X - 1760,1 \quad (2.5)$$

2.4.5. Các phương trình đẳng nhiệt hấp phụ

Xây dựng các đường hấp phụ đẳng nhiệt theo các mô hình là phương pháp được sử dụng rộng rãi để xác định các trạng thái cân bằng của một hệ hấp phụ. Các đường đẳng nhiệt có thể cho biết các thông tin liên quan tới chất hấp phụ, chất bị hấp phụ và các quá trình hấp phụ. Các phương trình hấp phụ đẳng nhiệt có thể xác định được diện tích bề mặt của các vật liệu hấp phụ, sự phân bố kích thước các hạt vật liệu, nhiệt hấp phụ, khả năng hấp phụ tương đối của một chất lỏng và một chất khí lên một vật liệu hấp phụ nhất định. Nhiều mô hình hấp phụ đẳng nhiệt được áp dụng như Langmuir, Freundlich, Temkin hay Brunauer-Emmet-Teller (BET)... Tuy nhiên, hai mô hình được ứng dụng rộng rãi nhất là Langmuir và Freundlich.

- Mô hình Freundlich sử dụng phương trình thực nghiệm áp dụng cho sự hấp phụ khí hoặc chất tan trên bề mặt chất hấp phụ [62]:

$$Q_t = K_f C_e^{\frac{1}{n}} \quad (2.6)$$

Logarit hai vế của phương trình trên thu được phương trình bậc nhất có dạng $y = ax + b$.

$$\text{Log}Q_e = \text{log}K_f + \frac{1}{n} \text{log}C_e \quad (2.7)$$

Trong đó:

Q_e : độ hấp phụ riêng, số g chất bị hấp phụ trên 1g chất hấp phụ (mg/g).

K_f, n : là hệ số thực nghiệm với $n > 1$

- Phương trình hấp phụ Langmuir có dạng [48]:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K \cdot q_{max}} + \frac{C_e}{q_{max}} \quad (2.8)$$

Trong đó:

q_e : Độ hấp phụ riêng, là số mg chất bị hấp phụ trên 1 gam chất hấp phụ ở thời điểm cân bằng (mg/g).

q_{max} : Dung lượng hấp phụ cực đại (mg/g).

C_e : Nồng độ chất bị hấp phụ tại thời điểm cân bằng (mg/L)

K : Hằng số Langmuir

Nếu đặt $a = \frac{1}{q_{max}}$ và $b = \frac{1}{Kq_{max}}$ thì phương trình trên có dạng $y = ax + b$

Từ thực nghiệm có thể tính hằng số K và dung tích hấp thụ cực đại q_{max}

Các vật liệu hấp phụ được sử dụng thường có dạng kích thước nhỏ, bề mặt xốp, diện tích bề mặt riêng lớn để tăng được dung lượng hấp phụ. Vật liệu phải có độ bền cao, ổn định với nhiệt và có tính kinh tế.

Dung lượng hấp phụ của SDS hoặc CTAB lên vật liệu nano $\alpha\text{-Al(OH)}_3$ và dung lượng hấp phụ của lindan hoặc DDT lên vật liệu SMAH hoặc CMAH được xác định theo phương trình (2.9):

$$\Gamma = \frac{C_i - C_e}{m} \times 1000 \quad (2.9)$$

Trong đó:

C_i và C_e là nồng độ ban đầu và nồng độ cân bằng của lindan, DDT ($\mu\text{g/L}$);

m là lượng chất hấp phụ (g/L); và Γ là dung lượng hấp phụ của lindan, DDT ($\mu\text{g/g}$).

Hiện nay, một mô hình mới có khả năng áp dụng để mô tả nhiều hệ hấp phụ của các chất hữu cơ trên vật liệu được biến tính bằng chất hoạt động bề mặt. Mô hình 2 bước hấp phụ giả thuyết quá trình hấp phụ xảy ra theo 2 bước rõ rệt [65]. Sự hấp phụ có thể xảy ra trên bề mặt chất hấp phụ rắn và chất bị hấp phụ dạng lỏng.

Mô hình hấp phụ hai bước giả thuyết rằng sự hấp phụ của chất hoạt động bề mặt trên bề mặt chất hấp phụ rắn xảy ra theo hai bước. Mô hình này đã được áp dụng thành công để mô tả quá trình hấp phụ của nhiều chất khác nhau. Khi hấp phụ lindan và DDT trên bề mặt vật liệu $\alpha\text{-Al(OH)}_3$ được biến tính bằng chất hoạt động bề mặt, mô hình hai bước hấp phụ có triển vọng sử dụng mô tả thành công quá trình hấp phụ.

Phương trình hấp phụ cơ bản của mô hình 2 bước hấp phụ có dạng:

$$\Gamma = \frac{\Gamma_{\infty} k_1 C \left(\frac{1}{n} + k_2 C^{n-1} \right)}{1 + k_1 C (1 + k_2 C^{n-1})} \quad (2.10)$$

Với Γ là dung lượng hấp phụ (mg/g);

Γ_{∞} là dung lượng hấp phụ cực đại ở nồng độ cao (mg/g);

k_1 và k_2 là hằng số cân bằng của bước hấp phụ đơn lớp đầu tiên và hấp phụ của n phân tử chất bị hấp phụ hoặc hấp phụ đa lớp.;

C là nồng độ cân bằng của lindan, DDT (M).

2.4.6. Lý thuyết về phương pháp mô hình hấp phụ hai bước

Trong bước đầu tiên của mô hình hấp phụ hai bước, các monomer của chất hoạt động bề mặt hấp phụ trên bề mặt chất rắn bằng lực hút tĩnh điện (trong trường hợp chất hoạt động bề mặt mang điện) ở nồng độ thấp hơn nồng độ tạo các mixen đơn lớp hemimicelle (HMC). Hằng số cân bằng của bước hấp phụ đơn lớp đầu tiên có dạng trong công thức (2.11):

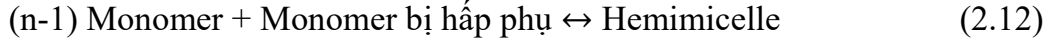
$$k_1 = \frac{a_1}{a_s a} \quad (2.11)$$

Trong đó:

a là hoạt độ của monomer chất hoạt động bề mặt trong dung dịch

a_1 và a_s là hoạt độ của hoạt độ của các monomer hấp phụ và bề mặt chất rắn tương ứng.

Ở bước thứ hai, quá trình hấp phụ tăng lên đáng kể do có sự hiện diện của các hemimicelle:



Hằng số cân bằng bước hai k_2 được xác định bằng công thức (2.13):

$$k_2 = \frac{a_{hm}}{a_1 a^{n-1}} \quad (2.13)$$

Trong đó:

a_{hm} là hoạt độ của hemimicelle

n là số lượng các hemimicelle tạo thành

Trong một dung dịch loãng, hoạt độ a có thể coi bằng nồng độ C . Gọi Γ_1 là dung lượng hấp phụ monomer, Γ_{hm} là dung lượng hấp phụ của các hemimicelle và Γ_s là dung lượng hấp phụ của chất hấp phụ rắn tương ứng với a_1 , a_{hm} và a_s . Phương trình (2.11) và (2.13) có dạng:

$$k_1 = \frac{\Gamma_1}{\Gamma_s C} \quad (2.14)$$

Và

$$k_2 = \frac{\Gamma_{hm}}{\Gamma_s C^{n-1}} \quad (2.15)$$

Dung lượng hấp phụ Γ và dung lượng hấp phụ cực đại Γ_∞ được xác định bằng công thức (2.16) và (2.17):

$$\Gamma = \Gamma_1 + n \Gamma_{hm} \quad (2.16)$$

$$\text{và } \Gamma_\infty = n(\Gamma_s + \Gamma_1 + \Gamma_{hm}) \quad (2.17)$$

Kết hợp các phương trình (2.14) (2.15) (2.16) (2.17), phương trình hấp phụ cơ bản thu được có dạng trong phương trình (2.16):

$$\Gamma = \frac{\Gamma_\infty k_1 C \left(\frac{1}{n} + k_2 C^{n-1} \right)}{1 + k_1 C (1 + k_2 C^{n-1})} \quad (2.18)$$

c. Động học quá trình hấp phụ

Quá trình hấp phụ xảy ra chủ yếu trên bề mặt của chất hấp phụ, vì vậy, quá trình động học hấp phụ xảy ra theo một loạt các giai đoạn kế tiếp nhau. Giai đoạn có tốc độ chậm nhất sẽ quyết định hay không chế chủ yếu toàn bộ quá trình động học

hấp phụ. 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. Mô hình động học giả bậc 1 và giả bậc 2 được sử dụng để nghiên cứu đặc tính hấp phụ chất hoạt động bề mặt trên vật liệu nano nhôm hydroxit và quá trình hấp phụ các hợp chất hữu cơ trong nghiên cứu này trên bề mặt vật liệu hấp phụ đã được biến tính bề mặt.

Phương trình động học giả bậc 1 có dạng trong công thức (2.19):

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_{1,K}}{2.303} t \quad (2.19)$$

Phương trình động học giả bậc 2 có dạng trong công thức (2.20):

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_{2,K} \cdot q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (2.20)$$

Trong đó:

q_e và q_t (mg/g) là dung lượng hấp phụ cân bằng ở thời điểm t tương ứng.

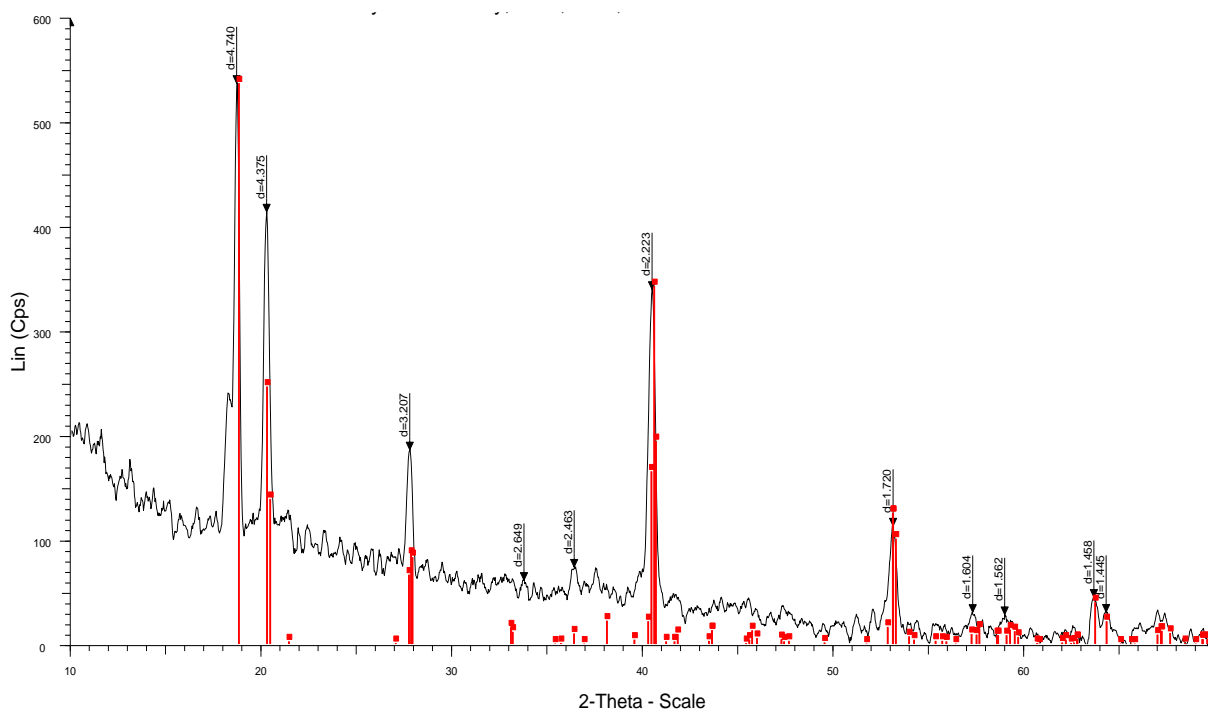
$k_{1,K}$ (1/phút) và $k_{2,K}$ (g/mg/phút) lần lượt là hằng số tốc độ phản ứng đối với động học hấp phụ giả bậc 1 và giả bậc 2.

CHƯƠNG 3. KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU VÀ BÀN LUẬN

3.1. Xác định đặc trưng của vật liệu nano nhôm hydroxit

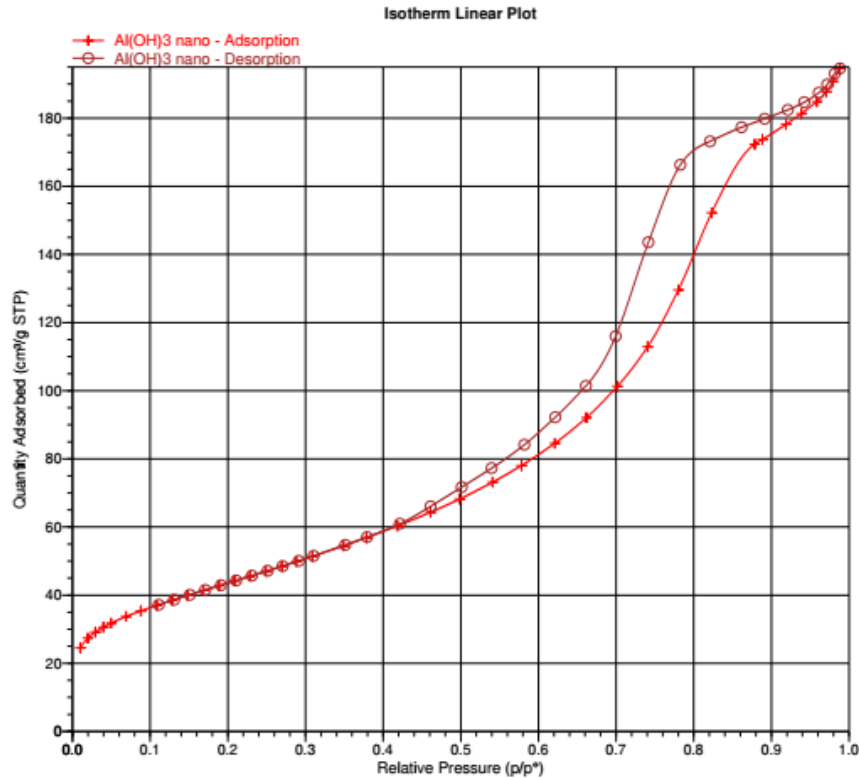
Vật liệu nano nhôm hydroxit chế tạo thành công trong phòng thí nghiệm, được xác định các đặc trưng bằng các phương pháp phân tích vật lý và hóa lý khác nhau, bao gồm nhiễu xạ tia X (XRD), kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM), kính hiển vi điện tử quét (SEM), phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FT-IR), đo thế ζ và chụp diện tích bề mặt riêng theo phương pháp Brunauer-Emmett-Teller (BET).

Kết quả XRD của vật liệu nano nhôm hydroxit được nung tại 800 °C trong 6 giờ được thể hiện tại Hình 3.1. Giản đồ XRD chỉ ra các đỉnh nhọn đặc trưng cho thành phần pha Bayerite $\alpha\text{-Al(OH)}_3$ xuất hiện với cường độ cao tại $2\theta = 18,8^\circ$; $20,5^\circ$; $27,9^\circ$; $40,7^\circ$ và $53,2^\circ$ [79]. Cấu trúc pha của $\alpha\text{-Al(OH)}_3$ thu được trong nghiên cứu này cũng phù hợp với kết quả nghiên cứu của Pa Ho Hsu và cộng sự về pha dạng Bayerite được hình thành khi trung hòa muối nhôm trong dung dịch kiềm [37].



Hình 3.1: Giản đồ XRD của $\alpha\text{-Al(OH)}_3$

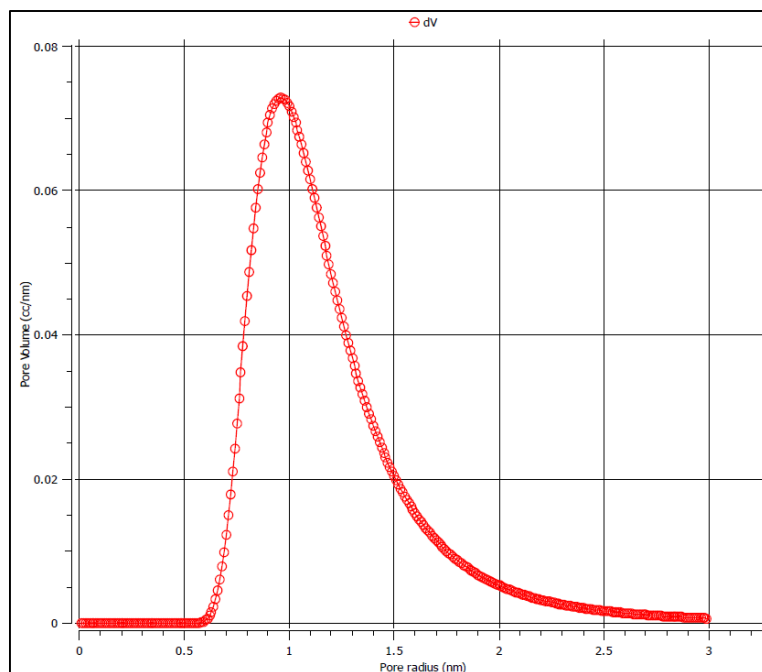
Diện tích bề mặt riêng của $\alpha\text{-Al(OH)}_3$ được xác định theo phương pháp BET tính toán trên cơ sở quá trình hấp phụ và giải hấp N_2 (Hình 3.2) và biểu đồ phân bố mao quản của $\alpha\text{-Al(OH)}_3$ được thể hiện tại Hình 3.3.



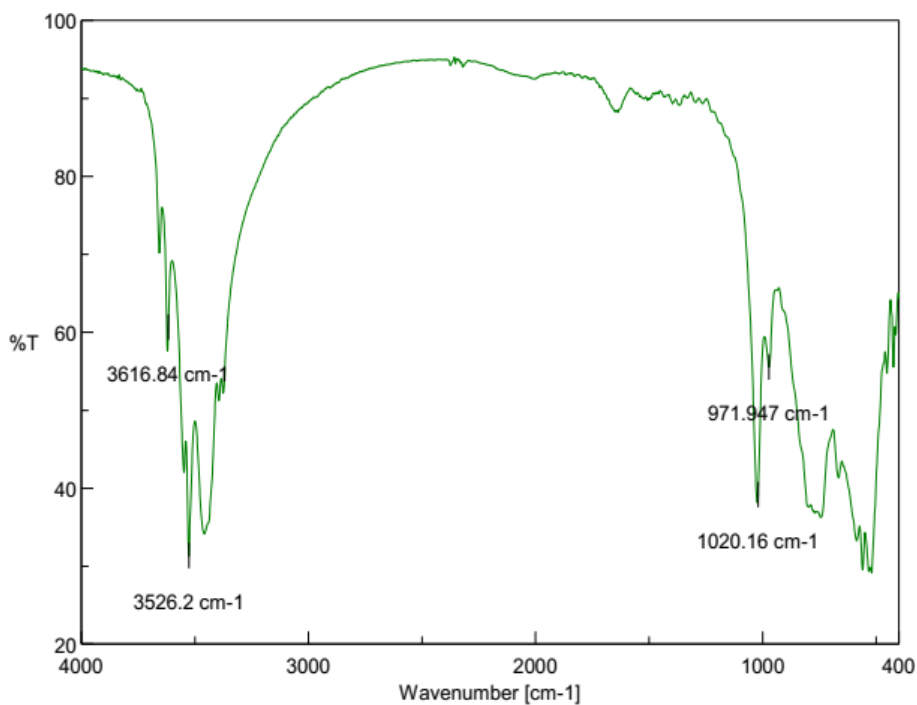
Hình 3.2: Đường đẳng nhiệt hấp phụ và giải hấp của N_2 trên vật liệu nano $\alpha\text{-Al(OH)}_3$

Diện tích bề mặt riêng của vật liệu nhôm hydroxit là khoảng $159,2 \text{ m}^2/\text{g}$, trong khi đó thể tích lỗ xốp và kích thước lỗ xốp lần lượt là $0,3 \text{ cm}^3/\text{g}$ và $7,4 \text{ nm}$ và kích thước mao quản là $1,7 \text{ nm}$. Tuy nhiên, kích thước phân tử lindan lớn hơn nhiều phân tử N_2 , do vậy, các lỗ xốp không thể lưu giữ các phân tử lindan. So với các chất hấp phụ phổ biến như than hoạt tính, zeolit hoặc nhựa polyme hoặc xenlulô biến tính, vật liệu $\alpha\text{-Al(OH)}_3$ có diện tích bề mặt riêng thấp hơn. Tuy nhiên, ưu điểm của $\alpha\text{-Al(OH)}_3$ là vật liệu bền và ổn định [6]. Một đặc điểm khác của $\alpha\text{-Al(OH)}_3$ là mật độ điện tích cao có thể dễ dàng chuyển sang kỹ nước với lớp phủ chất hoạt động bề mặt tích điện trái dấu. Bằng cách thay đổi tính kỹ nước của vật liệu, khả năng loại bỏ hấp phụ của lindan hay DDT được tăng lên đáng kể. Lindan và DDT là thuốc trừ sâu rất kỹ nước nên điện tích mang điện không quan trọng bằng việc tạo được các nhóm

chức kị nước bằng biến tính với chất hoạt động bề mặt. Một vài vật liệu phổ biến như đất sét có diện tích bề mặt riêng và mật độ điện tích cao nhưng các vật liệu này không thể sử dụng để loại bỏ lindan và DDT với hiệu suất cao do không có các nhóm chức kị nước [57].



Hình 3.3: Phân bố mao quản của vật liệu nano $\alpha\text{-Al(OH)}_3$

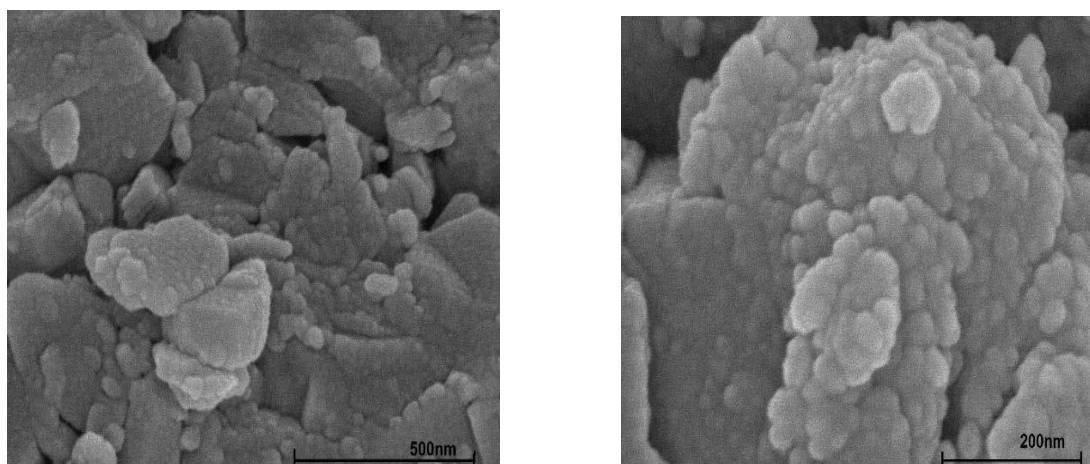


Hình 3.4: Phổ FT-IR vật liệu $\alpha\text{-Al(OH)}_3$ sau khi xử lý nhiệt

Diện tích bề mặt riêng của vật liệu $\alpha\text{-Al(OH)}_3$ trước hấp phụ được xác định bằng phương pháp hấp phụ và giải hấp N_2 theo BET. Sau khi biến tính với SDS và CTAB, tham khảo các tài liệu cho thấy diện tích bề mặt riêng có giảm nhưng không nhiều. Tuy nhiên, vai trò quan trọng của SDS và CTAB là tạo được mixen kị nước trên bề mặt để tăng cường tương tác với các hợp chất rất kị nước là lindane và DDT.

Phổ hồng ngoại FT-IR của vật liệu $\alpha\text{-Al(OH)}_3$ sau khi xử lý nhiệt tại Hình 3.4 cho thấy các đỉnh nhọn xuất hiện ở số sóng $3616,84$ và $3526,2\text{ cm}^{-1}$ đặc trưng cho sự dao động của nhóm OH^- , kết quả này phù hợp với nghiên cứu của Pa Ho Hsu và cộng sự [37]. Các đỉnh xuất hiện tại $1020,16$ và $971,95\text{ cm}^{-1}$ đặc trưng cho sự dao động của liên kết Al-O [22].

Hình ảnh SEM và TEM của nano $\alpha\text{-Al(OH)}_3$ được nung tại 800°C được thể hiện tại Hình 3.5 và Hình 3.6 cho thấy các hạt vật liệu có dạng hình cầu. Đường kính trung bình của các hạt vật liệu $\alpha\text{-Al(OH)}_3$ là khoảng 30 nm .



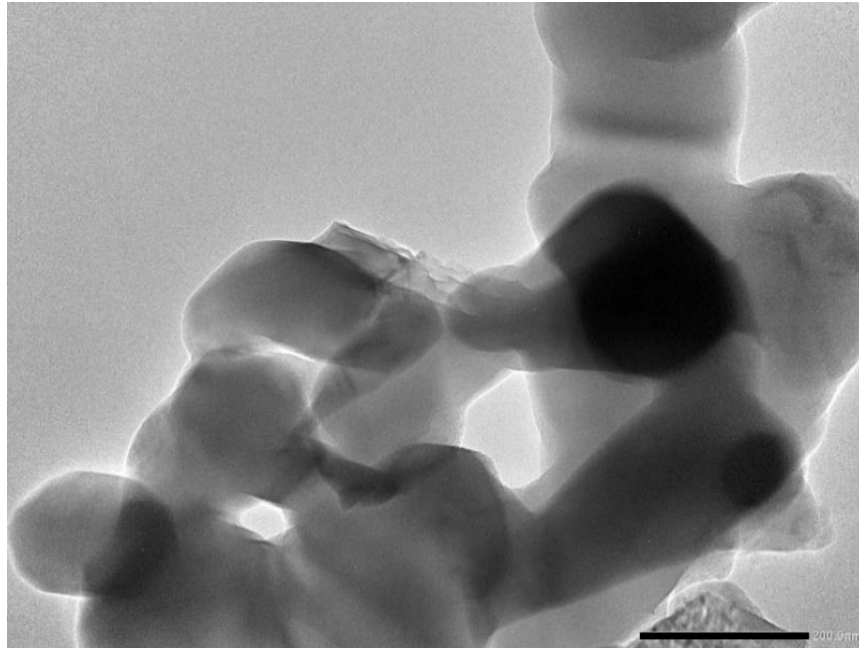
(A)

(B)

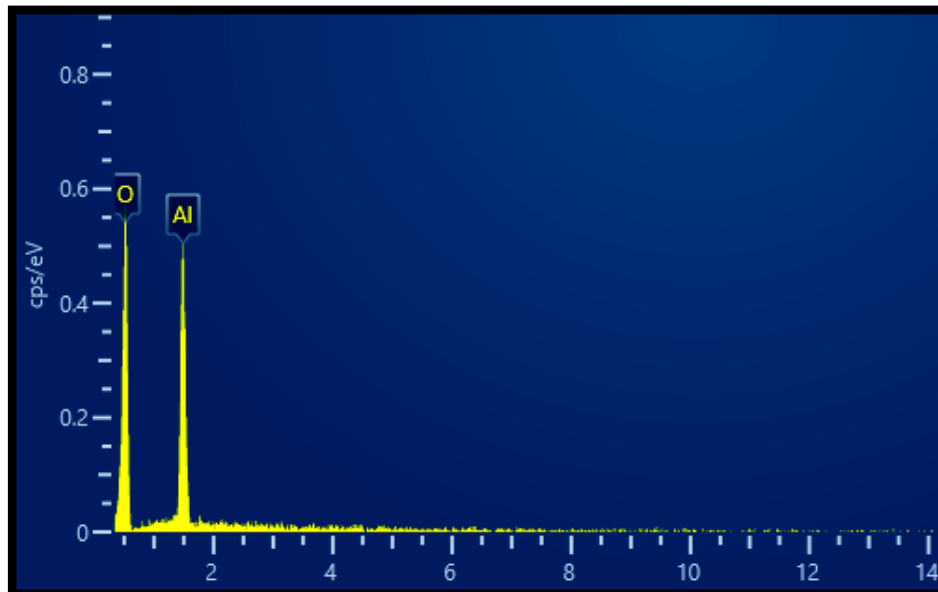
Hình 3.5: Ảnh SEM của $\alpha\text{-Al(OH)}_3$ với các độ phân giải khác nhau:

500 nm (A) và 200 nm (B)

Hình 3.7 thể hiện phổ SEM-EDX của $\alpha\text{-Al(OH)}_3$. Bảng tính toán tỉ lệ khối lượng thu được tỉ lệ phần trăm trọng lượng của Al và O lần lượt là $66,3$ và $33,7\%$. Các giá trị này tương đương với lượng tỉ lệ giữa Al và O trong phân tử nhôm hydroxit, chứng tỏ vật liệu $\alpha\text{-Al(OH)}_3$ chế tạo được có độ tinh khiết cao.



Hình 3.6: Ảnh TEM của α -Al(OH)₃ với độ phân giải 200 nm



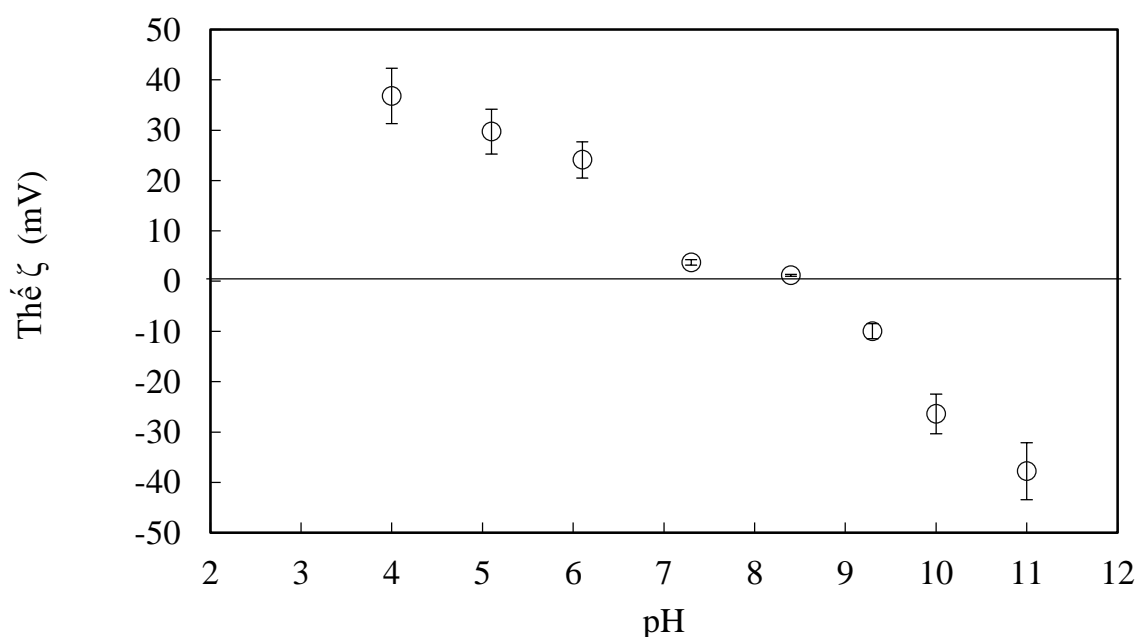
Hình 3.7: Phổ EDX của α -Al(OH)₃

Dựa trên kết quả phân tích bằng XRD, BET, FT-IR, SEM-EDX, chúng tôi khẳng định đã chế tạo thành công vật liệu nano α -Al(OH)₃ với độ tinh khiết cao.

Kết quả đo thế ζ của vật liệu nano α -Al(OH)₃ trong khoảng pH 4-11 với nền chất điện ly NaCl 10 mM được thể hiện tại Hình 3.8. Thế ζ của α -Al(OH)₃ phụ thuộc nhiều vào pH. Thế ζ giảm khi tăng pH của dung dịch do điện tích bề mặt giảm

và nhóm OH⁻ trong dung dịch trên bề mặt vật liệu chiếm ưu thế. Điểm không mang điện (PZC) của vật liệu α -Al(OH)₃ thu được bằng 8, tức là điện tích bề mặt của α -Al(OH)₃ âm ở pH > 8 và dương ở pH < 8. Kết quả này tương tự như các nghiên cứu trong nhiều công trình đã công bố [26, 37, 79]

Kết quả đo thế ζ cho thấy vật liệu α -Al(OH)₃ có tính ưa nước mạnh, ngoại trừ tại môi trường trung tính hoặc kiềm yếu. Trong khi đó, DDT và lindan là hai hợp chất không phân cực, do đó, để tăng khả năng xử lý lindan và DDT, việc biến tính bề mặt để làm thay đổi tính chất kỵ nước của vật liệu là cần thiết. Để đạt được mục đích này, natri dodecyl sulfate (SDS) là chất hoạt động bề mặt mang điện âm mạnh và cetyltrimethylammonium bromine (CTAB) là chất hoạt động bề mặt mang điện dương đã được chọn để biến tính bề mặt vật liệu α -Al(OH)₃.



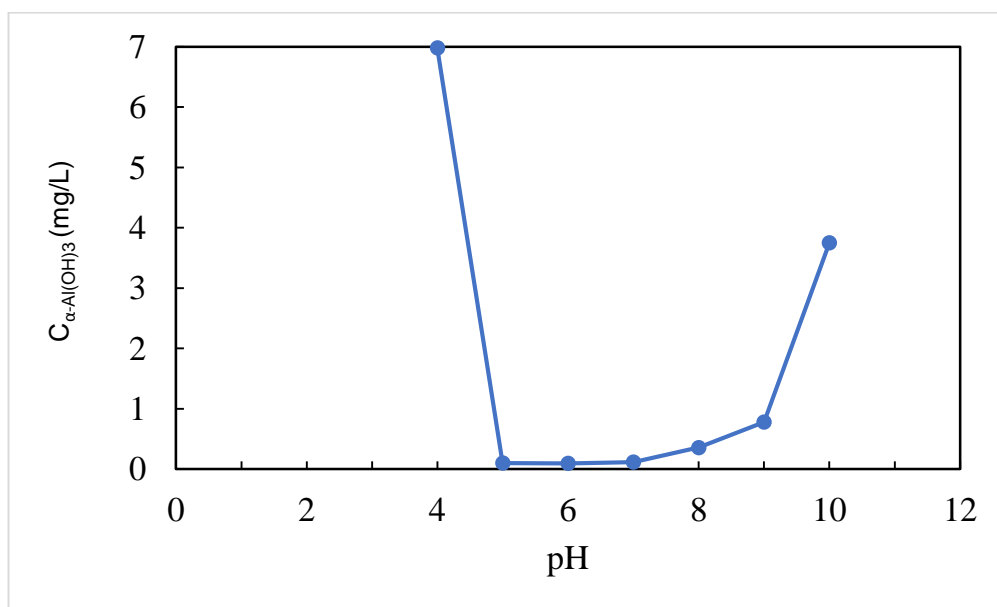
Hình 3.8: Thế ζ của vật liệu α -Al(OH)₃ ở các pH khác nhau trong 10 mM NaCl

Một điểm cần lưu ý nano α -Al(OH)₃ không phải là vật liệu quang xúc tác. Quá trình hấp phụ chỉ thay đổi trạng thái của các chất ô nhiễm trong dung dịch lên trên bề mặt chất hấp phụ và việc loại bỏ các chất ô nhiễm không làm thay đổi cấu trúc của chất ô nhiễm.

Theo Franks, George V và các cộng sự, nhôm hydroxit tan một phần trong nước, độ tan của nhôm phụ thuộc vào nhiệt độ, pH, sự tồn tại của các loại ion khác [26]. Ảnh hưởng của pH lên quá trình biến tính vật liệu nhôm hydroxit cũng như quá trình hấp phụ được thực hiện trong nghiên cứu này. Do vậy, cần thiết thực hiện nghiên cứu độ tan của nhôm hydroxit tại các pH khác nhau. Kết quả đo nồng độ của dung dịch nhôm hydroxit ở các pH khác nhau được thể hiện tại Bảng 3.1 và Hình 3.9.

Bảng 3.1: Nồng độ của dung dịch nhôm hydroxit tại các pH khác nhau

| pH | Nồng độ nhôm hydroxit (mg/L) |
|----|------------------------------|
| 4 | 6,981 |
| 5 | 0,101 |
| 6 | 0,096 |
| 7 | 0,117 |
| 8 | 0,359 |
| 9 | 0,781 |
| 10 | 3,751 |



Hình 3.9: Ảnh hưởng của pH tới độ tan của vật liệu $\alpha\text{-Al(OH)}_3$

Kết quả đo ảnh hưởng pH tới độ tan của vật liệu $\alpha\text{-Al(OH)}_3$ tăng kể cả khi tăng hay giảm pH. Kết quả này cũng phù hợp với nghiên cứu của Franks, George V và các

cộng sự [26]. Ở pH thấp (pH 4), độ tan của nhôm hydroxit là lớn nhất đạt 6,98 mg/L. Tuy nhiên, với nồng độ này thì có thể thấy $\alpha\text{-Al(OH)}_3$ tan ít trong môi trường axit hoặc kiềm. Tại pH 6, độ tan của nhôm hydroxit là nhỏ nhất, dưới 1 mg/L.

3.2. Nghiên cứu ảnh hưởng của pH và lực ion lên sự hấp phụ của chất hoạt động bề mặt trên vật liệu nano $\alpha\text{-Al(OH)}_3$

3.2.1. Ảnh hưởng của pH lên sự hấp phụ của chất hoạt động bề mặt trên vật liệu nano $\alpha\text{-Al(OH)}_3$

Đối với hấp phụ chất HDBM, pH là điều kiện rất quan trọng vì pH ảnh hưởng đến điện tích bề mặt vật liệu trong khi các chất hoạt động bề mặt SDS và CTAB có đặc tính điện tích không phụ thuộc vào pH [57].

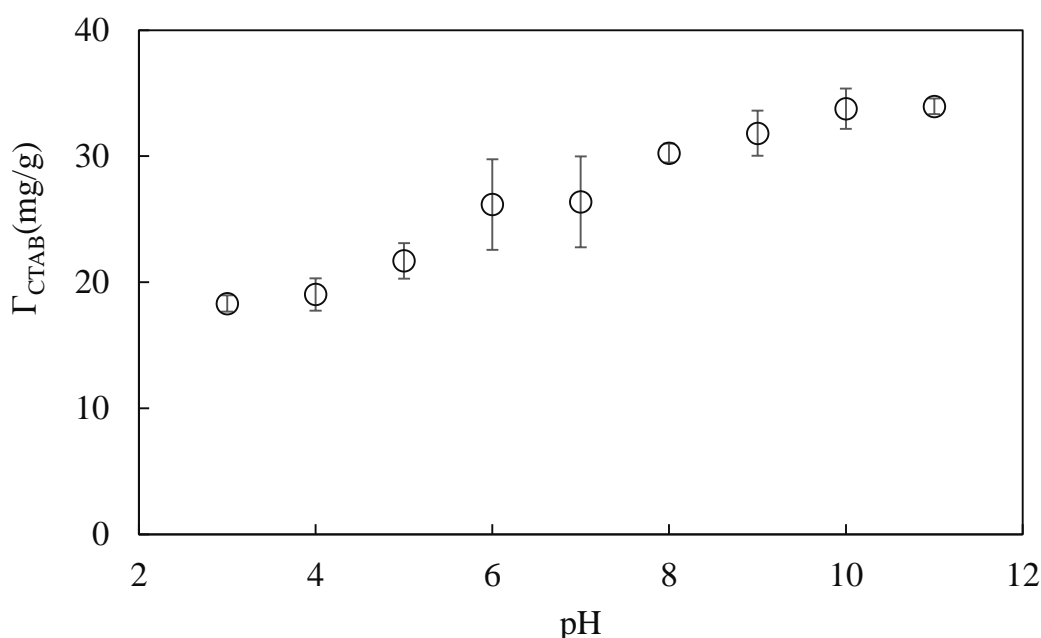
Theo một số nghiên cứu trước đó [12, 21] chỉ ra rằng Al(OH)_3 là một vật liệu lưỡng tính, có thể tan một phần trong môi trường kiềm hoặc axit theo các phản ứng sau:



Trong nghiên cứu này, nghiên cứu ảnh hưởng của pH lên sự hấp phụ của chất hoạt động bề mặt trên vật liệu $\alpha\text{-Al(OH)}_3$ được tiến hành trong khoảng pH từ 4 đến 11. Tại pH = 4 là pH tối ưu để SDS hấp phụ lên bề mặt vật liệu nano $\alpha\text{-Al(OH)}_3$ hoặc $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ đã được chứng minh trong nhiều nghiên cứu đã công bố [17, 65, 67, 70]. Vì vậy, trong nghiên cứu này chúng tôi không tiếp tục lặp lại thí nghiệm này.

Để tìm pH tối ưu cho quá trình hấp phụ của CTAB lên bề mặt vật liệu $\alpha\text{-Al(OH)}_3$, thí nghiệm được thực hiện trong điều kiện thay đổi pH của dung dịch từ 3 đến 11. Kết quả được thể hiện tại Hình 3.10 cho thấy dung lượng hấp phụ của CTAB lên bề mặt vật liệu $\alpha\text{-Al(OH)}_3$ tăng khi pH của dung dịch tăng từ 3 đến 10 do sự thay đổi điện tích bề mặt của vật liệu $\alpha\text{-Al(OH)}_3$ phụ thuộc vào pH. Trong môi trường pH > 7,0 vật liệu $\alpha\text{-Al(OH)}_3$ mang điện tích âm, ngược lại, pH < 7,0, vật liệu $\alpha\text{-Al(OH)}_3$ mang điện tích dương. Tại pH 3 và 4, dung lượng hấp phụ của CTAB rất nhỏ do lực đẩy tĩnh điện giữa vật liệu $\alpha\text{-Al(OH)}_3$ mang điện tích dương mạnh và các cation CTA^+ .

Dung lượng hấp phụ của CTAB lên $\alpha\text{-Al(OH)}_3$ tăng khi tăng pH dung dịch từ 4-10 do giảm lực đẩy tĩnh điện trong khoảng pH từ 4-6, trong khi đó tại pH 6-7 bề mặt của $\alpha\text{-Al(OH)}_3$ trung hòa điện tích. Trong khoảng pH từ 8-10, khả năng hấp phụ của CTAB tăng cao do bề mặt của $\alpha\text{-Al(OH)}_3$ mang điện âm trong khi đặc tính điện tích của CTAB không phụ thuộc pH. Do đó, hấp phụ CTAB trên bề mặt vật liệu $\alpha\text{-Al(OH)}_3$ do lực hút tĩnh điện giữa cation CTAB^+ và bề mặt mang điện âm của $\alpha\text{-Al(OH)}_3$. Tại pH 11, dung lượng hấp phụ của CTAB thay đổi không đáng kể so với pH 10. Do vậy, pH 10 được lựa chọn là pH tối ưu cho quá trình hấp phụ của CTAB lên bề mặt vật liệu $\alpha\text{-Al(OH)}_3$.



Hình 3.10: Ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ của CTAB lên bề mặt vật liệu nano $\alpha\text{-Al(OH)}_3$

3.2.2. Ảnh hưởng của lực ion lên sự hấp phụ của chất hoạt động bề mặt trên vật liệu nano $\alpha\text{-Al(OH)}_3$

Lực ion là một yếu tố quan trọng đối với sự hấp phụ của chất hoạt động bề mặt trên bề mặt rắn. Ảnh hưởng của lực ion đối với sự hấp phụ CTAB trên bề mặt $\alpha\text{-Al(OH)}_3$ tích điện âm và sự hấp phụ SDS trên bề mặt $\alpha\text{-Al(OH)}_3$ tích điện dương

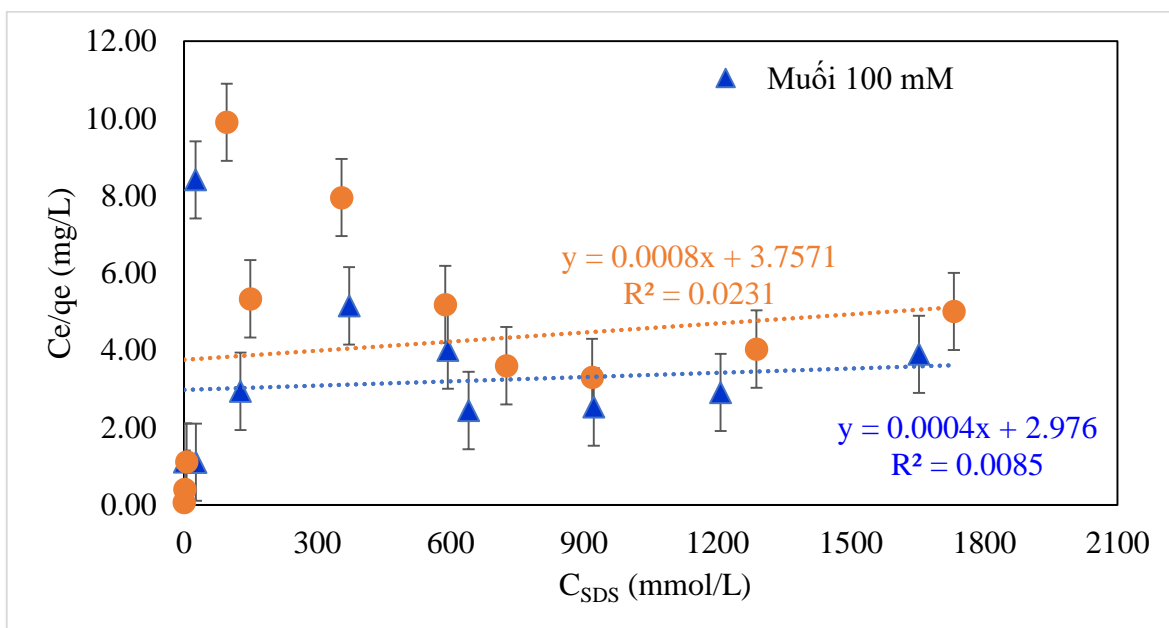
được đánh giá bằng thực nghiệm và mô hình hóa bằng mô hình hai bước hấp phụ, Langmuir và Freundlich.

3.2.2.1. Mô hình Langmuir và Freundlich

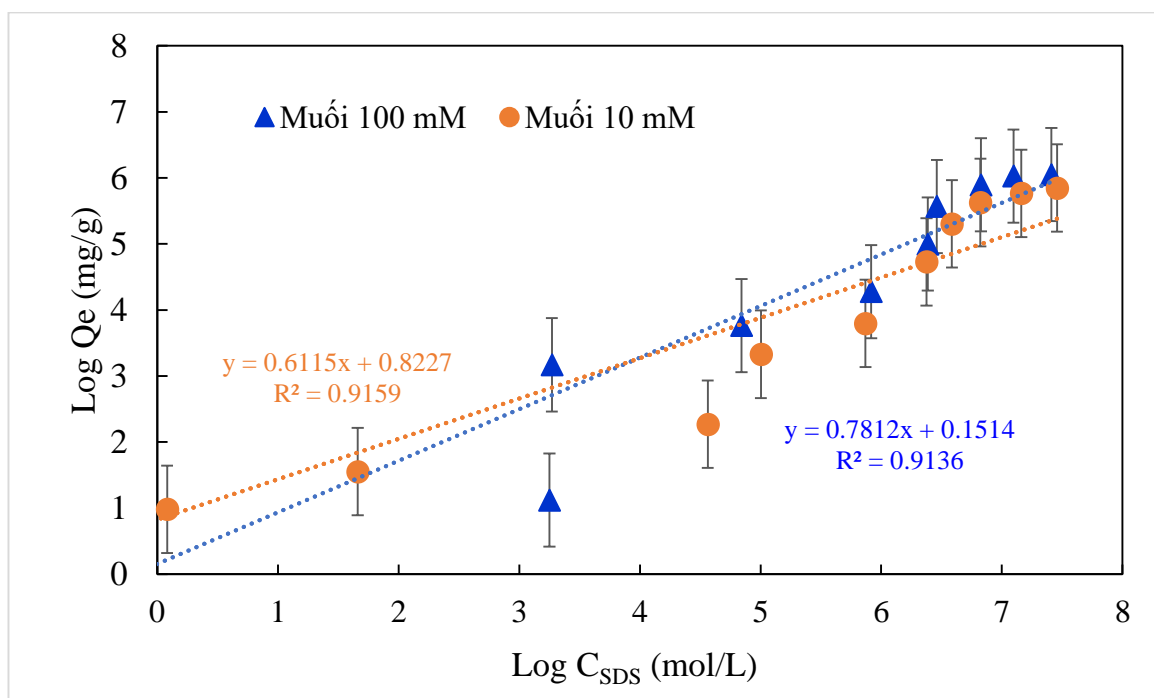
Nghiên cứu đã mô phỏng quá trình hấp phụ SDS lên bề mặt Al(OH)_3 bằng mô hình Freundlich và Langmuir được biểu diễn tại Hình 3.11 và Hình 3.12. Áp dụng hai mô hình này ta có các thông số như trình bày tại Bảng 3.2. Hệ số tương quan R^2 nhỏ cho thấy mô hình Langmuir để mô quá quá trình hấp phụ đẳng nhiệt của SDS lên bề mặt vật liệu $\alpha\text{-Al(OH)}_3$ là chưa phù hợp. Kết quả này cũng có thể được sử dụng để tính toán tương tự cho quá trình hấp phụ đẳng nhiệt của lindan và DDT lên vật liệu hấp phụ biến tính bề mặt trong các nghiên cứu tiếp theo của luận án. Giá trị $R^2 > 0,91$ thu được trên đồ thị Freundlich cho thấy phương trình có dạng tuyến tính và quá trình hấp phụ của SDS lên vật liệu $\alpha\text{-Al(OH)}_3$ không thể là đơn lớp. Giá trị K_F đặc trưng cho dung lượng hấp phụ thay đổi tương ứng. Theo đó, dung lượng hấp phụ của SDS trên vật liệu $\alpha\text{-Al(OH)}_3$ giảm khi tăng nồng độ muối NaCl từ 10 mM đến 100 mM. Kết quả này cho thấy không những lực tương tác tĩnh điện giữa SDS trên bề mặt $\alpha\text{-Al(OH)}_3$ mà còn có các lực tương tác không tĩnh điện khác có vai trò quan trọng quá trình hấp phụ.

Bảng 3.2: Các thông số và hệ số tương quan (R^2) từ các mô hình hấp phụ của SDS trên bề mặt của $\alpha\text{-Al(OH)}_3$ tại pH 4

| Mô hình | Thông số | | | |
|------------|--------------|------------|----------|--------|
| Langmuir | Nồng độ muối | q_{\max} | K_L | R^2 |
| | 10 mM | 1.250 | 0,000213 | 0,0231 |
| | 100 mM | 2.500 | 0,000134 | 0,0085 |
| Freundlich | Nồng độ muối | K_F | n_F | R^2 |
| | 10 mM | 6,6481 | 1,6353 | 0,9159 |
| | 100 mM | 1,4171 | 1,2800 | 0,9136 |



Hình 3.11: Mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir của SDS trên bề mặt của $\alpha\text{-Al(OH)}_3$ tại pH 4



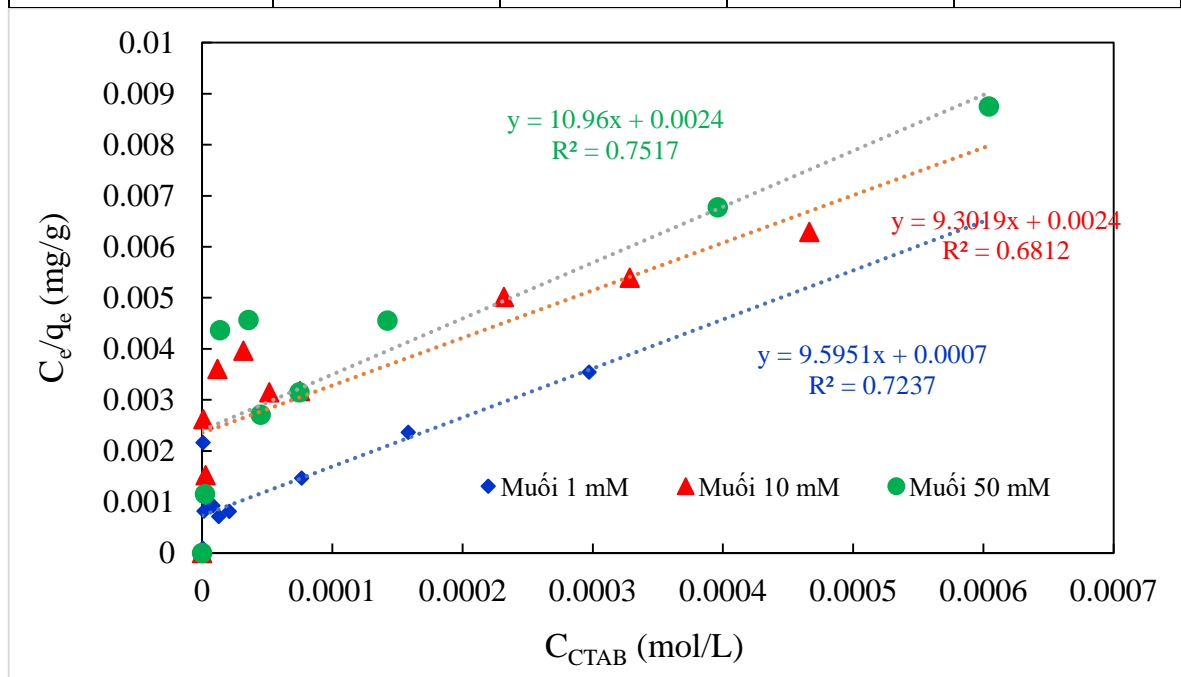
Hình 3.12: Mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Freundlich của SDS trên bề mặt của $\alpha\text{-Al(OH)}_3$ tại pH 4

Mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir và Freundlich của CTAB trên vật liệu $\alpha\text{-Al(OH)}_3$ được thể hiện tại Hình 3.13, Hình 3.14 và Bảng 3.3. Từ giá trị hệ số tương

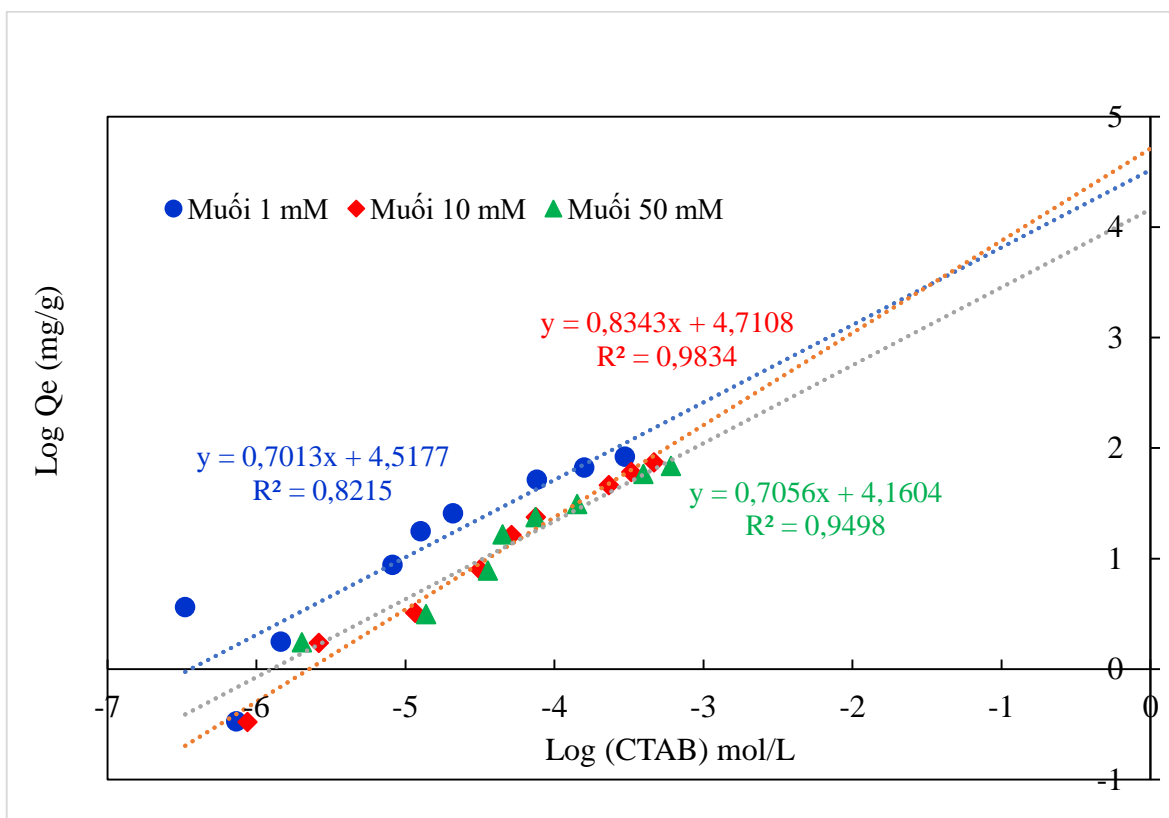
quan R^2 cho thấy các phương trình thu được trên đồ thị Langmuir và Freundlich là không phù hợp. Do vậy, việc áp dụng mô hình Langmuir và Freundlich để mô quá trình hấp phụ đẳng nhiệt của CTAB trên bề mặt vật liệu $\alpha\text{-Al(OH)}_3$ mang điện tích âm là chưa phù hợp.

Bảng 3.3: Các thông số và hệ số tương quan (R^2) từ các mô hình hấp phụ của CTAB trên bề mặt của $\alpha\text{-Al(OH)}_3$ tại pH 10

| Mô hình | Thông số | | | |
|------------|--------------|------------|----------|--------|
| Langmuir | Nồng độ muối | q_{\max} | K_L | R^2 |
| | 1 mM | 0,1042 | 13707,29 | 0,7237 |
| | 10 mM | 0,1075 | 3875,79 | 0,6812 |
| | 50 mM | 0,0912 | 4,56667 | 0,7517 |
| Freundlich | Nồng độ muối | K_F | n_F | R^2 |
| | 1 mM | 32938,2 | 1,4256 | 0,8215 |
| | 10 mM | 51380,7 | 1,1986 | 0,9834 |
| | 50 mM | 14467,7 | 1,1418 | 0,9498 |



Hình 3.13: Mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir của CTAB trên bề mặt của $\alpha\text{-Al(OH)}_3$ điện tích âm tại pH 10



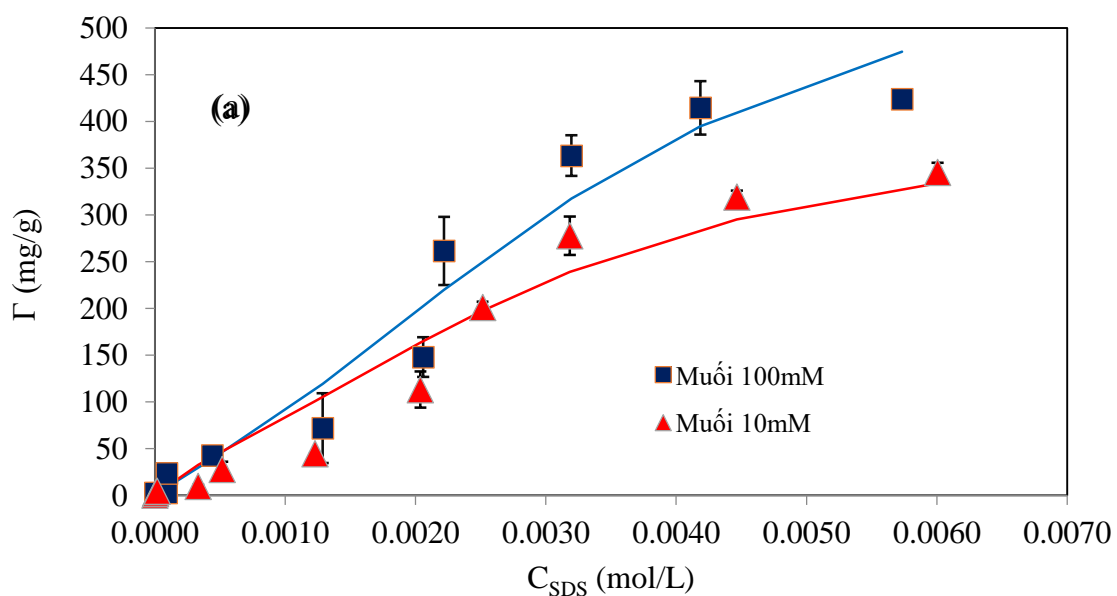
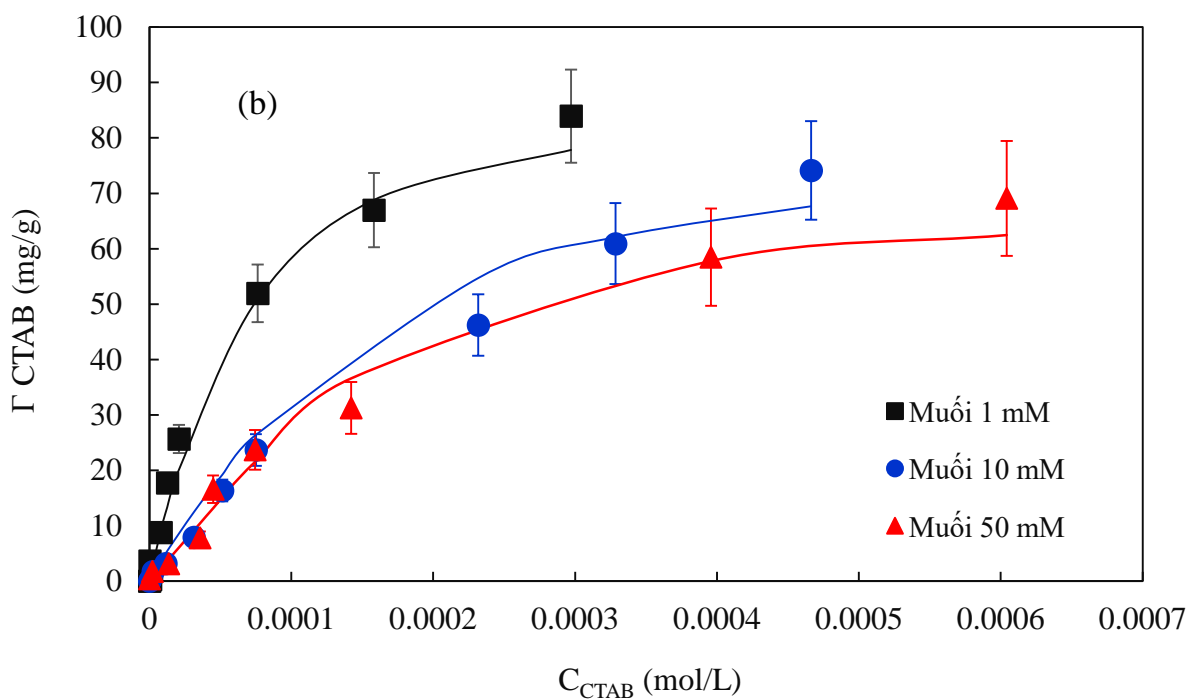
Hình 3.14: Mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Freundlich của CTAB trên bề mặt của $\alpha\text{-Al(OH)}_3$ điện tích âm tại pH 10

3.2.2.2. Mô hình 2 bước hấp phụ

Kết quả thực nghiệm và lý thuyết giá trị hấp phụ vật liệu biến tính trên bề mặt $\alpha\text{-Al(OH)}_3$ được tính toán bằng mô hình 2 bước hấp phụ và thể hiện tại Hình 3.15. Các thông số mô tả các đường đẳng nhiệt hấp phụ của chất hoạt động bề mặt được biểu diễn tại Bảng 3.4 và Bảng 3.5.

Bảng 3.4: Các thông số mô tả các đường đẳng nhiệt hấp phụ của chất hoạt động bề mặt anion SDS trên bề mặt $\alpha\text{-Al(OH)}_3$ mang điện dương ở các nồng độ muối nền khác nhau

| C_{NaCl} (mM) | Γ_{SDS} (mg/g) | $k_{1,\text{SDS}}$ (g/mg) | $k_{2,\text{SDS}}$ (g/mg) ⁿ⁻¹ | n_{SDS} |
|------------------------|------------------------------|---------------------------|--|------------------|
| 10 | 400 | 0,0015 | 1,163 | 2,9 |
| 100 | 625 | 0,0031 | 2,277 | 2,7 |



Hình 3.15: Đường đẳng nhiệt hấp phụ của chất hoạt động bề mặt anion SDS trên bề mặt $\alpha\text{-Al(OH)}_3$ mang điện dương tại pH 4 (hình a) và cation CTAB trên bề mặt $\alpha\text{-Al(OH)}_3$ mang điện âm tại pH 10 (hình b) tại các nồng độ muối nền khác nhau

Bảng 3.5: Các thông số mô tả các đường đẳng nhiệt hấp phụ của chất hoạt động bề mặt cation CTAB trên bề mặt α - $(\text{AlOH})_3$ mang điện âm ở các nồng độ muối nền khác nhau

| C_{KCl} (mM) | Γ_{CTAB} (mg/g) | $k_{1,\text{CTAB}}$ (g/mg) | $k_{2,\text{CTAB}}$ (g/mg) ⁿ⁻¹ | n_{CTAB} |
|-----------------------|-------------------------------|----------------------------|---|-------------------|
| 1 | 85 | 40.000 | 900.000 | 2,45 |
| 10 | 78 | 15.000 | 200.000 | 2,4 |
| 50 | 69 | 10.000 | 120.000 | 2,3 |

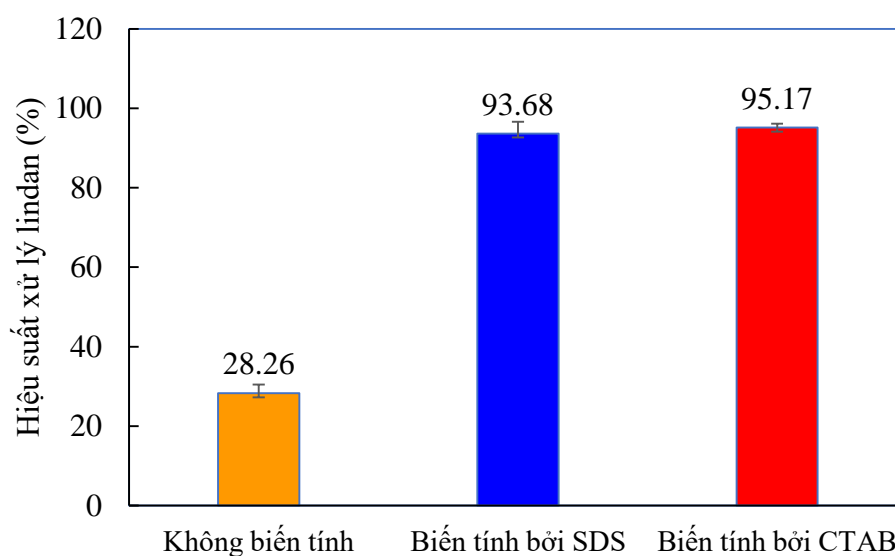
Đối với các thông số của đường đẳng nhiệt hấp phụ của chất hoạt động bề mặt SDS có thể thấy rằng dung lượng hấp phụ tăng khi tăng nồng độ của muối NaCl. Điều này cho thấy tương tác chính giữa các phân tử hấp phụ chất HDBM do lực tương tác không tĩnh điện. Các giá trị của $k_{1,\text{SDS}}$ và $k_{2,\text{SDS}}$ tăng khi tăng cường độ ion do các anion SDS trao đổi với các anion Cl^- mang điện tích âm. Hình 3.15 (a) cho thấy sự hấp phụ cũng tăng khi tăng nồng độ muối trong khi quan sát thấy điểm giao nhau chung (CIP) biểu thị sự trung hòa điện tích. Các giá trị của n_{SDS} lần lượt là 2,9 và 2,7 tương ứng với lực ion là 10 và 50 mM. Mặc dù các n_{SDS} này thấp hơn nhiều so với số thực nghiệm bằng phương pháp quang phổ [82, 89], nhưng mô hình hai bước có thể áp dụng để dự đoán ảnh hưởng của lực ion trên các đường đẳng nhiệt. Sự hấp phụ của các phân tử chất HDBM SDS trên bề mặt dương của α - $\text{Al}(\text{OH})_3$ phù hợp với mô hình hai bước và việc tăng lực ion làm giảm lực tĩnh điện giữa DS^- mang điện âm và α - $\text{Al}(\text{OH})_3$ mang điện dương chứng tỏ lực tương tác tĩnh điện không đóng vai trò là lực tương tác chính.

Kết quả này khác biệt với sự hấp phụ CTAB trên bề mặt α - $\text{Al}(\text{OH})_3$: Dung lượng hấp phụ giảm khi tăng nồng độ muối NaCl, đồng thời các giá trị của $k_{1,\text{CTAB}}$ và $k_{2,\text{CTAB}}$ giảm khi tăng cường độ ion do lực hút tĩnh điện giữa các cation CTA^+ và các ion Cl^- mang điện tích âm. Kết quả này trái ngược với sự hấp phụ CTAB trên nanosilica trong đó $k_{2,\text{CTAB}}$ cao gấp 9 lần khi cường độ ion tăng [22]. Tương tác kỵ nước là yếu tố góp phần hình thành các mixen. Hình 3.15 (b) cho thấy sự hấp phụ cũng giảm khi tăng nồng độ muối trong khi quan sát thấy điểm giao nhau chung (CIP)

biểu thị sự trung hòa điện tích. Các giá trị của n_{CTAB} lần lượt là 2,45, 2,4 và 2,3 tương ứng với cường độ ion là 1, 10 và 50 mM. Mặc dù các n_{CTAB} này thấp hơn nhiều so với số thực nghiệm bằng phương pháp quang phổ [82, 89], nhưng mô hình hai bước có thể áp dụng để dự đoán ảnh hưởng của lực ion trên các đường đẳng nhiệt. Sự hấp phụ của các phân tử cation CTA^+ trên các bề mặt âm của $\alpha-Al(OH)_3$ phù hợp bởi mô hình hai bước và việc tăng lực ion giảm lực tương tác tĩnh điện, chứng tỏ lực hút tĩnh điện giữa CTA^+ mang điện dương và $\alpha-Al(OH)_3$ mang điện âm là lực tương tác chính.

3.3. So sánh khả năng hấp phụ lindan bằng nano nhôm hydroxit không biến tính và có biến tính bởi chất hoạt động bề mặt SDS và CTAB

Vật liệu nano $\alpha-Al(OH)_3$ đã biến tính bề mặt bởi SDS với nồng độ ban đầu của SDS là 0,01M là lớn hơn nồng độ mixen tới hạn (CMC) tại pH <PZC của vật liệu nên có thể tạo được nhiều phân tử SDS [64], và lớp mixen kép admicelle tạo thành trên bề mặt vật liệu [65]. Kết quả là nano $\alpha-Al(OH)_3$ đã biến tính bề mặt bằng SDS (gọi là vật liệu SMAH) đã được chế tạo thành công (*xem sắc ký đồ của lindan tại phần Phụ lục 1*).



Hình 3.16: Khả năng xử lý lindan bằng vật liệu nano-nhôm hydroxit (NAH) không biến tính và có biến tính bởi SDS và CTAB tại pH 6

Hình 3.16 cho thấy hiệu suất xử lý lindan khi hấp phụ bởi vật liệu nhôm hydroxit không biến tính và có biến tính bởi SDS (vật liệu SMAH) và CTAB (vật liệu CMAH) với cùng nồng độ ban đầu của lindan (C_0) = 200 μ g/L và các điều kiện thí nghiệm khác là cố định. Hình 3.16 cũng chỉ ra rằng hiệu suất xử lý lindan tăng đáng kể khi không biến tính vật liệu α -Al(OH)₃ (hiệu suất chỉ đạt 28,26%) khi biến tính thu được vật liệu SMAH (hiệu suất đạt 93,68%) và CMAH (hiệu suất đạt 95,17%). Như vậy, có thể khẳng định khả năng xử lý lindan bằng hấp phụ sử dụng vật liệu có biến tính SMAH và CMAH cao hơn nhiều so với vật liệu không biến tính α -Al(OH)₃.

3.4. Nghiên cứu tối ưu các điều kiện xử lý lindan bằng hấp phụ trên vật liệu α -Al(OH)₃ biến tính với SDS và CTAB

3.4.1. Khảo sát ảnh hưởng của pH lên khả năng xử lý lindan bằng hấp phụ trên vật liệu α -Al(OH)₃ khi biến tính bằng SDS (SMAH) và CTAB (CMAH)

Môi trường pH có ảnh hưởng lớn đến điện tích bề mặt vật liệu α -Al(OH)₃ và khả năng giải hấp SDS/CTAB ra khỏi bề mặt vật liệu hấp phụ. Bởi vậy, việc khảo sát ảnh hưởng của pH là đặc biệt quan trọng.

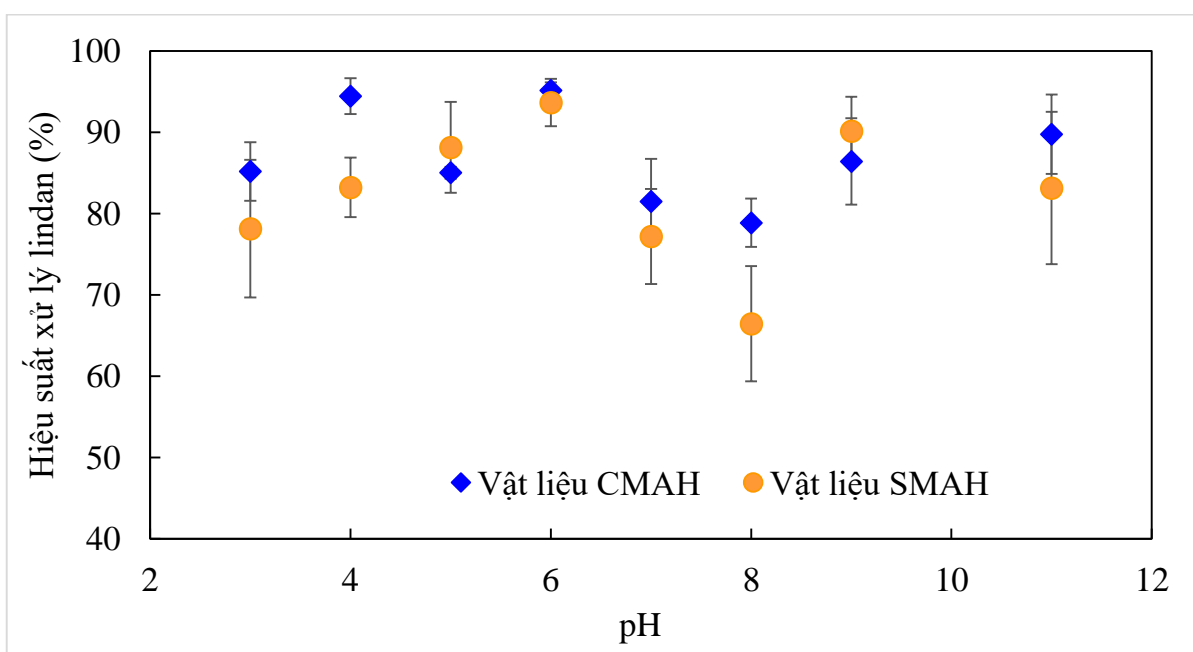
Dung dịch mẫu có các pH khác nhau được chỉnh bằng cách thêm từ từ dung dịch NaOH 0,1M và HCl 0,1M sao cho pH trong khoảng từ 3 đến 11.

Kết quả khảo sát khả năng xử lý lindan bằng hấp phụ trên vật liệu α -Al(OH)₃ khi được biến tính bởi SDS/CTAB (vật liệu SMAH và CMAH) ở pH khác nhau được chỉ ra ở Bảng 3.6 và Hình 3.17.

Bảng 3.6: Hiệu suất xử lý lindan bằng vật liệu α -Al(OH)₃ khi biến tính bởi SDS hoặc CTAB ở các pH khác nhau

| pH | SMAH | | CMAH | |
|----|---------------|-------------|---------------|-------------|
| | Hiệu suất (%) | SD | Hiệu suất (%) | SD |
| 3 | 78,17 | 8,47 | 85,21 | 3,60 |
| 4 | 83,24 | 3,65 | 94,46 | 2,21 |
| 5 | 88,16 | 5,60 | 85,04 | 0,71 |
| 6 | 93,68 | 2,93 | 95,17 | 0,98 |
| 7 | 77,21 | 5,85 | 81,52 | 5,20 |

| pH | SMAH | | CMAH | |
|----|---------------|------|---------------|------|
| | Hiệu suất (%) | SD | Hiệu suất (%) | SD |
| 8 | 66,47 | 7,09 | 78,89 | 2,98 |
| 9 | 90,18 | 4,20 | 86,43 | 5,33 |
| 11 | 83,16 | 9,37 | 89,78 | 4,89 |



Hình 3.17: Ảnh hưởng của pH tới khả năng xử lý lindan bằng vật liệu SMAH và CMAH

Kết quả tại Bảng 3.6 và Hình 3.17 cho thấy đối với vật liệu $\alpha\text{-Al(OH)}_3$ khi được biến tính bằng SDS hoặc CTAB, pH tối ưu để hấp phụ xử lý lindan bằng 2 vật liệu biến tính với chất HDBM là pH = 6 với hiệu suất lần lượt đạt 93,68% và 95,17% khi sử dụng các vật liệu biến tính SMAH và CMAH.

Tại pH trong khoảng từ 7 đến 8 là điểm không mang điện của Al(OH)_3 , SDS bị giải hấp một phần đã được công bố và được trích dẫn tài liệu [57, 58], tại các pH này tương tác không tĩnh điện của lớp mixen và lindan bị cạnh tranh bởi tương tác không tĩnh điện yếu của lindan và bề mặt Al(OH)_3 tại pH 8 nên hiệu suất xử lý lindan là thấp nhất. Tại pH 6, lớp mixen kép của SDS trên bề mặt vật liệu được tăng cường trong khi quá trình giải hấp SDS không đáng kể. Tại pH 3 hiệu suất xử lý

lindan giảm do một phần tại pH thấp với độ axit cao vật liệu $\text{Al}(\text{OH})_3$ bị hòa tan và làm giảm khả năng hấp phụ.

Kết quả này cũng tương tự với hiệu suất xử lý của lindan bằng vật liệu CMAH tại các pH khác nhau. Hình 3.17 cho thấy rằng hiệu suất xử lý lindan lớn nhất trong khoảng pH từ 4 đến 6 khi sử dụng vật liệu hấp phụ là CMAH. Tại pH 5, hiệu suất có xu hướng giảm nhẹ, điều này chứng tỏ có các tương tác khác ngoài tương tác tĩnh điện tác động lớn tới quá trình hấp phụ, nhưng độ lệch chuẩn thấp chứng tỏ thí nghiệm có tính lặp lại cao. Hiệu suất giảm nhẹ do tương tác giữa lindan và các mixen CTAB làm giảm khả năng hấp phụ của lindan lên bề mặt vật liệu CMAH. Tại $\text{pH} < 4$, quá trình giải hấp CTAB có thể diễn ra và hiệu suất xử lý lindan thấp hơn. Tại pH 4, lindan có thể tương tác với bề mặt CMAH bằng tương tác kỵ nước. Tại pH 6, các phân tử CTAB được thúc đẩy sao cho tương tác không tĩnh điện giữa lớp kép của mạch cacbon của CTAB và vòng lindan kỵ nước. Hiệu suất xử lý cao nhất đạt được ở pH 6 là 95,17%.

Môi trường pH 6 được chọn là pH tối ưu để xử lý lindan bằng vật liệu CMAH và SMAH.

3.4.2. Khảo sát ảnh hưởng của thời gian hấp phụ trên vật liệu hấp phụ SMAH và CMAH

Thời gian ảnh hưởng tới quá trình cân bằng hấp phụ do đó khảo sát thời gian hấp phụ là cần thiết.

Tiến hành khảo sát thời gian hấp phụ lindan trên vật liệu SMAH và CMAH từ 0 đến 180 phút. Các điều kiện hấp phụ khác giữ cố định:

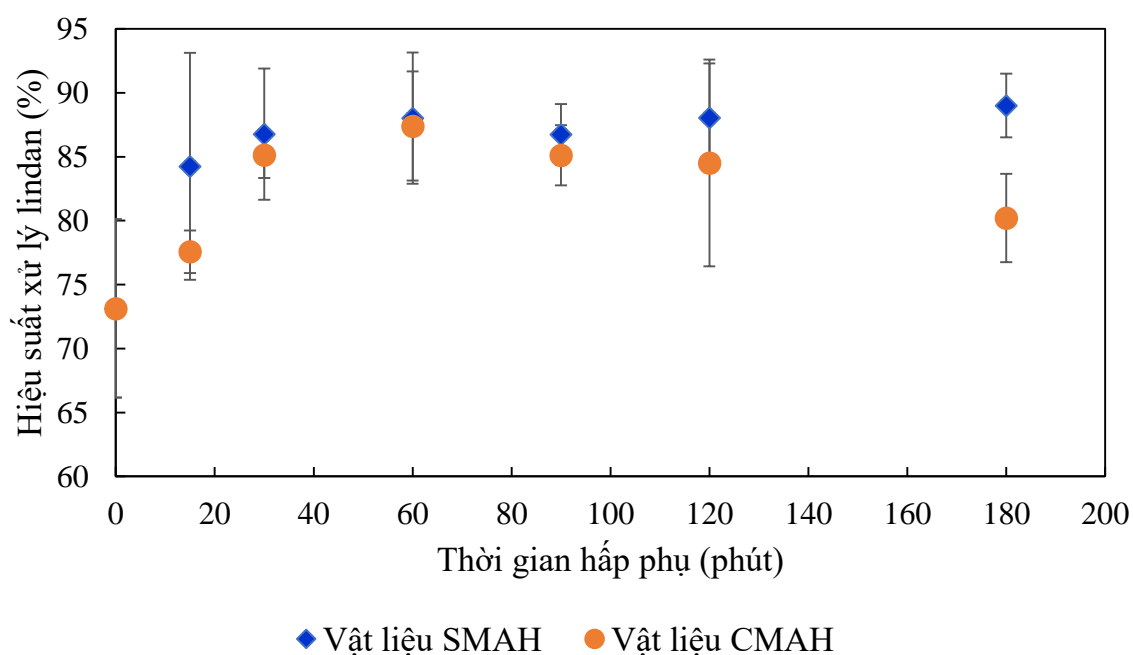
- Hấp phụ bằng chất vật liệu biến tính SMAH: pH = 6, lượng vật liệu hấp phụ 25 mg/mL, nồng độ muối nền NaCl 10 mM.

- Hấp phụ bằng vật liệu biến tính CMAH: pH = 6, lượng vật liệu hấp phụ 20 mg/ml, nồng độ muối nền NaCl 1mM.

Kết quả khảo sát được thể hiện tại Bảng 3.7 và Hình 3.18.

Bảng 3.7: Hiệu suất xử lý lindan khi thay đổi thời gian hấp phụ trên vật liệu SMAH và CMAH

| Thời gian (phút) | SMAH | | CMAH | |
|------------------|---------------|-------------|---------------|-------------|
| | Hiệu suất (%) | SD | Hiệu suất (%) | SD |
| 0 | 73,14 | 6,98 | 73,14 | 6,98 |
| 15 | 84,25 | 8,88 | 77,57 | 1,67 |
| 30 | 86,77 | 5,13 | 85,16 | 1,82 |
| 60 | 88,03 | 5,13 | 87,41 | 4,28 |
| 90 | 86,74 | 2,37 | 85,13 | 2,35 |
| 120 | 88,05 | 4,25 | 84,52 | 8,10 |
| 180 | 89,01 | 2,48 | 80,21 | 3,45 |



Hình 3.18: Ảnh hưởng của thời gian hấp phụ tới khả năng xử lý lindan bằng vật liệu $\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$ khi biến tính bởi SDS hoặc CTAB

Kết quả tại Bảng 3.7 và Hình 3.18 cho thấy hiệu suất xử lý lindan tăng khi tăng thời gian hấp phụ từ 0 đến 60 phút, mặc dù độ lệch chuẩn có sự biến động lớn dù đã tiến hành thí nghiệm lặp lại nhiều lần. Các kết quả thể hiện hiệu suất xử lý của lindan tuân theo quy luật và có thể giải thích được ảnh hưởng của thời gian hấp phụ.

Kết quả này được lý giải bởi quá trình hấp phụ đạt cân bằng trong khoảng thời gian 60 phút. Sau 60 phút, hiệu suất xử lý thay đổi không đáng kể khi hấp phụ lindan bằng vật liệu SMAH, tuy nhiên, hiệu suất có chiều hướng giảm khi hấp phụ lindan bởi vật liệu CMAH. Từ các nghiên cứu trước cho thấy, pH tối ưu để CTAB hấp phụ lên bề mặt nano $\alpha\text{-Al(OH)}_3$ là 10, trong thí nghiệm về ảnh hưởng của thời gian hấp phụ được tiến hành tại pH = 6, do vậy, tại pH 6 có thể xảy ra quá trình giải hấp một phần CTAB ra khỏi bề mặt vật liệu nano $\alpha\text{-Al(OH)}_3$ khi tăng thời gian hấp phụ lindan. Do đó, thời gian hấp phụ tối ưu là 60 phút để xử lý lindan bằng vật liệu SMAH và CMAH. Thời gian hấp phụ trong nghiên cứu này ngắn hơn đáng kể khi xử lý lindan bằng vật liệu hấp phụ fungal với thời gian cân bằng lên đến 210 phút [88].

Kết quả tại Hình 3.18 cũng cho thấy, tại thời gian $t = 0$ phút, hiệu suất xử lý của lindan khi không có vật liệu SMAH và CMAH là 73,14%. Điều này chứng tỏ quá trình ban đầu khi cho chất bị hấp phụ vào vật liệu đã có tương tác nhưng do điều kiện thí nghiệm khó có thể xác định chính xác thời gian $t = 0$, thời gian này được coi là bắt đầu tương tác. Kết quả nghiên cứu này cũng phù hợp với các nghiên cứu tương tự xử lý kim loại nặng bằng vật liệu hấp phụ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ được biến tính bởi chất HDBM SDS [59]. Độ lệch chuẩn trong các thí nghiệm biến động mạnh là do thí nghiệm được thực hiện lặp lại 3 lần và mỗi lần có thể có sai số do quá trình động học hấp phụ theo thời gian khó lặp lại đối với hấp phụ với sự có mặt của mixen.

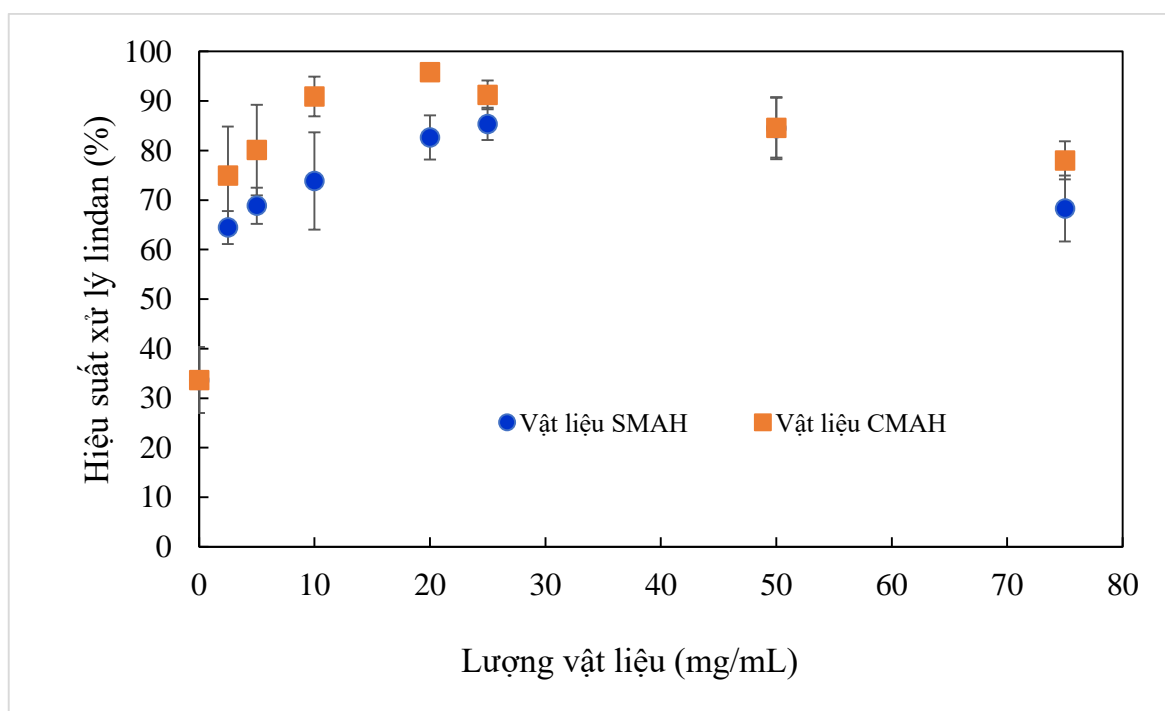
3.4.3. Khảo sát ảnh hưởng của lượng vật liệu hấp phụ SMAH và CMAH

Lượng vật liệu có ảnh hưởng lớn tới khả năng hấp phụ do ảnh hưởng trực tiếp tới số lượng vị trí tương tác với chất bị hấp phụ và tổng điện tích bề mặt hấp phụ.

Nghiên cứu khả năng hấp phụ xử lý lindan khi thay đổi lượng vật liệu SMAH và CMAH với lượng chất hấp phụ lần lượt là 0; 2,5; 5; 10; 25; 50; 75 mg/mL trong điều kiện pH = 6, nồng độ muối NaCl 10 mM đối với vật liệu SMAH và 1 mM đối với vật liệu CMAH. Kết quả khảo sát ảnh hưởng của lượng vật liệu hấp phụ được thể hiện tại Bảng 3.8 và Hình 3.19.

Bảng 3.8: Hiệu suất xử lý lindan khi thay đổi lượng vật liệu hấp phụ α - $Al(OH)_3$

| Lượng vật liệu (mg/mL) | SMAH | | CMAH | |
|---------------------------|---------------|------|---------------|-------------|
| | Hiệu suất (%) | SD | Hiệu suất (%) | SD |
| 0 | 33,67 | 6,65 | 33,67 | 6,65 |
| 2,5 | 64,45 | 3,33 | 74,92 | 9,94 |
| 5 | 68,85 | 3,65 | 80,09 | 9,11 |
| 10 | 73,83 | 9,82 | 90,92 | 4,02 |
| 20 | 82,65 | 4,45 | 95,82 | 1,60 |
| 25 | 85,37 | 3,25 | 91,22 | 2,92 |
| 50 | 84,52 | 6,25 | 84,60 | 6,02 |
| 75 | 68,30 | 6,64 | 78,0 | 3,83 |



Hình 3.19: Ảnh hưởng của lượng vật liệu SMAH và CMAH tới hiệu suất xử lý lindan

Kết quả thực nghiệm tại Bảng 3.8 và Hình 3.19 cho thấy hiệu suất xử lý lindan tăng khi lượng vật liệu biến tính tăng do tổng diện tích bề mặt tăng. Khi tăng lượng

vật liệu đến 25 mg/mL sử dụng vật liệu biến tính SMAH và 20 mg/mL khi sử dụng vật liệu CMAH thì hiệu suất xử lý lindan đạt cao nhất. Tiếp tục tăng lượng vật liệu thì hiệu suất xử lý có xu hướng giảm do sự keo tụ nhanh của các hạt vật liệu nano trong điều kiện có mặt các chất bị hấp phụ [67]. Vì vậy, 25 mg/mL và 20 mg/mL lần lượt là lượng vật liệu tối ưu để hấp phụ lindan khi sử dụng vật liệu SMAH và CMAH, với hiệu suất tối ưu tương ứng là 85,37% và 95,82%.

Một lưu ý từ kết quả trên cho thấy, tại điểm lượng vật liệu bằng 0 mg/L, tức là khi không thêm vật liệu thì hiệu suất xử lý của lindan bằng 33,67 %. Nguyên nhân trong quá trình điều chỉnh pH cần thời gian ảnh hưởng tới quá trình cân bằng hấp phụ.

3.4.4. Khảo sát ảnh hưởng của lực ion đến hiệu quả xử lý lindan bằng hấp phụ trên vật liệu SMAH và CMAH

Lực ion thể hiện bằng thay đổi nồng độ muối nên có ảnh hưởng lớn tới khả năng giải hấp SDS/CTAB ra khỏi bề mặt $\alpha\text{-Al(OH)}_3$. Do đó, khảo sát nồng độ muối nên rất quan trọng.

Hiệu suất xử lý lindan bằng SMAH và CMAH được tiến hành tại các nồng độ NaCl khác nhau từ 0 đến 100 mM. Ảnh hưởng của nồng độ muối được thể hiện tại Bảng 3.9 và Hình 3.20.

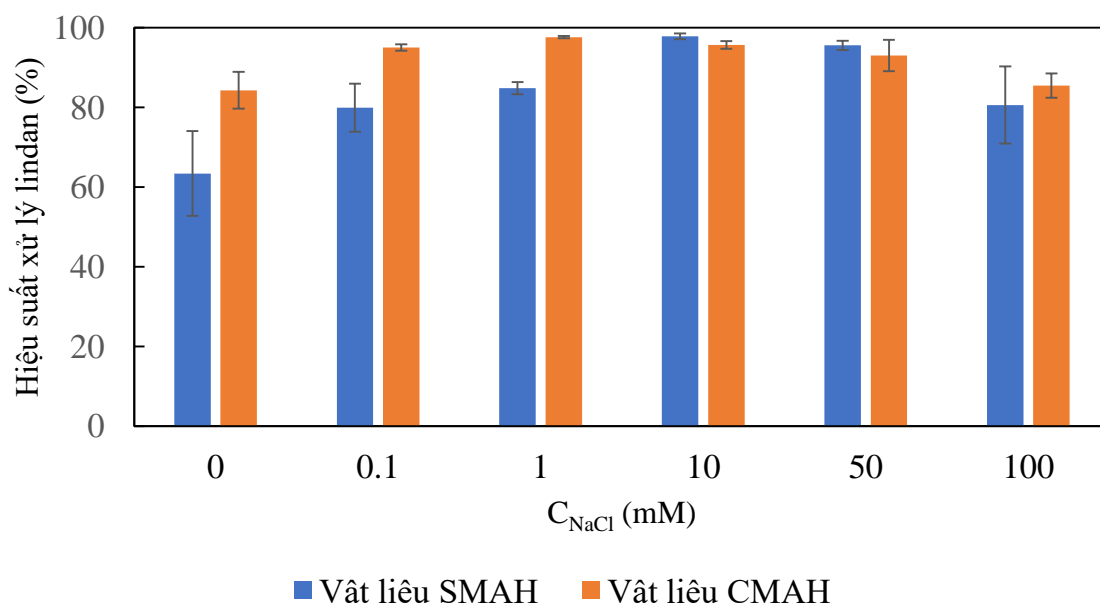
Kết quả tại Bảng 3.9 và Hình 3.20 cho thấy hiệu suất xử lý lindan đạt tối ưu ở nồng độ muối 10 mM với hiệu suất đạt 97,88% khi sử dụng vật liệu SMAH. Việc xử lý lindan tăng lên đáng kể khi tăng lực ion từ 0 đến 10 mM. Điều này cho thấy có tương tác kỵ nước giữa các phân tử lindan không phân cực và đuôi alkyl của SDS. Tuy nhiên, hiệu suất xử lý lindan đã giảm khi tăng lực ion từ 10 đến 100 mM do sự giải hấp SDS trên bề mặt $\alpha\text{-Al(OH)}_3$ [58].

Tương tự, hiệu suất xử lý lindan đạt tối ưu ở nồng độ muối 1 mM với hiệu suất đạt 97,66% khi sử dụng vật liệu CMAH. Việc xử lý lindan tăng lên khi tăng cường độ ion từ 0 lên 1 mM, sau đó quan sát thấy mức giảm từ 10 xuống 100 mM. Tương tác kỵ nước giữa các phân tử lindan không phân cực và đuôi alkyl của mixen kép CTAB được tăng lên khi lực ion tăng. Mặt khác, ở hàm lượng muối cao, quá

trình giải hấp CTAB khỏi bề mặt chất hấp phụ cũng được tăng cường [22]. Ảnh hưởng của cường độ ion được nghiên cứu chi tiết hơn khi khảo sát xây dựng đường hấp phụ đẳng nhiệt.

Bảng 3.9: Ảnh hưởng của nồng độ muối nền tới khả năng xử lý lindan

| $C_{\text{muối}}$ (mM) | SMAH | | CMAH | |
|------------------------|---------------|-------|---------------|------|
| | Hiệu suất (%) | SD | Hiệu suất (%) | SD |
| 0 | 63,44 | 10,62 | 84,32 | 4,59 |
| 0,1 | 79,94 | 6,05 | 95,02 | 0,80 |
| 1 | 84,84 | 1,52 | 97,66 | 0,28 |
| 10 | 97,88 | 0,74 | 95,70 | 0,97 |
| 50 | 95,58 | 1,16 | 93,02 | 3,93 |
| 100 | 80,61 | 9,67 | 85,48 | 3,07 |



Hình 3.20: Ảnh hưởng của nồng độ muối nền đến hiệu suất xử lý lindan bằng vật liệu $\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$ khi biến tính bởi SDS hoặc CTAB

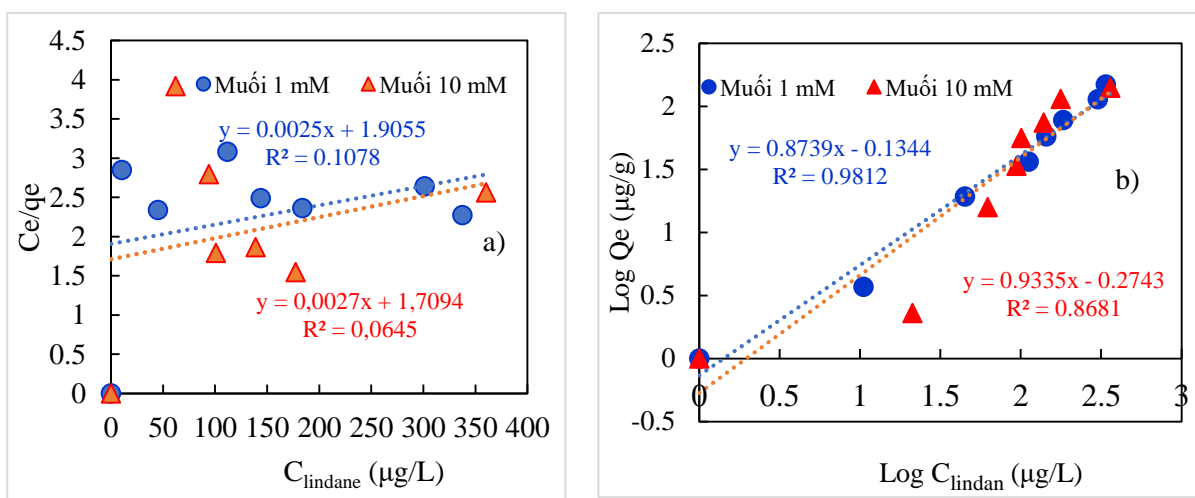
3.4.5. Đường đẳng nhiệt hấp phụ của lindan trên vật liệu SMAH và CMAH

Để làm rõ hơn ảnh hưởng của lực ion lên khả năng hấp phụ lindan trên vật liệu SMAH và CMAH, nghiên cứu tiến hành xây dựng đường hấp phụ đẳng nhiệt trên

các nền muối có nồng độ khác nhau bằng cách thay đổi nồng độ đầu của lindan. Sau đó tiến hành hấp phụ lindan trên vật liệu SMAH và CMAH. Sử dụng mô hình Langmuir, Freundlich, hai bước hấp phụ đẳng nhiệt để mô tả quá trình hấp phụ [65].

3.4.5.1. Mô hình hấp phụ Langmuir, Freundlich

Đường hấp phụ đẳng nhiệt của lindan trên vật liệu SMAH và CMAH theo mô hình hấp phụ Langmuir, Freundlich và các thông số của hai mô hình này được thể hiện tại các Hình 3.21, Hình 3.22, Bảng 3.10, và Bảng 3.11. Từ các hệ số tương quan R^2 có thể thấy hấp phụ của lindan hấp phụ trên vật liệu CMAH và SMAH không phải hấp phụ đơn lớp.

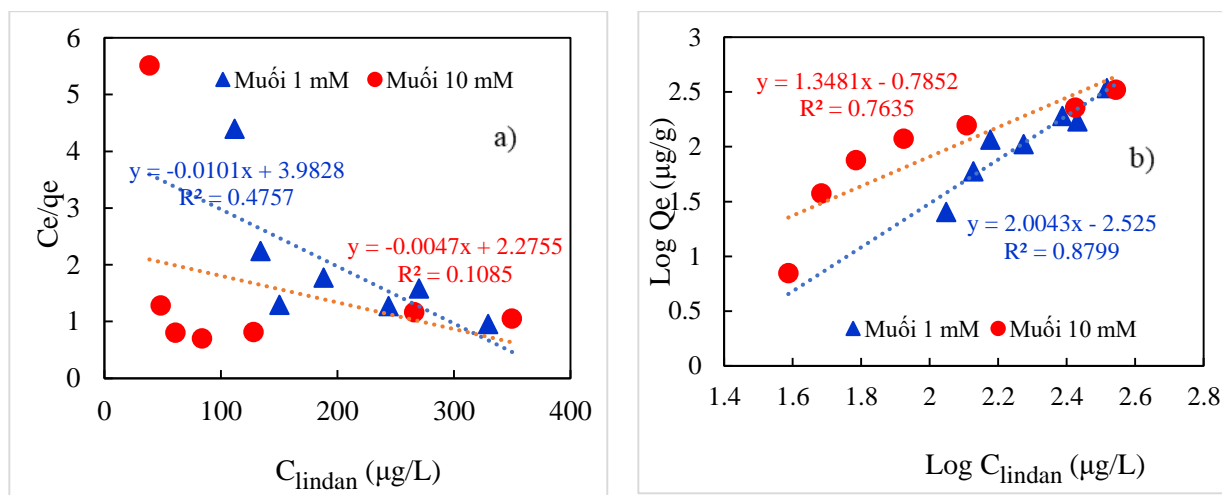


Hình 3.21: Đường hấp phụ đẳng nhiệt của lindan trên vật liệu CAMH theo mô hình Langmuir (a) và mô hình Freundlich (b)

Bảng 3.10: Các thông số và hệ số tương quan (R^2) từ các mô hình hấp phụ của lindan lên bề mặt của vật liệu CMAH

| Mô hình | Thông số | | | |
|----------|--------------|-----------|--------|--------|
| | Nồng độ muối | q_{max} | K_L | R^2 |
| Langmuir | 1 mM | 400 | 0,0013 | 0,1078 |
| | 10 Mm | 370 | 0,0016 | 0,0645 |

| Freundlich | Nồng độ muối | K_F | n_F | R^2 |
|------------|--------------|--------|--------|--------|
| | 1 mM | 0,7338 | 1,1443 | 0,9812 |
| | 10 Mm | 0,5317 | 1,0712 | 0,8681 |



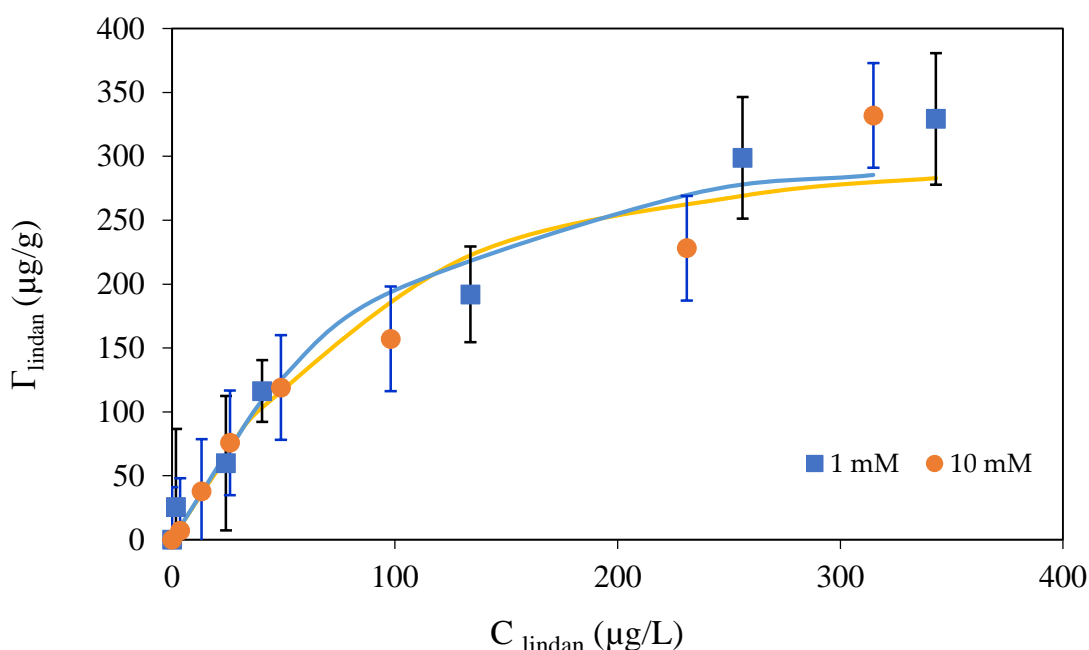
Hình 3.22: Đường hấp đẳng nhiệt của lindan trên vật liệu SAMH theo mô hình Langmuir (a) và mô hình Freundlich (b)

Bảng 3.11: Các thông số và hệ số tương quan (R^2) từ các mô hình hấp phụ của lindan lên bề mặt của vật liệu SMAH

| Mô hình | Thông số | | | |
|------------|--------------|--------------|------------|--------|
| | Langmuir | Nồng độ muối | q_{\max} | K_L |
| 1 mM | | 99 | 0,0025 | 0,4757 |
| 10 Mm | | 213 | 0,0021 | 0,1085 |
| Freundlich | Nồng độ muối | K_F | n_F | R^2 |
| | 1 mM | 0,0030 | 0,4989 | 0,8799 |
| | 10 Mm | 0,1640 | 0,7418 | 0,7635 |

3.4.5.2. Mô hình hấp phụ đẳng nhiệt 2 bước

Các kết quả thu được về đường hấp phụ đẳng nhiệt của lindan trên vật liệu SMAH và CMAH tại các nồng độ muối nên khác nhau được thể hiện ở Hình 3.23 và Hình 3.24.

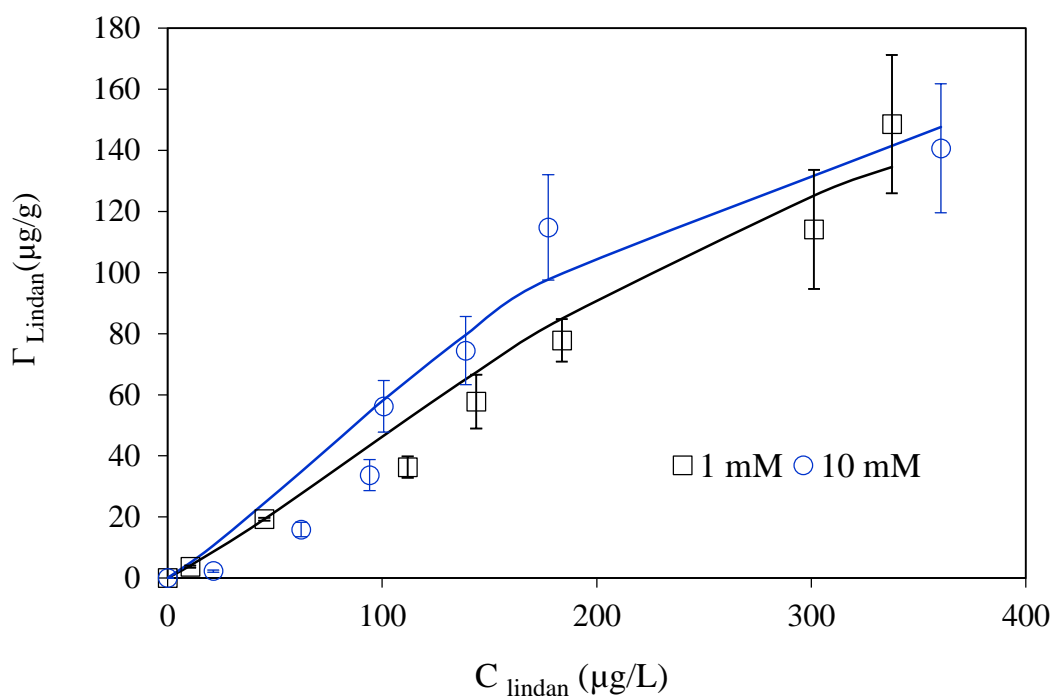


Hình 3.23: Hấp phụ của lindan trên vật liệu SMAH tại các nồng độ muối nền khác nhau. Các điểm biểu diễn kết quả thực nghiệm trong khi các đường được mô tả bằng mô hình 2 bước hấp phụ

Bảng 3.12: Các thông số mô tả các đường đẳng nhiệt hấp phụ lindan trên vật liệu SMAH

| $C_{\text{NaCl}} (\text{mM})$ | $\Gamma_{\text{lindan}} (\mu\text{g/g})$ | $k_{1, \text{lindan}} (\text{g}/\mu\text{g})$ | $k_{2, \text{lindan}} (\text{g}/\mu\text{g})^{n-1}$ | n_{lindan} |
|-------------------------------|--|---|---|---------------------|
| 1 | 320 | 5.000 | 8.000 | 2,1 |
| 10 | 325 | 5.000 | 8.500 | 2,1 |

Kết quả thực nghiệm tại Hình 3.23 cho thấy sự hấp phụ lindan trên vật liệu SMAH ít phụ thuộc vào nồng độ NaCl. Nồng độ muối cao làm giảm tương tác tĩnh điện giữa bề mặt mang điện và các ion mang điện trái dấu. Vì lindan có đặc tính kỵ nước cao, nên các tương tác không tĩnh điện như tương tác kỵ nước có thể là lực tương tác chính thúc đẩy sự hấp phụ. Tại hai nồng độ NaCl là 1 và 10 mM, dung lượng hấp phụ cực đại của lindan khác nhau không đáng kể. Nói cách khác, hấp phụ lindan chịu ảnh hưởng chủ yếu của lực tương tác kỵ nước giữa phân tử lindan và phần lõi của lớp mixen kép kỵ nước của SDS trên bề mặt vật liệu hấp phụ.



Hình 3.24: Hấp phụ của lindan trên vật liệu CMAH tại các nồng độ muối nền khác nhau. Các điểm biểu diễn kết quả thực nghiệm trong khi các đường được mô tả bằng mô hình 2 bước hấp phụ

Bảng 3.13: Các thông số mô tả các đường đẳng nhiệt hấp phụ lindan trên vật liệu CMAH

| $C_{\text{KCl}} (\text{mM})$ | $\Gamma_{\text{lindan}} (\mu\text{g/g})$ | $k_{1,\text{lindan}} (\text{g}/\mu\text{g})$ | $k_{2,\text{lindan}} (\text{g}/\mu\text{g})^{n-1}$ | n_{lindan} |
|------------------------------|--|--|--|---------------------|
| 1 | 230 | 1000 | 2500 | 2.1 |
| 10 | 200 | 1500 | 8000 | 2.2 |

Kết quả thực nghiệm tại Hình 3.24 cho thấy, dung lượng hấp phụ lindan trên vật liệu CMAH giảm khi tăng cường độ ion ở nồng độ muối thấp. Tuy nhiên, dung lượng hấp phụ của lindan tăng lên khi nồng độ muối tăng từ 1 đến 10 mM với nồng độ của lindan lớn hơn 200 $\mu\text{g/L}$. Ở nồng độ lindan dưới 200 $\mu\text{g/L}$, dung lượng hấp phụ cao hơn tại nồng độ muối cao. Kết quả là, một giao điểm chung (CIP) xuất hiện trên các đường đẳng nhiệt, cho thấy rằng tương tác tĩnh điện đóng vai trò quan trọng đối với sự hấp phụ lindan trên CMAH tại nồng độ thấp. Xu hướng này khác với đường đẳng nhiệt hấp phụ lindan trên SMAH trong đó sự hấp phụ không phụ thuộc vào lực

ion. Hình 3.24 cũng cho thấy rằng mô hình hai bước có thể biểu diễn đường đẳng nhiệt hấp phụ lindan tại các nồng độ muối khi sử dụng tham số được trình bày trong Bảng 3.13. Các tham số của đường đẳng nhiệt hấp phụ lindan theo mô hình hai bước tại 10 mM cao hơn so với 1 mM, cho thấy rằng các tham số này hữu ích để đánh giá ảnh hưởng của lực ion hay nồng độ muối đến quá trình hấp phụ lindan trên vật liệu CMAH.

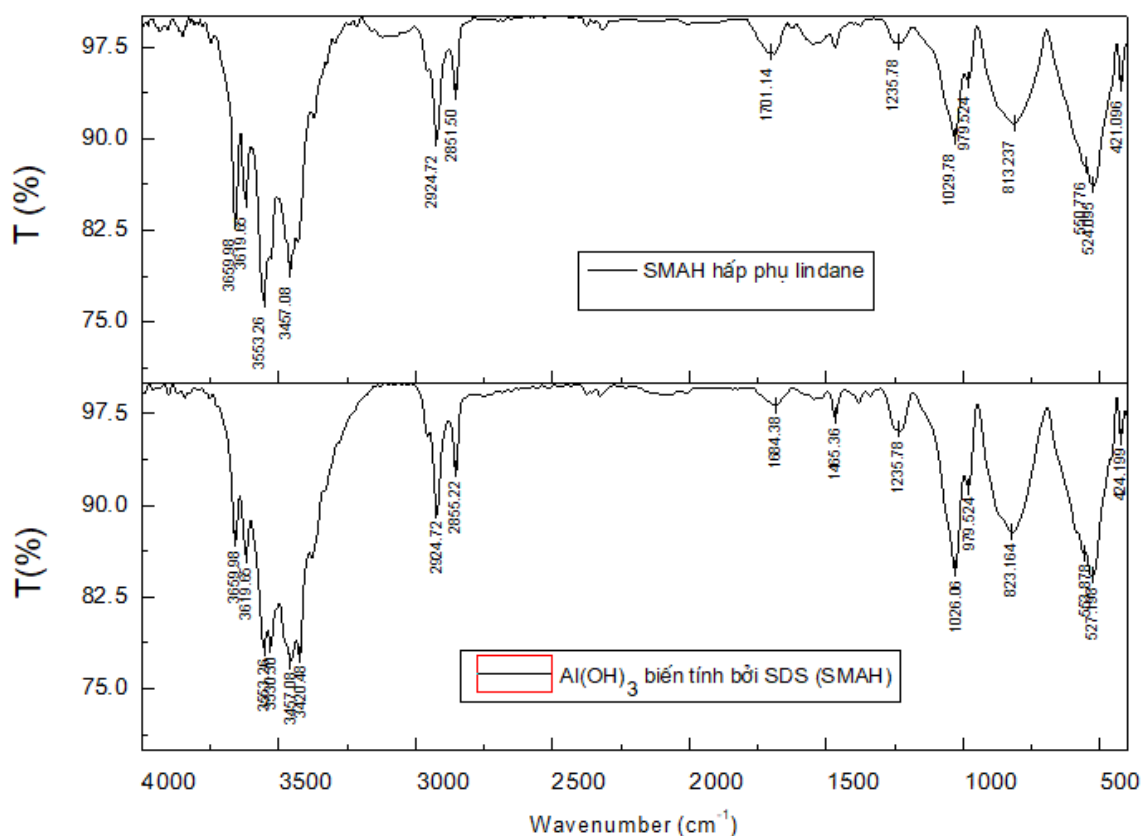
3.4.6. Đánh giá cơ chế hấp phụ

3.4.6.1. Đánh giá sự thay đổi nhóm chức bề mặt bằng phổ hồng ngoại

Để chứng minh sự thay đổi của các nhóm chức trên bề mặt vật liệu khi biến tính nhôm hydroxit bằng SDS và sau khi hấp phụ lindan, nghiên cứu tiến hành chụp phổ hồng ngoại FT-IR của các mẫu vật liệu rắn sau khi ép viên với KBr. Phổ FT-IR được ghi trong dải từ 400 – 4000 cm^{-1} . Ba mẫu vật liệu được tiến hành chụp phổ IR trong cùng điều kiện bao gồm: Mẫu vật liệu nano nhôm hydroxit sau khi được xử lý nhiệt, mẫu nano nhôm hydroxit sau khi được biến tính SDS, mẫu nhôm hydroxit sau khi biến tính SDS và được hấp phụ lindan trong điều kiện hấp phụ tối ưu.

Các kết quả chụp phổ FT-IR của vật liệu $\alpha\text{-Al(OH)}_3$ sau khi xử lý nhiệt, sau khi biến tính bằng hấp phụ SDS và sau khi hấp phụ lindan được thể hiện ở các Hình 3.4 và Hình 3.25.

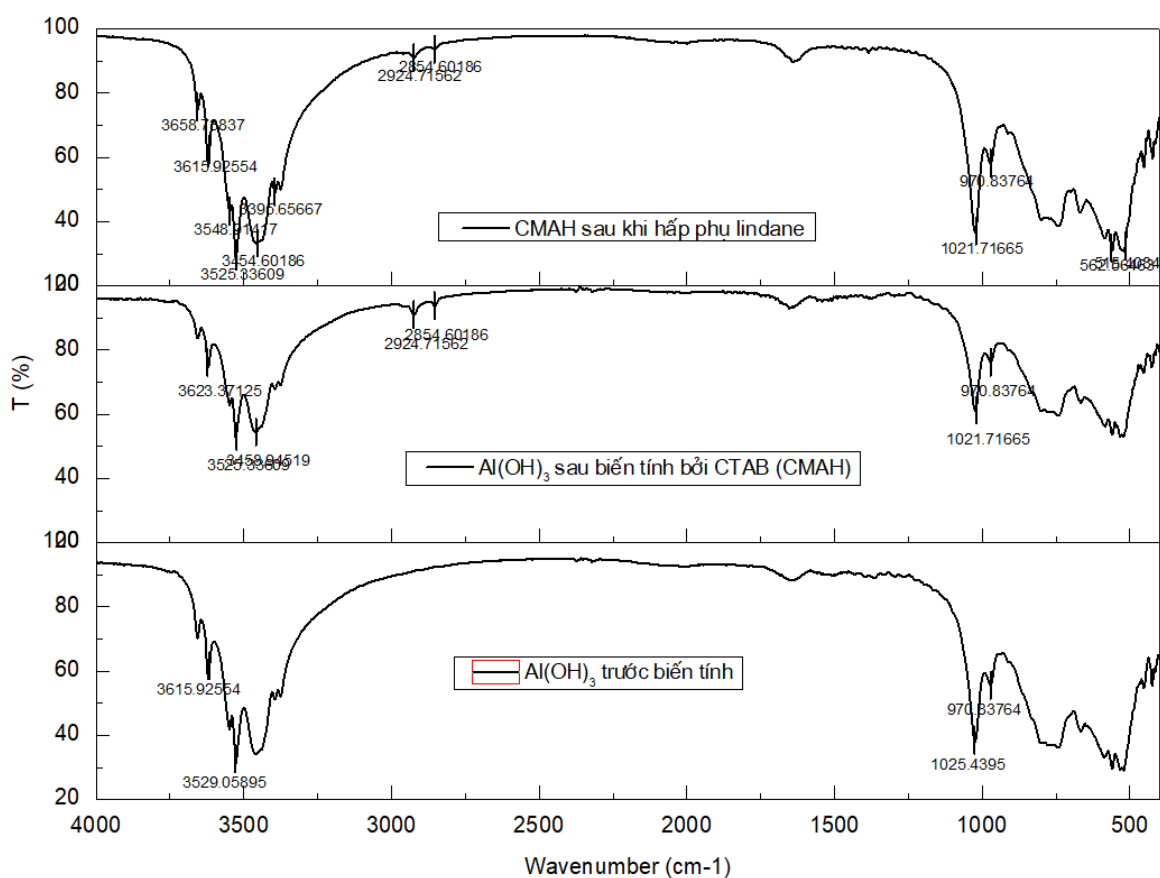
Kết quả đo tại Hình 3.25 cho thấy phổ FT-IR của vật liệu SMAH xuất hiện pic chân rộng mạnh ở khoảng 3500 cm^{-1} , đặc trưng cho dao động của nhóm -OH, tương tự như vật liệu $\alpha\text{-Al(OH)}_3$ (Hình 3.4). Tuy nhiên, các đỉnh nhọn đối xứng và không đối xứng ứng với dao động của -CH₂- ở các số sóng 2924,71 và 2855,22 cm^{-1} xuất hiện với cường độ mạnh trong phổ FT-IR của SMAH [83], chứng tỏ rằng sự tương tác kỵ nước đã xuất hiện trên bề mặt nano $\alpha\text{-Al(OH)}_3$. Ngoài ra, đỉnh hấp thụ mạnh của nhóm sunfat trong phân tử SDS ở khoảng 1226,73 cm^{-1} [63, 65] bị giảm mạnh cường độ và chuyển dịch sang số sóng dài hơn 1235,78 cm^{-1} trong phổ FT-IR của SMAH.



Hình 3.25: Phổ FT-IR của vật liệu nano nhôm hydroxit biến tính bởi chất hoạt động bề mặt SDS (vật liệu SMAH) và vật liệu SMAH sau khi hấp phụ lindan

Sau khi hấp phụ lindan, các đỉnh hấp thụ ở 1029,99 và 555,77 cm^{-1} được đặc trưng cho dao động biến dạng của Al-O, và các đỉnh đặc trưng cho nhóm alkyl bị giảm cường độ trong khi đỉnh đặc trưng cho sunfat ở khoảng 1235,78 cm^{-1} vẫn xuất hiện, chứng tỏ rằng sự hấp phụ lindan trên SMAH chủ yếu do sự tương tác giữa phân tử lindan kỵ nước và gốc alkyl của các mixen kép của SDS trên bề mặt vật liệu hấp phụ.

Kết quả chụp phổ FT-IR của vật liệu $\alpha\text{-Al(OH)}_3$ sau khi biến tính bằng hấp phụ CTAB và vật liệu CMAH sau khi hấp phụ lindan được thể hiện tại Hình 3.26.

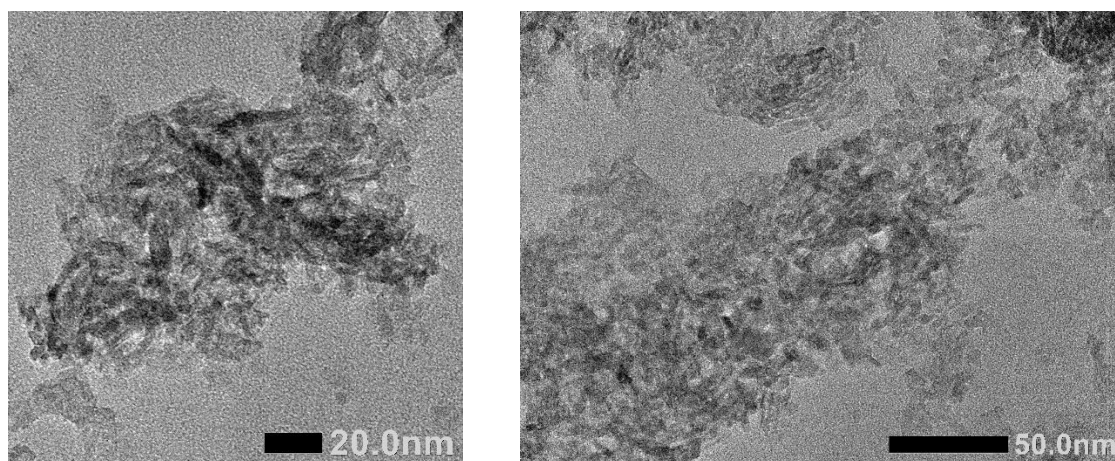


Hình 3.26: Phổ FT-IR của vật liệu nhôm hydroxit trước và sau khi biến tính bởi CMAH (CMAH) và CMAH sau khi hấp phụ lindan

Hình 3.26 cho thấy, phổ IR của vật liệu α -Al(OH)₃ trước biến tính cho thấy các các đỉnh nhọn ở 3615,93 cm⁻¹ và 3529,06 cm⁻¹ đặc trưng cho dao động -OH, các đỉnh nhọn ở 1025,44 cm⁻¹ và 970,84 cm⁻¹ đặc trưng cho dao động của liên kết Al-O. Sau khi α -Al(OH)₃ được biến tính bởi CTAB, xuất hiện các đỉnh nhọn với cường độ mạnh đặc trưng cho dao động của -CH₂- đối xứng và không đối xứng tại các số sóng 2924,71 và 2854,60 cm⁻¹ [15], chứng tỏ tương tác kỵ nước xuất hiện trên bề mặt α -Al(OH)₃ sau khi biến tính bằng CTAB.

Sau khi CMAH hấp phụ lindan (Hình 3.26), các đỉnh hấp thụ ở 1021,72 và 970,83 cm⁻¹ được đặc trưng cho dao động biến dạng của Al-O, và các đỉnh đặc trưng cho nhóm alkyl bị giảm cường độ, chứng tỏ rằng sự hấp phụ lindan trên CMAH là do sự tương tác giữa phân tử lindan kỵ nước và gốc alkyl của các mixen kép của CTAB trên bề mặt vật liệu hấp phụ.

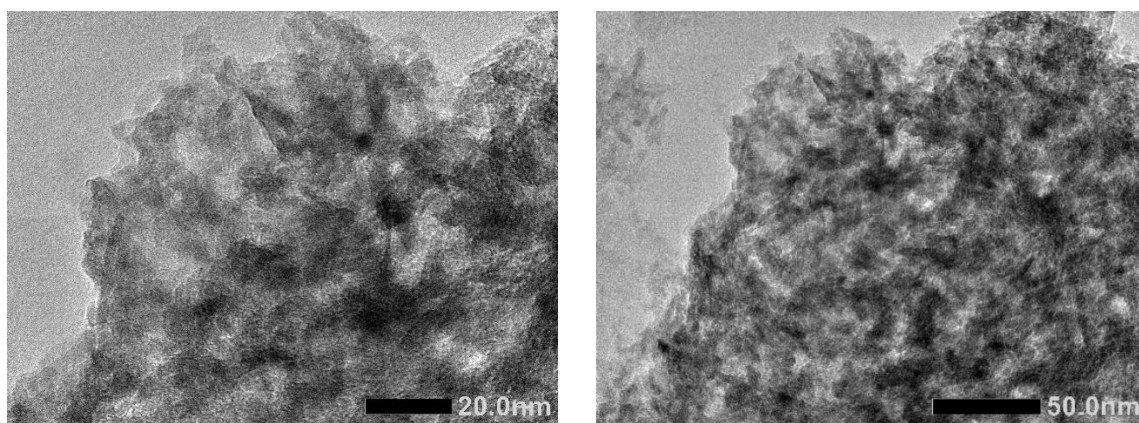
Ảnh chụp TEM của vật liệu $\alpha\text{-Al(OH)}_3$ sau khi hấp phụ SDS và sau khi hấp phụ CTAB ở các độ phân giải khác nhau được thể hiện tại Hình 3.27 và Hình 3.28. Kết quả cho thấy vật liệu sau khi hấp phụ hình cầu và đường kính trung bình khoảng 40 nm, lớn hơn đường kính trung bình của vật liệu $\alpha\text{-Al(OH)}_3$ chưa hấp phụ là khoảng 30 nm.



(A)

(B)

Hình 3.27: Ảnh chụp TEM của vật liệu $\alpha\text{-Al(OH)}_3$ sau khi hấp phụ SDS với các độ phân giải khác nhau: 20 nm (A), 50 nm (B)



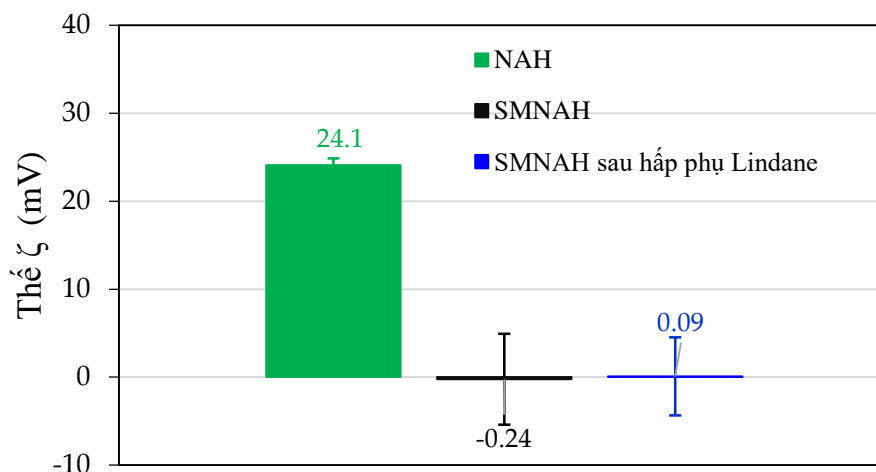
(A)

(B)

Hình 3.28: Ảnh chụp TEM của vật liệu $\alpha\text{-Al(OH)}_3$ sau khi hấp phụ CTAB với các độ phân giải khác nhau: 20 nm (A), 50 nm (B)

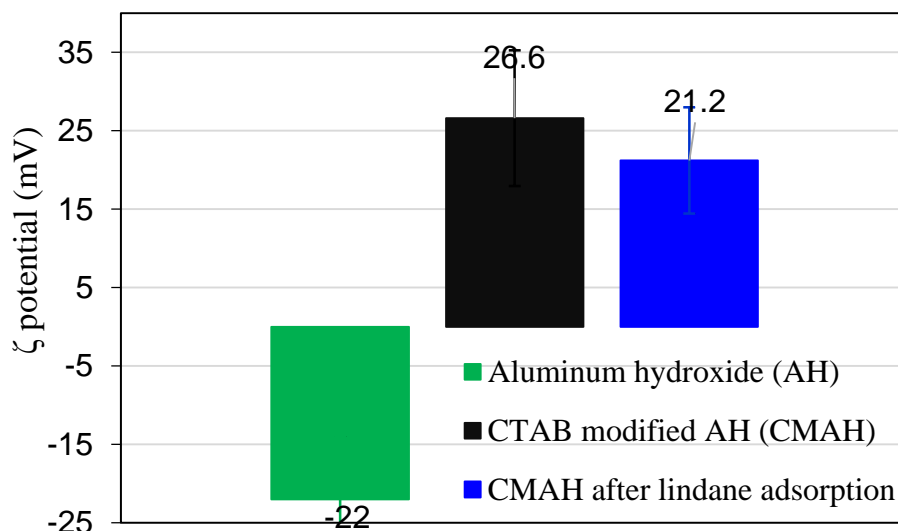
3.4.6.2. Đánh giá sự thay đổi điện tích bề mặt vật liệu hấp phụ bằng thế Zeta

Thế zeta được dùng để đánh giá sự thay đổi điện tích bề mặt vật liệu α - $\text{Al}(\text{OH})_3$ trước khi biến tính (vật liệu NAH), sau khi biến tính bằng SDS/CTAB (vật liệu SMAH, CMAH) và SMAH và CMAH sau khi hấp phụ lindan.



Hình 3.29: Thế Zeta của vật liệu nano nhôm hydroxit (NAH), NAH được biến tính bằng SDS (SMAH) và SMAH sau khi hấp phụ lindan trong nền muối 10 mM NaCl (pH 6,0)

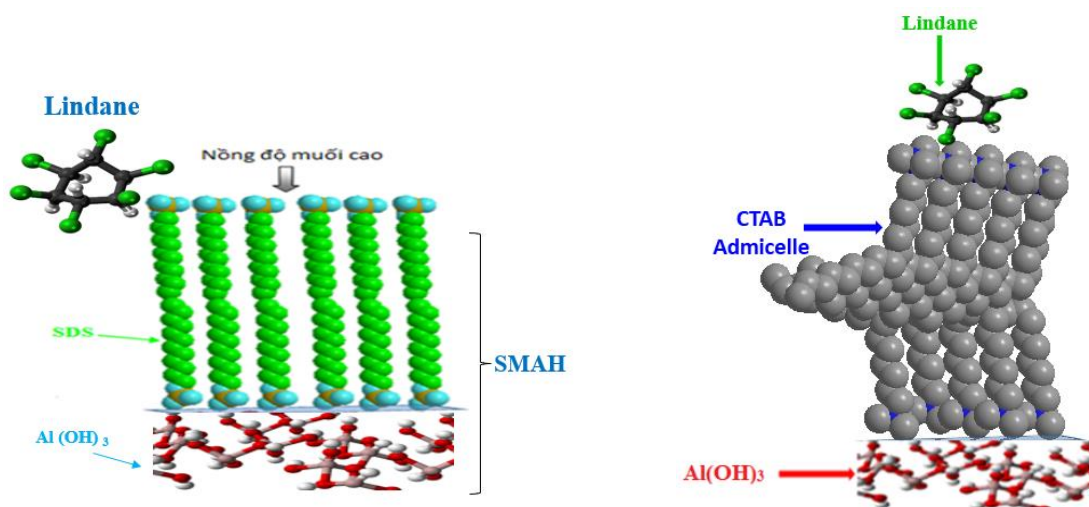
Kết quả tại Hình 3.29 cho thấy tại pH 6,0, thế ζ của nano nhôm hydroxit (NAH) là dương ($\zeta = +24,1$ mV). Sau khi biến tính bằng SDS ở nồng độ cao, vật liệu SMAH với có sự tồn tại của lớp mixen kép trên bề mặt nên điện tích bề mặt của SMAH âm rất nhỏ với $\zeta = -0,24$ mV. Kết quả này chỉ ra rằng tương tác kỵ nước của mixen kép chứa gốc alkyl trong SDS mạnh [63, 65]. Tuy nhiên, sau khi hấp phụ lindan với sự gia tăng tính kỵ nước, điện tích bề mặt của SMAH thay đổi không đáng kể ($\zeta = +0,09$ mV). Những thay đổi về giá trị thế ζ và thay đổi về nhóm chức bề mặt từ kết quả phổ FT-IR chỉ ra rằng sự hấp phụ lindan vào SMAH chủ yếu do các tương tác kỵ nước, trong khi lực tương tác tĩnh điện là không đáng kể. Khi hấp phụ lindan ở pH= 6, điện tích bề mặt bớt âm điện hơn so với vật liệu đã biến tính bằng SDS. Kết quả này hoàn toàn phù hợp với hấp phụ đẳng nhiệt của lindan trên vật liệu α - $\text{Al}(\text{OH})_3$ biến tính bằng SDS.



Hình 3.30: Thế Zeta của vật liệu nano nhôm hydroxit (AH), AH được biến tính bằng CTAB (CMAH) và CMAH sau khi hấp phụ lindan trong nền muối 1 mM NaCl (pH 6,0)

Hình 3.30 cho thấy điện thế ζ của nano α -Al(OH)₃ tại pH = 10 là $\zeta = -22$ mV. Sau khi hấp phụ CTAB ở cường độ ion thấp, CMAH được hình thành với điện tích dương cao ($\zeta = +26,6$ mV). Sự đảo ngược điện tích trong trường hợp này tương tự như sự hấp phụ CTAB trên nanosilica [22]. Tuy nhiên, sau khi hấp phụ lindan, điện tích bề mặt của CMAH giảm đi với $\zeta = +21,2$ mV mặc dù lindan là một chất kỵ nước. Kết quả này khác với sự hấp phụ lindan trên hydroxit nhôm biến tính SDS với thế ζ không đáng kể. Các điện tích trái dấu giữa nitơ trong amin của CTAB và các loại clorua âm trong phân tử lindan gây ra sự giảm điện thế ζ . Dựa trên kết quả của các đường đẳng nhiệt hấp thụ và thay đổi điện tích bề mặt chúng tỏ rằng sự hấp phụ lindan trên CMAH do tương tác kỵ nước và tĩnh điện.

Cơ chế hấp phụ của lindan lên vật liệu nano nhôm hydroxit biến tính bởi chất hoạt động bề mặt SDS và CTAB được biểu diễn trên Hình 3.31. Các anion DS⁻ được hấp phụ trên bề mặt nhôm hydroxit mang điện tích âm và cation CTA⁺ được hấp phụ trên bề mặt nhôm hydroxit mang điện tích dương thông qua lực hút tĩnh điện, tạo ra các mixen kép. Phân tử lindan được hấp phụ vào phần lõi của lớp mixen kép kỵ nước.



Hình 3.31: Minh họa cơ chế hấp phụ của lindan lên vật liệu nano nhôm hydroxit biến tính bởi SDS và CTAB

3.4.6.3. So sánh khả năng hấp phụ lindan của vật liệu nano nhôm hydroxit biến tính bởi chất hoạt động bề mặt SDS và CTAB với các vật liệu hấp phụ khác

Xử lý lindan sử dụng vật liệu SMAH và CMAH trong các điều kiện hấp phụ tối ưu thu được dung lượng hấp phụ và hiệu suất xử lý lindan lần lượt là 325 $\mu\text{g/g}$, 93,68% và 230 $\mu\text{g/g}$, trên 95%. Bảng 3.14 cho thấy vật liệu SMAH và CMAH đạt được hiệu suất xử lý cao nhất và dung lượng hấp phụ lớn nhất so với các loại vật liệu hấp phụ khác khi hấp phụ xử lý lindan.

Bảng 3.14: Dung lượng hấp phụ và hiệu suất xử lý lindan của SMAH, CMAH và các vật liệu hấp phụ khác

| Vật liệu hấp phụ | Dung lượng hấp phụ ($\mu\text{g/g}$) | Hiệu suất xử lý (%) | Tài liệu tham khảo |
|-------------------|--|---------------------|--------------------|
| Tro bã mía bay | 2,51 | NI | [30] |
| Nấm sinh học | NI | 82,75 | [88] |
| Tế bào mỡ | NI | 72,03 | [49] |
| Polyme | NI | 15,65 | [49] |
| Đá Clinoptilolite | 5,6 | 68,0 | [84] |
| Bùn đất | 35,3 | NI | [93] |
| Cát ngầm nước | NI | 73,2 | [14] |

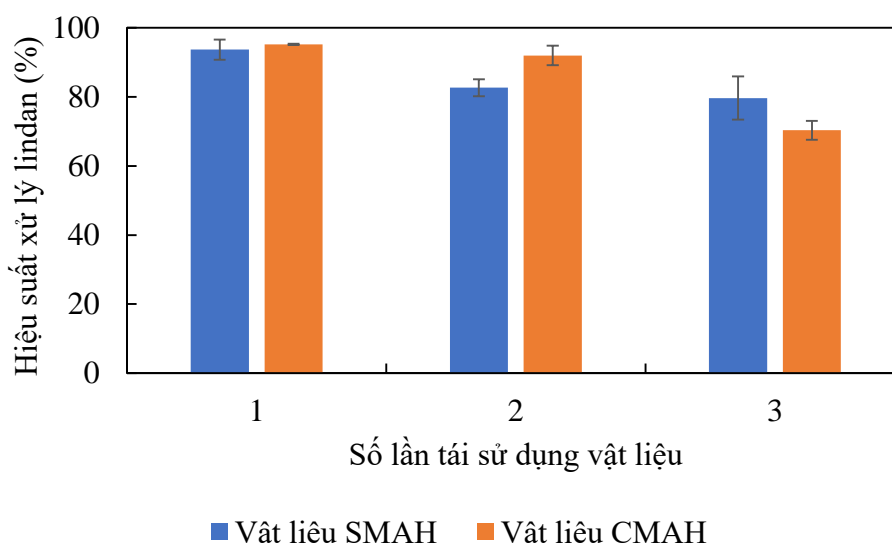
| Vật liệu hấp phụ | Dung lượng hấp phụ ($\mu\text{g/g}$) | Hiệu suất xử lý (%) | Tài liệu tham khảo |
|--|--|----------------------------|---------------------------|
| Vỏ cây thông | 3,14 | 83,51 | [74] |
| Nano nhôm hydroxit biến tính bề mặt bằng SDS (SMAH) | 325,0 | 93,68 | Nghiên cứu này |
| Nano nhôm hydroxit biến tính bề mặt bằng CTAB (CMAH) | 230,0 | > 95 | Nghiên cứu này |
| <i>Ghi chú: NI – Không có thông tin</i> | | | |

Khả năng tái sử dụng của vật liệu hấp phụ rất quan trọng để nhấn mạnh hiệu quả của vật liệu. Việc tái sử dụng CMAH được lặp lại ba lần và cho kết quả tại Hình 3.32. Trong quá trình biến tính bằng CTAB và hấp phụ-giải hấp lindan, hiệu suất có giảm. Tuy nhiên, sau ba lần tái sử dụng, hiệu suất xử lý giảm không đáng kể vẫn đạt trên 70 % (Hình 3.32), chứng tỏ rằng CMAH là chất hấp phụ mới và có thể tái sử dụng để loại bỏ lindan.

Nghiên cứu khả năng tái sử dụng của vật liệu hấp phụ SMAH cũng được thực hiện tương tự như quy trình trên, trong đó việc tái sử dụng SMAH được lặp lại ba lần, hiệu quả loại bỏ lindan qua ba lần tái sử dụng của vật liệu vẫn đạt trên 79%. Kết quả đánh giá khả năng tái sử dụng của vật liệu SMAH và CMAH được thể hiện tại Bảng 3.15 và Hình 3.32.

Bảng 3.15: Đánh giá hiệu suất xử lý lindan khi tái sử dụng vật liệu hấp phụ SMAH và CMAH

| Số lần tái sử dụng vật liệu | SMAH | | CMAH | |
|-----------------------------|---------------|------|---------------|------|
| | Hiệu suất (%) | SD | Hiệu suất (%) | SD |
| 1 | 93,68 | 2,93 | 95,2 | 0,2 |
| 2 | 82,64 | 2,48 | 91,99 | 2,84 |
| 3 | 79,66 | 6,27 | 70,34 | 2,74 |

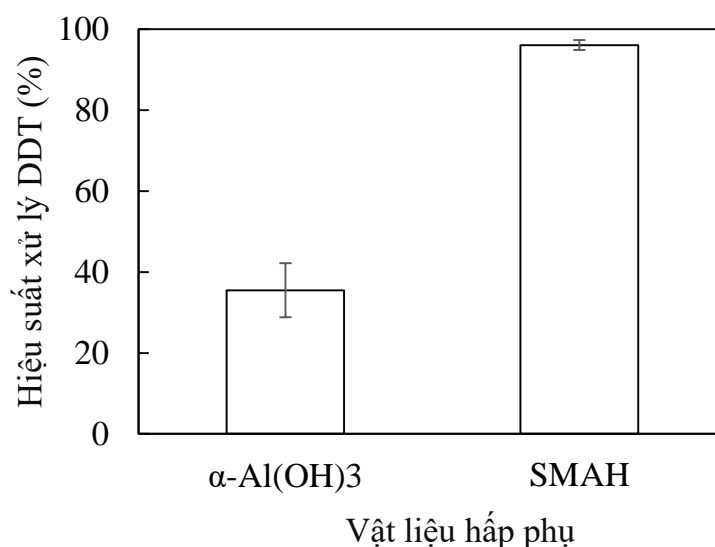


Hình 3.32: Hiệu suất xử lý lindan bằng vật liệu hấp phụ SMAH và CMAH sau ba lần tái sử dụng

Xử lý lindan bằng phương pháp hấp phụ sử dụng vật liệu nano $\alpha\text{-Al(OH)}_3$ được biến tính bề mặt bằng chất HDBM SDS/CTAB đã thu được những kết quả khả quan, hiệu suất xử lý trên 90% đối với cả 2 chất hoạt động bề mặt trong khi lindan là hợp chất bền và không phân cực.

3.5. Nghiên cứu các điều kiện tối ưu xử lý DDT bằng hấp phụ trên vật liệu $\alpha\text{-Al(OH)}_3$ biến tính bởi SDS

Trong nghiên cứu này, chúng tôi tiếp tục sử dụng phương pháp hấp phụ xử lý DDT trên vật liệu $\alpha\text{-Al(OH)}_3$ được biến tính bởi SDS. Khi tiến hành xử lý DDT bằng vật liệu $\alpha\text{-Al(OH)}_3$ và SMAH tại pH 8 với nồng độ muối NaCl 10 mM cho thấy hiệu suất tăng từ 35,5% đến 96,1% (Hình 3.33), điều này chứng tỏ vật liệu SMAH có hiệu năng cao để xử lý DDT. Vật liệu SMAH sẽ được sử dụng trong các nghiên cứu tiếp theo để xử lý DDT.



Hình 3.33: Khả năng xử lý DDT bằng vật liệu hấp phụ không biến tính α -Al(OH)₃ và vật liệu biến tính SMAH

3.5.1. Khảo sát ảnh hưởng của pH lên khả năng xử lý DDT bằng hấp phụ trên vật liệu α -Al(OH)₃ khi biến tính bằng SDS (SMAH)

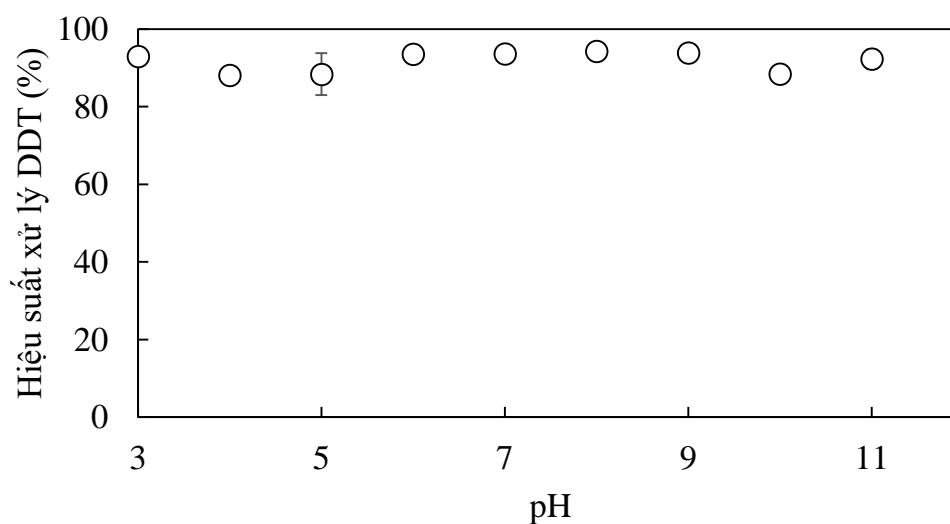
Để khảo sát ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ của DDT lên vật liệu đã được biến tính bề mặt SMAH, thí nghiệm được thực hiện trong khoảng pH từ 3 đến 11, mỗi thí nghiệm lặp lại 3 lần.

Từ kết quả Hình 3.34 cho thấy có sự thay đổi không lớn về hiệu suất xử lý DDT trong khoảng pH từ 3,0 đến 11,0. Mặc dù vậy, tại pH trung tính hiệu suất xử lý DDT vẫn thấp hơn tại pH cao và pH thấp. Môi trường pH tối ưu để DDT hấp phụ trên vật liệu SMAH là 8,0 với hiệu suất đạt 94,24%. Tuy nhiên, trong khoảng pH từ 6 đến 9, hiệu suất hấp phụ DDT thay đổi không đáng kể. Điều này có thể giải thích tại môi trường trung tính đã tạo được lớp mixen kép của SDS trên bề mặt vật liệu, do đó DDT bị lưu giữ lên lớp mixen kép này.

Bảng 3.16: Hiệu suất xử lý DDT khi thay đổi pH

| pH | Hiệu suất xử lý DDT (%) | | SD |
|----|-------------------------|--|------|
| | SMAH | | |
| 3 | 92,93 | | 0,79 |
| 4 | 88,07 | | 1,60 |

| pH | Hiệu suất xử lý DDT (%) | SD |
|----|-------------------------|------|
| | SMAH | |
| 5 | 88,35 | 5,40 |
| 6 | 93,51 | 0,72 |
| 7 | 93,65 | 0,78 |
| 8 | 94,24 | 0,60 |
| 9 | 93,86 | 0,28 |
| 10 | 88,41 | 1,52 |
| 11 | 92,26 | 2,39 |



Hình 3.34: Ảnh hưởng của pH đến hiệu suất xử lý DDT bằng chất hấp phụ SMAH

3.5.2. Ảnh hưởng của thời gian hấp phụ DDT trên vật liệu SMAH

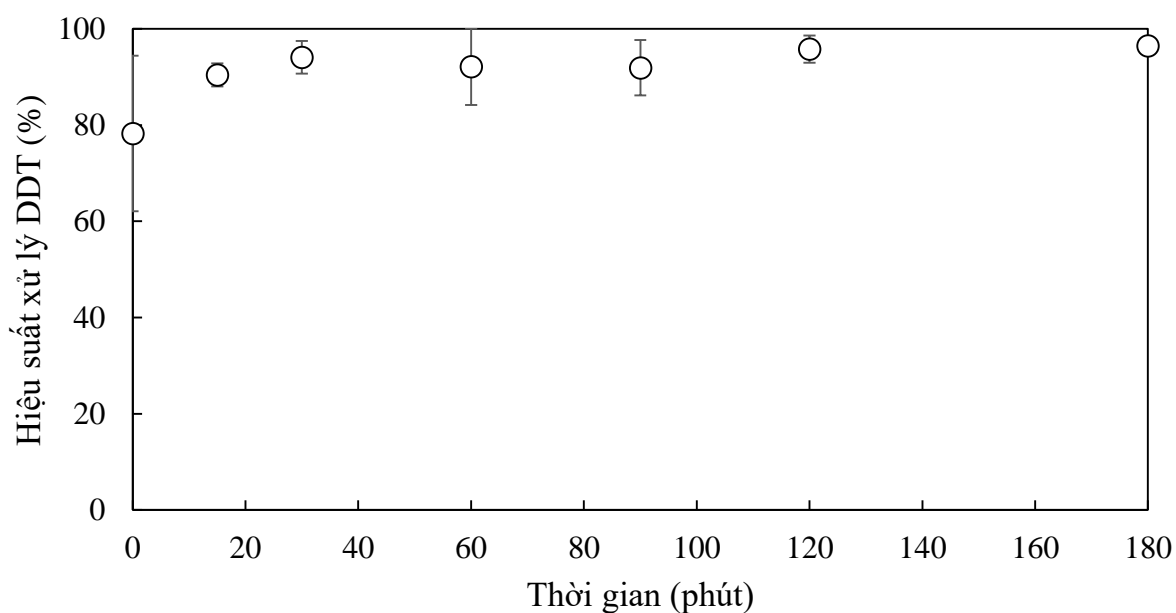
Tiến hành khảo sát thời gian hấp phụ DDT trên vật liệu $\alpha\text{-Al(OH)}_3$ đã được biến tính bằng chất hoạt động bề mặt từ 0 đến 180 phút.

Kết quả khảo sát được thể hiện tại Bảng 3.17 và Hình 3.35.

Bảng 3.17: Hiệu suất xử lý DDT khi thay đổi thời gian hấp phụ trên vật liệu

SMAH

| Thời gian (phút) | Hiệu suất xử lý DDT (%) | |
|------------------|-------------------------|-------|
| | SMAH | SD |
| 0 | 78,25 | 16,18 |
| 15 | 90,43 | 2,40 |
| 30 | 94,10 | 3,38 |
| 60 | 92,14 | 7,95 |
| 0 | 91,91 | 5,78 |
| 120 | 95,80 | 2,84 |
| 180 | 96,49 | 1,30 |



Hình 3.35: Ảnh hưởng của thời gian hấp phụ DDT trên vật liệu biến tính

SMAH

Kết quả tại Bảng 3.17 và Hình 3.35 cho thấy hiệu suất xử lý DDT tăng khi thời gian hấp phụ tăng từ 0 đến 30 phút, sau đó hiệu suất xử lý thay đổi không đáng kể. Kết quả này được lý giải bởi hấp phụ đạt cân bằng trong khoảng thời gian 30 phút, ngắn hơn thời gian tối ưu để xử lý lindan bằng vật liệu biến tính SMAH và CMAH

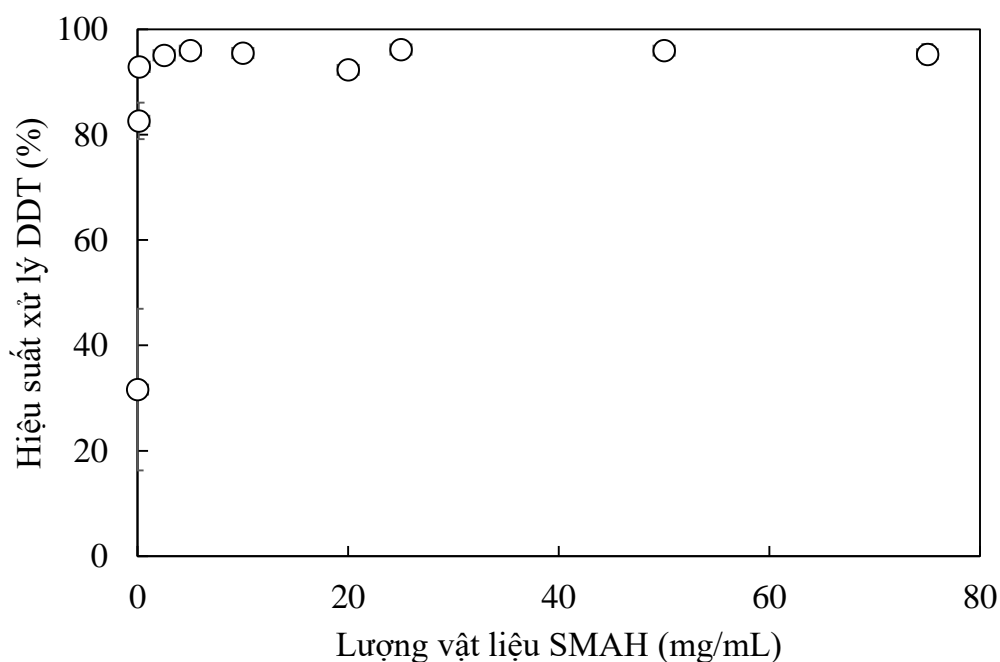
là 60 phút. Do đó, lựa chọn thời gian hấp phụ tối ưu để xử lý DDT bằng vật liệu SMAH là 30 phút.

3.5.3. Ảnh hưởng của lượng vật liệu hấp phụ biến tính SMAH

Thí nghiệm nghiên cứu khả năng hấp phụ DDT khi thay đổi lượng vật liệu SMAH với lượng chất hấp phụ lần lượt là 0; 0,1; 0,15; 2,5; 5; 10; 20; 25; 50; 75 mg/ml trong điều kiện pH = 8, nồng độ muối NaCl 10mM. Kết quả khảo sát ảnh hưởng của lượng vật liệu hấp phụ được thể hiện tại Bảng 3.18 và Hình 3.36 cho thấy hiệu suất xử lý DDT tăng khi lượng vật liệu biến tính tăng do tổng điện tích bề mặt tăng. Khi tăng lượng vật liệu SMAH đến 25 mg/mL thì hiệu suất xử lý DDT đạt cao nhất. Vì vậy, 25 mg/mL là lượng vật liệu SMAH tối ưu để hấp phụ xử lý DDT.

Bảng 3.18: Hiệu suất xử lý DDT khi thay đổi lượng vật liệu hấp phụ bằng vật liệu SMAH

| Lượng vật liệu SMAH (mg/mL) | Hiệu suất xử lý DDT (%) | SD |
|-----------------------------|-------------------------|-------|
| 0 | 31,62 | 15,33 |
| 0,1 | 82,61 | 3,45 |
| 0,15 | 92,89 | 0,00 |
| 2,5 | 95,06 | 0,20 |
| 5 | 95,96 | 1,31 |
| 10 | 95,49 | 1,58 |
| 20 | 92,30 | 0,89 |
| 25 | 96,14 | 1,24 |
| 50 | 95,95 | 1,39 |
| 75 | 95,27 | 1,93 |



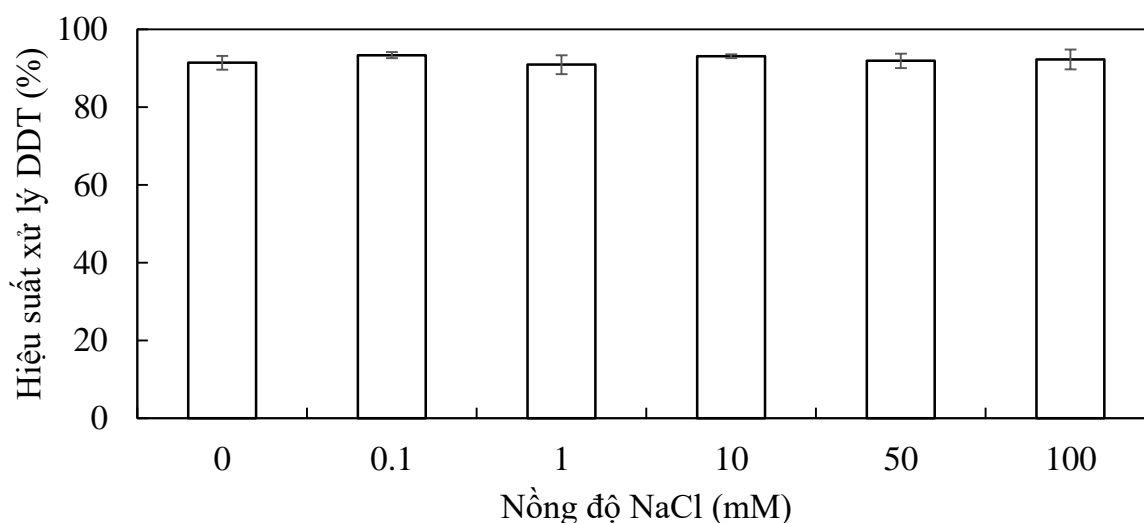
Hình 3.36: Ảnh hưởng của lượng vật liệu đến hiệu suất xử lý DDT bằng vật liệu SMAH

3.5.4. Ảnh hưởng của nồng độ muối nền đến hiệu quả xử lý DDT bằng vật liệu SMAH

Lực ion là một yếu tố quan trọng đối với sự hấp phụ của chất bị hấp phụ trên bề mặt vật liệu hấp phụ. Ảnh hưởng của nồng độ muối nền đến hiệu suất xử lý DDT bằng SMAH được tiến hành tại các nồng độ NaCl khác nhau từ 0 đến 100 mM tại pH = 8. Ảnh hưởng của nền muối được thể hiện tại Bảng 3.19 và Hình 3.37.

Bảng 3.19: Ảnh hưởng của nồng độ muối NaCl tới khả năng xử lý DDT bằng vật liệu SMAH

| $C_{\text{muối}}$ (mM) | Hiệu suất xử lý DDT (%) | SD |
|------------------------|-------------------------|-------------|
| 0 | 91,41 | 1,77 |
| 0,1 | 93,35 | 0,78 |
| 1 | 90,90 | 2,45 |
| 10 | 93,06 | 0,49 |
| 50 | 91,88 | 1,8 |
| 100 | 92,24 | 2,51 |



Hình 3.37: Ảnh hưởng của nồng độ muối nền đến hiệu suất xử lý DDT bằng vật liệu SMAH

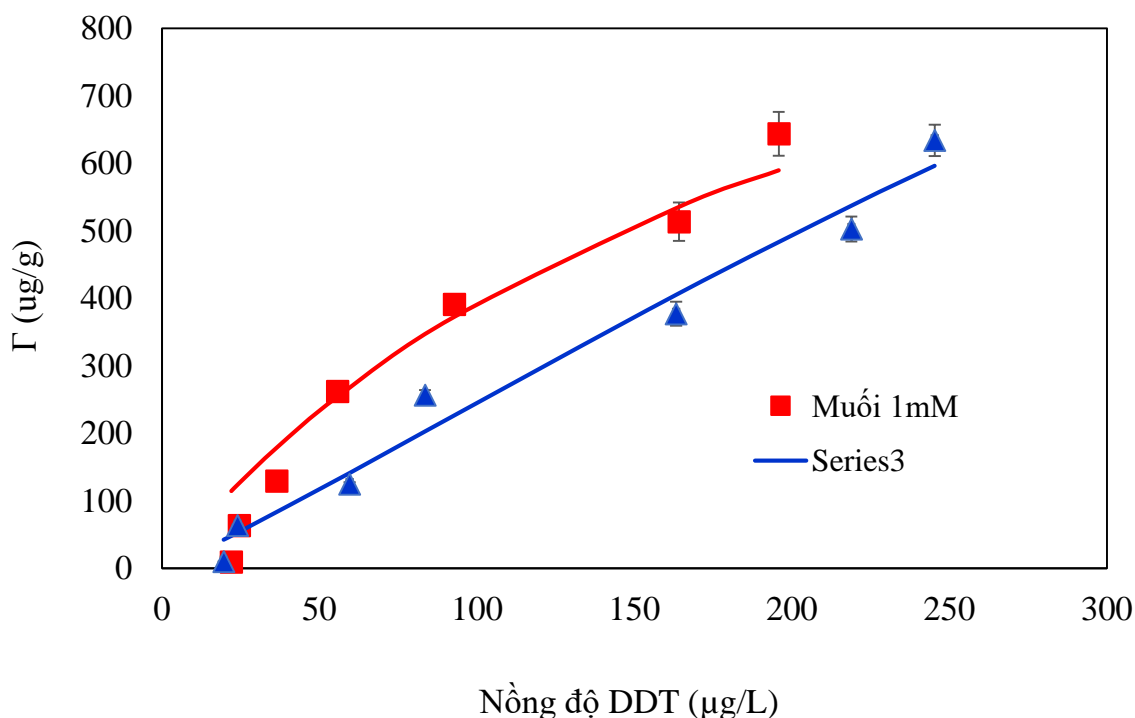
Hình 3.37 thể hiện ảnh hưởng của nồng độ muối nền NaCl đến hiệu suất xử lý DDT. Hiệu suất xử lý DDT bằng vật liệu SMAH lớn nhất đạt 93,35% khi nồng độ muối nền NaCl là 0,1 mM. Trong khoảng nồng độ muối từ 0 đến 100 mM hiệu suất thay đổi không đáng kể. Điều này chứng tỏ lực ion gây tác động không lớn đến khả năng hấp phụ của DDT trên vật liệu SMAH.

3.5.5. Đường đẳng nhiệt hấp phụ của DDT trên vật liệu SMAH

Ảnh hưởng của cường độ ion hay nồng độ muối nền đối với sự hấp phụ của DDT trên vật liệu $\alpha\text{-Al(OH)}_3$ được biến tính bằng chất hoạt động bề mặt SDS được thực hiện ở 2 nồng độ khác nhau của muối NaCl trong các điều kiện tối ưu về thời gian hấp phụ là 30 phút, pH 8 và lượng vật liệu là 25 mg/mL.

Bảng 3.20: Các thông số mô tả các đường đẳng nhiệt hấp phụ DDT trên vật liệu SMAH

| C_{NaCl} (mM) | Γ_{DDT} ($\mu\text{g/g}$) | $k_{1, \text{DDT}}$ ($\text{g}/\mu\text{g}$) | $k_{2, \text{DDT}}$ ($\text{g}/\mu\text{g}$) ⁿ⁻¹ | n_{DDT} |
|------------------------|---|--|---|------------------|
| 1 | 2500 | 0,333 | 584785 | 1,5 |
| 10 | 1250 | 1,33 | 1390258 | 1,0 |

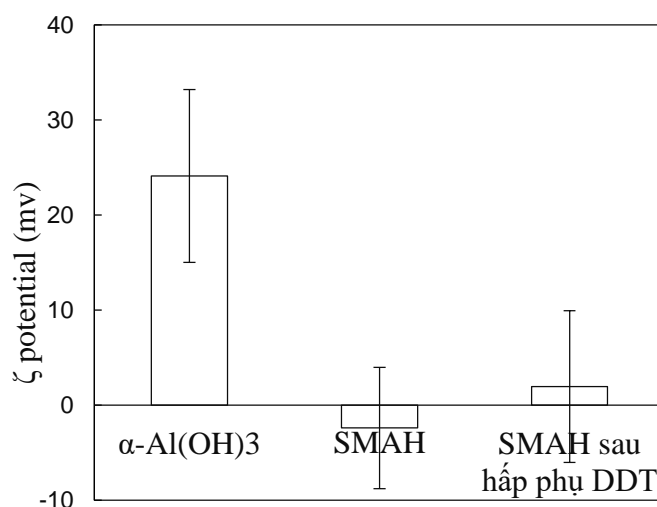


Hình 3.38: Hấp phụ của DDT trên vật liệu SMAH ở các nồng độ muối nền khác nhau. Các điểm biểu diễn kết quả thực nghiệm trong khi các đường là mô tả bằng mô hình 2 bước hấp phụ

Các kết quả thu được về đường hấp phụ đẳng nhiệt của DDT trên vật liệu SMAH ở các nồng độ muối nền khác nhau được thể hiện tại Hình 3.38 và Bảng 3.20 cho thấy: Ở nồng độ DDT thấp, sự hấp phụ DDT giảm khi tăng nồng độ NaCl. Tuy nhiên, ở nồng độ DDT cao, hấp phụ tăng khi tăng nồng độ NaCl. Tại nồng độ DDT thấp, khi tăng nồng độ muối làm tăng số lượng cation Na^+ trên lớp SMAH mang điện âm, làm giảm tương tác tĩnh điện của DDT trên SMAH mang điện âm [17]. Vì DDT là một loại thuốc trừ sâu có đặc tính kỵ nước cao, nên các tương tác không tĩnh điện như tương tác kỵ nước là lực tương tác chính thúc đẩy sự hấp phụ.

Ở hai nồng độ NaCl là 1 và 10 mM, dung lượng hấp phụ tối đa của DDT khác nhau khá đáng kể. Tuy nhiên, giá trị k_1 tại 1 mM NaCl nhỏ hơn so với ở 100 mM. Nói cách khác, hấp phụ DDT chịu ảnh hưởng chính của lực tương tác kỵ nước giữa phân tử DDT không ưa nước và phần lõi của lớp mixen kép kỵ nước của SDS trên bề mặt vật liệu hấp phụ.

3.5.6. Đánh giá sự thay đổi điện tích bề mặt vật liệu hấp phụ bằng thế Zeta



Hình 3.39: Thế ζ của vật liệu $\alpha\text{-Al(OH)}_3$, SMAH và SMAH sau khi hấp phụ DDT ở nồng độ 1 mM NaCl và pH 8

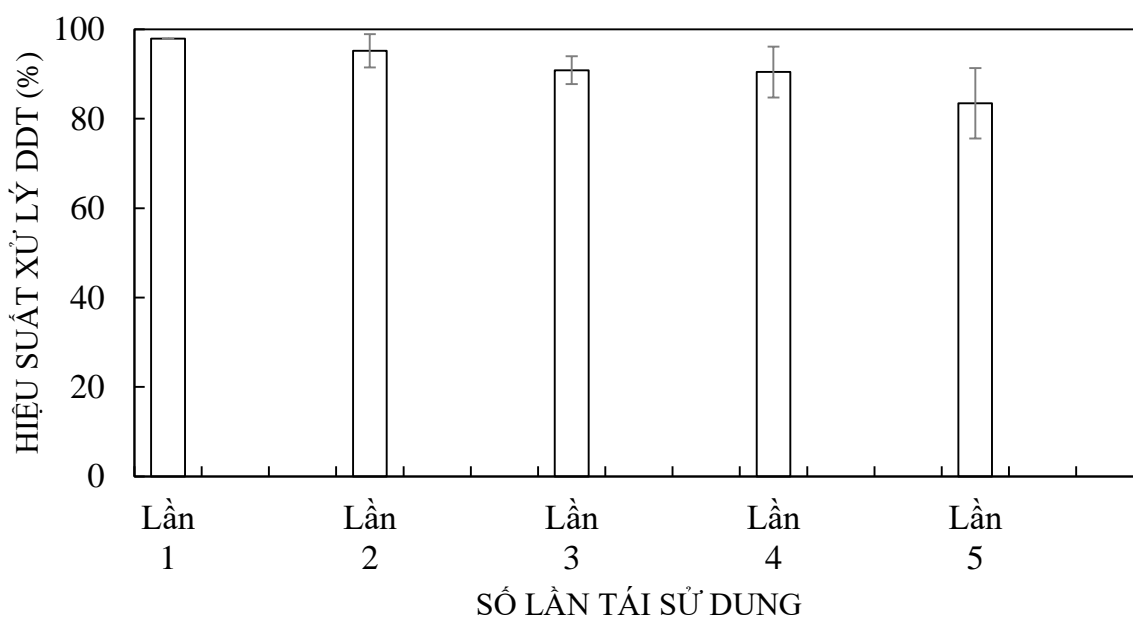
Hình 3.39 thể hiện thế ζ của vật liệu $\alpha\text{-Al(OH)}_3$ thay đổi từ mang điện tích dương ($\zeta = 24.1$ mV) sang mang điện tích âm ($\zeta = -2.4$ mV) tại pH 8 là do SDS là chất hoạt động bề mặt anion mạnh. Tuy nhiên, sau khi hấp phụ DDT, do tương tác kỵ nước mạnh giữa nhóm hydrocarbon của DDT và lớp kép của các admicelle của SMAH, điện tích âm của SMAH chuyển thành dương với giá trị không lớn ($\zeta = 1,96$ mV).

Kết quả của đường đẳng nhiệt hấp phụ và sự thay đổi thế ζ sau khi hấp phụ chứng tỏ rằng sự hấp phụ DDT trên SMAH chủ yếu được kiểm soát bởi tương tác kỵ nước tương tự như trường hợp hấp phụ của lindan trên SMAH.

3.5.7. Khả năng tái sử dụng của vật liệu hấp phụ SMAH sau khi xử lý DDT

Vật liệu SMAH được tái sử dụng bằng cách giải hấp sử dụng dung dịch NaOH 2M trong 30 phút theo công bố trong các nghiên cứu trước đó [65, 69].

Việc tái sử dụng SMAH được thực hiện lặp lại năm lần và cho kết quả như trong Hình 3.40. Trong quá trình biến tính SDS và hấp phụ-giải hấp DDT, hiệu suất có giảm. Tuy nhiên, sau năm lần tái sử dụng, hiệu quả xử lý vẫn đạt trên 80%, chứng tỏ rằng SMAH có thể tái sử dụng tốt sau khi xử lý DDT.



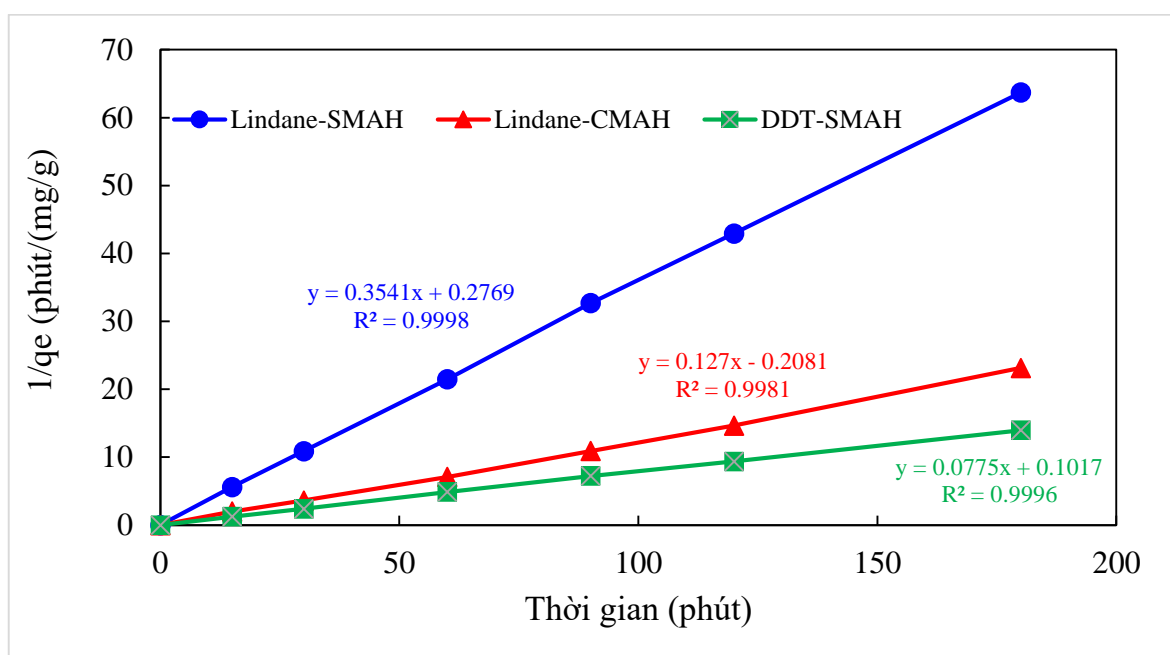
Hình 3.40: Xử lý DDT bằng vật liệu hấp phụ SMAH sau năm lần tái sử dụng

3.5.8. Động học quá trình hấp phụ lindan và DDT lên bề mặt vật liệu biến tính bề mặt

Để nghiên cứu động học của quá trình hấp phụ lindane lên vật liệu SMAH, CMAH và DDT lên vật liệu SMAH, thí nghiệm được thực hiện ở nồng độ ban đầu của lindan và DDT là 200 µg/L, lượng vật liệu hấp phụ tối ưu được sử dụng trong mỗi thí nghiệm tương ứng, thời gian thí nghiệm từ 0 đến 180 phút. Hình 3.41 và Bảng 3.21 thể hiện các thông số trong mô hình động học hấp phụ giả bậc 1 và giả bậc 2.

Bảng 3.21: Giá trị các thông số trong mô hình động học hấp phụ

| Mô hình động học | Thông số | Lindan - SMAH | Lindan- CMAH | DDT- SMAH |
|--------------------|----------------|---------------|--------------|-----------|
| Động học giả bậc 1 | q_e (mg/g) | 2,8264 | 8,4760 | 12,5983 |
| | k_1 (1/phút) | 0,1930 | 0,1440 | 0,2124 |
| | R^2 | 0,5018 | 0,7988 | 0,3158 |
| Động học giả bậc 2 | q_e (mg/g) | 2,8241 | 7,8740 | 12,9032 |
| | k_1 (1/phút) | 0,4528 | 0,0775 | 0,1017 |
| | R^2 | 0,9998 | 0,9981 | 0,9996 |



Hình 3.41: Mô hình động học giả bậc 2 của quá trình hấp phụ lindan và DDT lên vật liệu hấp phụ biến tính bề mặt SMAH và CMAH

Các kết quả tính toán chỉ ra rằng mô hình giả bậc 2 phù hợp hơn so với mô hình giả bậc 1 (giá trị R^2 cao hơn nhiều). Giá trị $R^2 > 0,99$ ở mô hình giả bậc 2 ở tất cả các thí nghiệm hấp phụ lindan trên vật liệu SMAH và CMAH cũng như hấp phụ DDT trên vật liệu SMAH. Trong khi đó, giá trị R^2 lần lượt bằng 0,5018; 0,7988; 0,3158 trong mô hình động học giả bậc 1 đối với quá trình hấp phụ lindan trên SMAH, CMAH và DDT trên SMAH. Kết quả này tương tự như nghiên cứu về động học hấp phụ của kháng sinh oxytetracycline trên vật liệu Al_2O_3 được biến tính bởi SDS [70].

Kết quả tính toán dung lượng hấp phụ của vật liệu hấp phụ biến tính bề mặt tại Hình 3.41 cũng cho thấy dung lượng hấp phụ lindan của vật liệu CMAH lớn hơn khi hấp phụ bằng vật liệu SMAH. Khi sử dụng cùng lượng vật liệu hấp phụ SMAH thì dung lượng hấp phụ DDT lớn hơn dung lượng hấp phụ lindan.

KẾT LUẬN

Với mục tiêu nghiên cứu đã đề ra, kết quả nghiên cứu của luận án đã được những kết quả chính sau:

1. Đã chế tạo thành công các vật liệu

- Vật liệu α -Al(OH)₃ có kích thước nano, được xác định đặc trưng của các vật liệu này bằng các phương pháp XRD, FT-IR, TEM, SEM, EDX, đo thế zeta. Vật liệu nano α -Al(OH)₃ có cấu trúc Bayerite, chứa các nhóm chức đặc trưng Al-OH và OH, diện tích bề mặt riêng 154,4 m²/g, điểm không mang điện 8,0.

- Vật liệu mới SMAH và CMAH chế tạo bằng cách hấp phụ SDS và CTAB trên bề mặt nano α -Al(OH)₃.

2. Đã nghiên cứu xử lý lindan và DDT bằng phương pháp hấp phụ sử dụng vật liệu nano α -Al(OH)₃ biến tính bề mặt bằng SDS

- Điều kiện tối ưu để xử lý lindan bằng vật liệu α -Al(OH)₃ biến tính bằng SDS là: Thời gian hấp phụ 60 phút, lượng vật liệu hấp phụ 25,0 mg/mL và pH = 6,0, lực ion 10 mM NaCl. Khi áp dụng các điều kiện hấp phụ tối ưu, hiệu suất xử lý lindan đạt tối đa 93,68%.

- Điều kiện tối ưu để xử lý DDT bằng vật liệu α -Al(OH)₃ biến tính với SDS là: Thời gian hấp phụ 30 phút, lượng vật liệu hấp phụ 25,0 mg/mL và pH = 8,0, lực ion 0,1 mM NaCl. Khi áp dụng các điều kiện hấp phụ tối ưu, hiệu suất xử lý DDT đạt tối đa 96,14%.

- Áp dụng thành công mô hình 2 bước hấp phụ để mô tả quá trình hấp phụ đẳng nhiệt của Lindan, DDT trên vật liệu nano α -Al(OH)₃ biến tính bằng SDS tại các nồng độ muối NaCl khác nhau.

- Cơ chế hấp phụ trên cơ sở phân tích đặc điểm hấp phụ đẳng nhiệt và đánh giá sự thay đổi điện tích bề mặt thông qua đo phổ hồng ngoại, thay đổi điện tích bề mặt bằng đo thế zeta của vật liệu α -Al(OH)₃ sau khi biến tính bằng SDS và sau khi hấp phụ lindan và DDT là do mixen kép của SDS trên bề mặt tương tác kỵ nước với phân tử lindan và DDT.

3. Đã nghiên cứu xử lý lindan bằng phương pháp hấp phụ sử dụng vật liệu nano α -Al(OH)₃ biến tính bề mặt bằng CTAB

- Điều kiện tối ưu để xử lý lindan bằng vật liệu nano α -Al(OH)₃ biến tính bề mặt bằng CTAB là: Thời gian hấp phụ 60 phút; lượng vật liệu hấp phụ 20,0 mg/mL và pH = 6,0, lực ion 10 mM NaCl. Khi áp dụng các điều kiện hấp phụ tối ưu, hiệu suất xử lý lindan đạt tối đa 97,66%.

- Cơ chế hấp phụ trên cơ sở phân tích đặc điểm hấp phụ đẳng nhiệt và đánh giá sự thay đổi điện tích bề mặt thông qua đo phổ hồng ngoại, thay đổi điện tích bề mặt bằng đo thế zeta của vật liệu α -Al(OH)₃ biến tính với CTAB và sau khi hấp phụ lindan là do sự hình thành mixen kép của CTAB trên bề mặt và lực tương tác kỵ nước với phân tử lindan.

4. Đóng góp mới của luận án

a. Về giá trị khoa học

Luận án là nghiên cứu đầu tiên xử lý lindan và DDT bằng phương pháp hấp phụ sử dụng vật liệu mới nano α -Al(OH)₃ được biến tính bằng chất hoạt động bề mặt mang điện tích âm SDS và chất hoạt động bề mặt mang điện tích dương CTAB với hiệu suất xử lý trên 90%.

b. Về giá trị thực tiễn

Thành công của luận án mở ra hướng nghiên cứu mới trong việc sử dụng vật liệu hấp phụ nano hydroxit kim loại biến tính bằng chất hoạt động bề mặt để xử lý các hợp chất hữu cơ khó phân hủy không phân cực trong môi trường nước.

**DANH MỤC CÔNG TRÌNH KHOA HỌC CỦA TÁC GIẢ LIÊN
QUAN ĐẾN LUẬN ÁN**

- 1 **Thi Hang Nguyen**, Thi Thuy Linh Nguyen, Tien Duc Pham and Thanh Son Le (2020), “Removal of Lindane from Aqueous Solution Using Aluminum Hydroxide Nanoparticles with Surface Modification by Anionic Surfactant”, *Polymers*, 12(4), 960 (ISI-Q1, IF 5.0).
<https://doi.org/10.3390/polym12040960>
- 2 **Thi Hang Nguyen**, Thi Thuy Linh Nguyen, Truong Chinh Nguyen, Thuy Hau Doan, Quang Huong Le, Quang Minh Bui, Thanh Son Le, Tien Duc Pham (2023), “Adsorption behavior of cationic surfactant onto aluminum hydroxide nanoparticles and application in lindane removal”, *Materials Today Communications* 34, 105266 (ISI-Q2, IF 3.8)
<https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2022.105266>
- 3 **Thi Hang Nguyen**, Duy Tung Nguyen, Minh Ngoc Nguyen, Thi Anh Huong Nguyen, Thanh Son Le, Tien Duc Pham (2024), “Adsorptive removal of organochloride pesticides in water using surfactant modified aluminum hydroxide nanoparticles”, *Vietnam Journal of Catalysis and Adsorption*, 13(1), 140-144. ISSN 0866-7411.
<https://doi.org/10.62239/jca.2024.004>

TÀI LIỆU THAM KHẢO

TÀI LIỆU TIẾNG VIỆT

1. Trần, Thị Minh Huệ and Lê, Trọng Dũng (2015), "Hóa chất bảo vệ thực vật Clo hữu cơ trong nước và trầm tích tại trạm quan trắc môi trường biển Nha Trang trong 10 năm gần đây (2005-2014)", *Tuyển tập nghiên cứu biển*, 21(2), pp. 80-87.
2. Trí, Tô Viết Đức and Hùng, Trần Minh (2023), "Đánh giá mức độ tích lũy và rủi ro sinh thái một số PCB và OCP trong trầm tích mặt tại cửa An Hòa thuộc sông Trường Giang, Núi Thành, Quảng Nam", *Tạp chí Khoa học và Công nghệ-Đại học Đà Nẵng*, pp. 63-68.
3. Cục Kiểm soát ô nhiễm, Tổng cục Môi trường, Bộ Tài nguyên và Môi trường (2015), *Báo cáo tổng quan 10 năm*, Thực hiện công ước Stockholm về các chất ô nhiễm hữu cơ khó phân hủy tại Việt Nam 2005-2015.
4. Nguyễn Thanh Tuấn (2019), *Nghiên cứu xử lý hiệu quả DDT bằng phương pháp quang xúc tác sử dụng vật liệu nano composit Fe-CuOx; SBA-15*, Luận án Tiến sĩ Hóa lý thuyết và Hóa lý, Học viện Khoa học và Công nghệ, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.
5. Tổng cục môi trường (2015), *Hiện trạng ô nhiễm môi trường do hóa chất BVTV tồn lưu thuộc nhóm chất hữu cơ khó phân hủy tại Việt Nam*, Dự án xây dựng năng lực nhằm loại bỏ hóa chất BVTV POP tồn lưu tại Việt Nam.

TÀI LIỆU TIẾNG ANH

6. Adak, Asok, Bandyopadhyay, Manas, and Pal, Anjali (2005), "Removal of crystal violet dye from wastewater by surfactant-modified alumina", *Separation purification technology*, 44 (2), pp. 139-144.
7. Ahmed, Sarah Mustafa, Taha, Mohd Raihan, and Taha, Omer Muhie Eldeen (2018), "Kinetics and isotherms of dichlorodiphenyltrichloroethane (DDT) adsorption using soil-zeolite mixture", *Nanotechnology for Environmental Engineering*, 3, pp. 1-20.

8. Alinsafi, A, et al. (2005), "Electro-coagulation of reactive textile dyes and textile wastewater", *Chemical engineering processing: Process intensification*, 44 (4), pp. 461-470.
9. Ashraf, Muhammad Aqeel (2017), "Persistent organic pollutants (POPs): a global issue, a global challenge", *Environmental Science and Pollution Research*, 24, pp. 4223–422.
10. Aziz, NAA, Palaniandy, P, and Aziz, Hamidi A (2017), "Photocatalytic degradation of lindane and DDT using TiO₂/solar light by response surface methodology", *Sci Int*, 29 (1), pp. 63-63.
11. Barlow, Susan M, Sullivan, Frank M, and Miller, Richard K (2015), "2.23 - Occupational, industrial and environmental agents", *Drugs during pregnancy and lactation*, Elsevier, pp. 599-638.
12. Benezeth, Pascale, Palmer, Donald A, and Wesolowski, David J (1997), "The aqueous chemistry of aluminum. A new approach to high-temperature solubility measurements", *Geothermics*, 26 (4), pp. 465-481.
13. Birke, V, Mattik, J, and Runne, D (2004), "Mechanochemical reductive dehalogenation of hazardous polyhalogenated contaminants", *Journal of materials science*, 39, pp. 5111-5116.
14. Boucher, Francis R and Lee, Fred G (1972), "Adsorption of lindane and dieldrin pesticides on unconsolidated aquifer sands", *Environmental Science & Technology*, 6 (6), pp. 538-543.
15. Campbell, Richard A, et al. (2004), "External reflection FTIR spectroscopy of the cationic surfactant hexadecyltrimethylammonium bromide (CTAB) on an overflowing cylinder", *Langmuir*, 20 (20), pp. 8740-8753.
16. Chen, Shubing, et al. (2007), "Determination of organochlorine pesticide residues in rice and human and fish fat by simplified two-dimensional gas chromatography", *Food Chemistry*, 104 (3), pp. 1315-1319.

17. Chu, Thi Phuong Minh, et al. (2019), "Synthesis, characterization, and modification of alumina nanoparticles for cationic dye removal", *Materials Letters*, 12 (3), p. 450.
18. Dąbrowski, A (2001), "Adsorption—from theory to practice", *Advances in colloid interface science*, 93 (1-3), pp. 135-224.
19. Dąbrowski, Bartosz, Zaleska, Adriana, and Hupka, Jan *Dechlorination of lindane, p/p-DDT and methoxychlor during TiO₂-enhanced photocatalysis*, Technical University of Gdansk, Department of Chemical Technology.
20. Dang, Hieu Minh, et al. (2022), "Phyto-Fenton remediation of a dichloro-diphenyl-trichloroethane contaminated site in Ha Tinh Province, Vietnam", *Scientific reports*, 12 (1), p. 16460.
21. Deželić, N, Bilinski, H, and Wolf, RHH (1971), "Precipitation and hydrolysis of metallic ions—IV: Studies on the solubility of aluminum hydroxide in aqueous solution", *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 33 (3), pp. 791-798.
22. Dinh, Thi Diu, et al. (2022), "Removal of beta-lactam antibiotic in water environment by adsorption technique using cationic surfactant functionalized nanosilica rice husk", *Environmental Earth Sciences*, 210, p. 112943.
23. Dorsey, Alfred (2005), *Toxicological profile for alpha-, beta-, gamma, and delta-hexachlorocyclohexane*, Agency for Toxic Substances and Disease Registry.
24. Faroon, Obaid, et al. (2022), Toxicological profile for DDT, DDE, and DDD, Services, U.S. Department of Health and human, Editor^Editors, Agency for Toxic Substances and disease Registry.
25. Fitzpatrick, Lisa J and Dean, John R (2002), "Extraction solvent selection in environmental analysis", *Analytical chemistry*, 74 (1), pp. 74-79.
26. Franks, George V and Gan, Yang (2007), "Charging behavior at the alumina–water interface and implications for ceramic processing", *Journal of the American Ceramic Society*, 90 (11), pp. 3373-3388.

27. Georgiou, Dimitri, Melidis, Paraschos, and Aivasidis, A (2002), "Use of a microbial sensor: inhibition effect of azo-reactive dyes on activated sludge", *Bioprocess biosystems engineering*, 25, pp. 79-83.
28. Ghosh, Subrata, et al. (2009), "Adsorption behavior of lindane on *Rhizopus oryzae* biomass: Physico-chemical studies", *Journal of Hazardous Materials*, 172 (1), pp. 485-490.
29. Guo, Jianzhong, Chen, Shunwei, Liu, Li, Li, Bing, Yang, Ping, Zhang, Lijun, and Feng, Yanlong (2012), "Adsorption of dye from wastewater using chitosan–CTAB modified bentonites", *Journal of Colloid and Interface Science*, 382, pp. 61-66.
30. Gupta, Vinod K, et al. (2002), "Removal of lindane and malathion from wastewater using bagasse fly ash—a sugar industry waste", *Water Research*, 36 (10), pp. 2483-2490.
31. Ha, Nguyen Thi Thu, Be, Pham Thi, and Ha, Nguyen Ngoc (2021), "Adsorption of lindane (γ -hexachlorocyclohexane) on nickel modified graphitic carbon nitride: a theoretical study", *RSC advances*, 11 (34), pp. 21048-21056.
32. Haarstad, Ketil and Fresvig, Marianne (2000), "The influence of organic matter and pH on DDT aqueous solubility", *Soil and Sediment Contamination*, 9 (4), pp. 347-358.
33. Hall, Annegret K, et al. (1996), "Mechanochemical reaction of DDT with calcium oxide", *Environmental science technology*, 30 (12), pp. 3401-3407.
34. Harada, Takanori, et al. (2016), "Toxicity and carcinogenicity of dichlorodiphenyltrichloroethane (DDT)", *Toxicological research*, 32 (1), pp. 21-33.
35. Harner, Tom, et al. (2006), "Global pilot study for persistent organic pollutants (POPs) using PUF disk passive air samplers", *Environmental Pollution*, 144 (2), pp. 445-452.
36. Hill, David W and McCarty, Perry L (1967), "Anaerobic degradation of selected chlorinated hydrocarbon pesticides", *Journal*, pp. 1259-1277.

37. Hsu, Pa Ho (1989), "Aluminum hydroxides and oxyhydroxides", *Minerals in soil environments*, 1, pp. 331-378.
38. Ishiguro, Munehide and Koopal, Luuk K (2016), "Surfactant adsorption to soil components and soils", *Advances in colloid and interface science*, 231, pp. 59-102.
39. Jagnow, G, Haider, KEPC, and Ellwardt, P -Chr (1977), "Anaerobic dechlorination and degradation of hexachlorocyclohexane isomers by anaerobic and facultative anaerobic bacteria", *Archives of microbiology*, 115, pp. 285-292.
40. Janošević-Ležaić, Aleksandra, Paunović, Nikola, and Pejić, Nataša (2014), "Thermodynamics of micellization of hexadecyltrimethylammonium bromide in propylene glycol-water mixture: a conductivity study", *Facta universitatis-series: Physics, Chemistry Technology*, 12 (1), pp. 17-26.
41. Kasprzyk-Hordern, Barbara (2004), "Chemistry of alumina, reactions in aqueous solution and its application in water treatment", *Advances in colloid interface science*, 110 (1-2), pp. 19-48.
42. Kelce, William R, et al. (1995), "Persistent DDT metabolite p, p'-DDE is a potent androgen receptor antagonist", *Nature*, 375 (6532), pp. 581-585.
43. Kile, Daniel E and Chiou, Cary T (1989), "Water solubility enhancements of DDT and trichlorobenzene by some surfactants below and above the critical micelle concentration", *Environmental Science and Technology*, 23 (7), pp. 832-838.
44. Kouras, Athanasios, et al. (1998), "Removal of pesticides from aqueous solutions by combined physicochemical processes—the behaviour of lindane", *Environmental pollution*, 103 (2-3), pp. 193-202.
45. Krishna, K Rama and Philip, Ligy (2008), "Adsorption and desorption characteristics of lindane, carbofuran and methyl parathion on various Indian soils", *Journal of hazardous materials*, 160 (2-3), pp. 559-567.

46. Kumar, Eva, et al. (2014), "Interaction of anionic pollutants with Al-based adsorbents in aqueous media – A review", *Chemical Engineering Journal*, 241, pp. 443-456.
47. Khan, Sanaullah, et al. (2019), "Exhaustive photocatalytic lindane degradation by combined simulated solar light-activated nanocrystalline TiO₂ and inorganic oxidants", *Catalysts*, 9 (5), p. 425.
48. Langmuir, Irving (1916), "The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part I. Solids", *Journal of the American chemical society*, 38 (11), pp. 2221-2295.
49. Liyan, Song, et al. (2007), "Biomimetic fat cell (BFC) preparation and for lindane removal from aqueous solution", *Journal of hazardous materials*, 146 (1-2), pp. 289-294.
50. M.S. El-Shahawi, A. Hamza, A.S. Bashammakh, W.t. Al-Saggaf (2010), "An Overview on the accumulation, distribution, transformations, toxicity and analytical methods for the monitoring of persistent organic pollutants", *Talanta*, 80, pp. 1587-1597.
51. Massoud, Ahmed, et al. (2017), "Chemical and biological remediation of lindane residue in aqueous media", *International Journal of Scientific and Engineering Research*, 8 (11), pp. 1117-1160pp.
52. Metcalf, Robert Lee (1955), *Organic Insecticides. Their Chemistry and Mode of Action*, New York, N.Y. & London, Interscience Publ., Inc., 392.
53. Middeldorp, Peter JM, et al. (1996), "Biotransformation of α -, β -, γ -, and δ -hexachlorocyclohexane under methanogenic conditions", *Environmental Science Technology*, 30 (7), pp. 2345-2349.
54. Myers, Drew (2020), *Surfactant science and technology*, John Wiley & Sons.
55. Nitoi, Ines, Oncescu, Tatiana, and Oancea, Petruta %J Journal of Industrial (2013), "Mechanism and kinetic study for the degradation of lindane by photo-Fenton process", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 19 (1), pp. 305-309.

56. Nguyen, Tong Xuan, et al. (2019), "Seasonal, spatial variation, and potential sources of organochlorine pesticides in water and sediment in the lower reaches of the Dong Nai River system in Vietnam", *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 77, pp. 514-526.
57. Nguyen, Thi Hang, et al. (2023), "Adsorption behavior of cationic surfactant onto aluminum hydroxide nanoparticles and application in lindane removal", *Materials Today Communications*, 34, p. 105266.
58. Nguyen, Thi Hang, et al. (2020), "Removal of lindane from aqueous solution using aluminum hydroxide nanoparticles with surface modification by anionic surfactant", *Polymers*, 12 (4), p. 960.
59. Nguyen, Thi Minh Thu, et al. (2018), "Adsorption of anionic surfactants onto alumina: characteristics, mechanisms, and application for heavy metal removal", *International Journal of Polymer Science*, 2018, pp. 1-11.
60. Paria, Santanu and Khilar, Kartic C (2004), "A review on experimental studies of surfactant adsorption at the hydrophilic solid–water interface", *Advances in colloid interface science*, 110 (3), pp. 75-95.
61. Pariatamby, Agamuthu and Kee, Yang Ling (2016), "Persistent organic pollutants management and remediation", *Procedia Environmental Sciences*, 31, pp. 842-848.
62. Piccin, Jeferson Steffanello, et al. (2017), "Adsorption isotherms in liquid phase: experimental, modeling, and interpretations", *Adsorption processes for water treatment purification*, pp. 19-51.
63. Pham, Tien Duc, et al. (2017), "Adsorptive removal of ammonium ion from aqueous solution using surfactant-modified alumina", *Environmental Chemistry*, 14(5), pp. 327-337.
64. Pham, Tien Duc, Kobayashi, Motoyoshi, and Adachi, Yasuhisa (2013), "Interfacial characterization of α -alumina with small surface area by streaming potential and chromatography", *Colloids Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects*, 436, pp. 148-157.

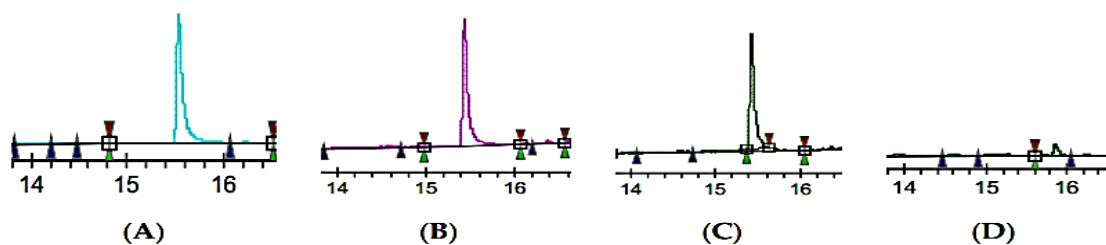
65. Pham, Tien Duc, Kobayashi, Motoyoshi, and Adachi, Yasuhisa (2015), "Adsorption of anionic surfactant sodium dodecyl sulfate onto alpha alumina with small surface area", *Colloid Polymer Science*, 293, pp. 217-227.
66. Pham, Tien Duc, Kobayashi, Motoyoshi, and Adachi, Yasuhisa (2015), "Adsorption of anionic surfactant sodium dodecyl sulfate onto alpha alumina with small surface area", *Colloid and Polymer Science*, 293, pp. 217-227.
67. Pham, Tien Duc, et al. (2017), "Adsorptive removal of copper by using surfactant modified laterite soil", *Journal of Chemistry*, 2017.
68. Pham, Tien Duc, et al. (2017), "Adsorptive removal of copper by using surfactant modified laterite soil", *Journal of Chemistry*, 2017 (1), p. 1986071.
69. Pham, Tien Duc, et al. (2020), "Adsorption characteristics of anionic surfactant onto laterite soil with differently charged surfaces and application for cationic dye removal", *Journal of Molecular Liquids*, 301, p. 112456.
70. Pham, Tien Duc, et al. (2019), "Adsorption characteristics of molecular oxytetracycline onto alumina particles: The role of surface modification with an anionic surfactant", *Journal of Molecular Liquids*, 287, p. 110900.
71. Qiu, Hui, et al. (2009), "Critical review in adsorption kinetic models", *Journal of Zhejiang University-Science A*, 10 (5), pp. 716-724.
72. Quintero, Juan Carlos, et al. (2007), "Bioremediation of HCH present in soil by the white-rot fungus *Bjerkandera adusta* in a slurry batch bioreactor", *International Biodeterioration Biodegradation*, 60 (4), pp. 319-326.
73. Quintero, Juan Carlos, et al. (2005), "Anaerobic degradation of hexachlorocyclohexane isomers in liquid and soil slurry systems", *Chemosphere*, 61(4), pp. 528-536.
74. Ratola, Nuno, Botelho, Cidália, and Alves, Arminda (2003), "Influence of metals on lindane adsorption onto pine bark", *Water, Air and Soil Pollution: Focus*. 3, pp. 181-188.
75. Ricking, M and Schwarzbauer, J (2012), "DDT isomers and metabolites in the environment: an overview", *Environmental chemistry letters*, 10, pp. 317-323.

76. Rigas, F, et al. (2009), "Bioremediation of lindane contaminated soil by *Pleurotus ostreatus* in non sterile conditions using multilevel factorial design", *Water, air, soil pollution*, 197, pp. 121-129.
77. Sáez, Juliana María, et al. (2017), "An overview on microbial degradation of lindane", *Microbe-induced degradation of pesticides*, pp. 191-212.
78. Sahu, Siddhartha K, et al. (1990), "Degradation of alpha-, beta-, and gamma-hexachlorocyclohexane by a soil bacterium under aerobic conditions", *Applied and Environmental Microbiology*, 56 (11), pp. 3620-3622.
79. Salazar, H, et al. (2016), "Poly (vinylidene fluoride-hexafluoropropylene)/bayerite composite membranes for efficient arsenic removal from water", *Materials Chemistry and Physics*, 183, pp. 430-438.
80. Sang, Susan, Petrovic, Sanya, and Cuddeford, Vijay (1999), "Lindane—a review of toxicity and environmental fate", *World Wildl Fund Can*, 1724.
81. Shabeer, TP Ahammed, et al. (2014), "Simultaneous removal of multiple pesticides from water: effect of organically modified clays as coagulant aid and adsorbent in coagulation–flocculation process", *Environmental technology*, 35 (20), pp. 2619-2627.
82. Somasundaran, P and Kunjappu, Joy T (1989), "In-situ investigation of adsorbed surfactants and polymers on solids in solution", *Colloids and Surfaces*, 37, pp. 245-268.
83. Sperline, RP, Song, Yuan, and Freiser, H (1992), "Fourier transform infrared attenuated total reflection spectroscopy linear dichroism study of sodium dodecyl sulfate adsorption at the alumina/water interface using alumina-coated optics", *Langmuir*, 8 (9), pp. 2183-2191.
84. Sprynskyy, Myroslav, Ligor, Tomasz, and Buszewski, Bogusław (2008), "Clinoptilolite in study of lindane and aldrin sorption processes from water solution", *Journal of Hazardous Materials*, 151 (2-3), pp. 570-577.

85. Vassilev, Kosta and Kambourova, Veska (2006), "Pesticides as global environmental pollutants", *Chemicals as intentional and accidental global environmental threats*, Springer, pp. 173-191.
86. Vladimir Turusov, Valery Rakitsky, and Lorenzo Tomatis (February 2002), "Dichlorodiphenyltrichloroethane (DDT): Ubiquity, Persistence, and Risks", *Environmental Health Perspectives*, 110, pp. 125-128.
87. Volkering, F, Breure, AM, and Rulkens, WH (1997), "Microbiological aspects of surfactant use for biological soil remediation", *Biodegradation*, 8, pp. 401-417.
88. Young, E and Banks, CJ (1998), "The removal of lindane from aqueous solution using a fungal biosorbent: The influence of pH, temperature, biomass concentration, and culture age", *Environmental technology*, 19 (6), pp. 619-625.
89. Zhang, Rui and Somasundaran, P (2006), "Advances in adsorption of surfactants and their mixtures at solid/solution interfaces", *Advances in colloid and interface science*, 123, pp. 213-229.
90. Zhang, Xiaohui, et al. (2021), "NaOH-activated persulfate-assisted mechanochemical mechanism and removal of lindane from contaminated soil", *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9 (4), p. 105391.
91. Zhang, Zhaorong, et al. (2002), "Mesoporous forms of γ -Al₂O₃", *Journal of the American Chemical Society*, 124 (8), pp. 1592-1593.
92. Minh, Nguyen Hung, et al. (2007), "Pollution sources and occurrences of selected persistent organic pollutants (POPs) in sediments of the Mekong River delta, South Vietnam", *Chemosphere*, 67 (9), pp. 1794-1801.
93. Saez, Juliana M, et al. (2014), "Enhanced lindane removal from soil slurry by immobilized *Streptomyces* consortium", *International Biodeterioration & Biodegradation*, 93, pp. 63-69.

PHỤ LỤC

Phụ lục 1. Sắc ký đồ của lindan



Sắc ký đồ trên thiết bị GC-ECD xác định 200 $\mu\text{g/L}$ lindan (A), không có vật liệu hấp phụ chỉ có mặt của SDS (B), sau khi hấp phụ lên vật liệu nano-nhôm hydroxit tổng hợp (C) và sau khi hấp phụ lên nano-nhôm hydroxit biến tính bề mặt bằng SDS (SMAH) (D)

Phụ lục 2. Kết quả phân tích hàm lượng lindan và DDT trong quá trình khảo sát ảnh hưởng của pH khi nghiên cứu loại bỏ các hợp chất trên bằng vật liệu $\alpha\text{-Al(OH)}_3$ biến tính bằng chất hoạt động bề mặt SDS và CTAB

Bảng 1. Nồng độ của lindan trong thí nghiệm khảo sát ảnh hưởng của pH khi nghiên cứu loại bỏ hợp chất bằng vật liệu CMAH

| pH | Diện tích pic | Nồng độ lindan ($\mu\text{g/L}$) |
|----|---------------|------------------------------------|
| 3 | 2120 | 67,821 |
| 4 | 1619 | 54,843 |
| 5 | 1768 | 58,703 |
| 6 | 1686 | 56,578 |
| 7 | 2709 | 83,078 |
| 8 | 2840 | 86,472 |
| 9 | 2120 | 67,821 |
| 11 | 1673 | 56,242 |

Bảng 2. Nồng độ của DDT trong thí nghiệm khảo sát ảnh hưởng của pH khi nghiên cứu loại bỏ hợp chất bằng vật liệu SMAH

| pH | Diện tích pic | Nồng độ DDT ($\mu\text{g/L}$) |
|-----------|----------------------|---|
| 3 | 1167 | 23,607 |
| 4 | 3179 | 39,837 |
| 5 | 3062 | 38,897 |
| 6 | 926 | 21,663 |
| 7 | 871 | 21,220 |
| 8 | 624 | 19,230 |
| 9 | 783 | 20,520 |
| 10 | 3040 | 38,715 |
| 11 | 1444 | 25,843 |