



(12) BẢN MÔ TẢ SÁNG CHẾ THUỘC BẰNG ĐỘC QUYỀN SÁNG CHẾ

(19) Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN)
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ

(11)



1-0036550

(51)^{2006.01} B01J 20/30; C01B 33/12; B01J 20/10

(13) B

(21) 1-2021-05428

(22) 01/09/2021

(45) 25/08/2023 425

(43) 25/11/2021 404

(73) 1. Trần Đình Minh (VN)

Đại Học Giáo dục, Đại Học Quốc Gia Hà Nội, 144 Xuân Thủy, Cầu Giấy, Hà Nội

2. Hoàng Thu Hà (VN)

Đại học Giáo dục, Đại học Quốc gia Hà Nội, 144 Xuân Thủy, Cầu Giấy, Hà Nội

(72) Trần Đình Minh (VN); Hoàng Thu Hà (VN); Vũ Minh Trang (VN); Vũ Phương Liên (VN); Hoàng Lý Tuấn Long (VN); Hoàng Lý Bảo Long (VN); Kim Thăng Long (VN).

(54) QUY TRÌNH TỔNG HỢP VẬT LIỆU NANOCOMPOSIT SILIC OXIT BIẾN TÍNH ĐƯỢC TẠO NHÓM CHỨC TRÊN BỀ MẶT DÙNG LÀM VẬT LIỆU HẤP PHỤ CADIMI TRONG NƯỚC

(57) Sáng chế đề cập đến quy trình tổng hợp vật liệu nanocomposit silic oxit biến tính được tạo nhóm chức trên bề mặt dùng làm vật liệu hấp phụ cadimi trong nước bao gồm các bước sau: điều chế vật liệu nano silic oxit (SiO_2) bằng phương pháp thủy phân tetraetoxysilan (TEOS); chức năng hóa nano silic oxit đồng thời hoặc lần lượt bằng hai polyme kết dính hoạt động bề mặt là (3-aminopropyl) trietoxysilan (APTES) và polyanilin (PANI) nhằm tạo ra các nhóm chức có lợi cho quá trình hấp phụ Cd(II) trên bề mặt silic oxit như silanol, amin, carboxyl và hydroxyl. Ngoài ra, sáng chế còn đề cập đến nanocomposit silic oxit biến tính được tạo nhóm chức bề mặt để loại bỏ kim loại Cd(II) thu được từ quy trình nêu trên.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế thuộc lĩnh vực hóa học bảo vệ môi trường, chế tạo vật liệu tổ hợp nanocomposit có khả năng hấp phụ và loại bỏ kim loại độc cadimi (Cd) trong nước. Cụ thể là, sáng chế đề cập đến quy trình tổng hợp hạt silic oxit tổ hợp với các polyme hoạt động bề mặt trên nền dung môi etanol. Sản phẩm có nhiều tính chất ưu việt nên khi đưa vào sử dụng đem lại hiệu quả cao, thân thiện với sức khỏe con người và môi trường. Ngoài ra, sáng chế còn đề cập đến vật liệu thu được từ quy trình này.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Hiện nay, Việt Nam trong quá trình công nghiệp hóa, hiện đại hóa với các ngành công nghiệp nặng phát triển như gang thép, điện tử, dầu khí. Sự phát triển mạnh của nền kinh tế, nhu cầu đời sống ngày càng gia tăng, các hoạt động trong công nghiệp khai thác quặng và sinh hoạt càng được đẩy mạnh. Đó cũng là nguyên nhân dẫn đến ô nhiễm kim loại nặng trầm trọng như hiện nay. Trong đó, Cd(II) là một kim loại có nguồn gốc từ các chất thải công nghiệp, trong chất thải khi khai thác quặng. Cd(II) là nguyên tố độc hại với sinh vật và con người được thải ra môi trường từ những nguồn nước chưa được xử lý theo đúng quy định. Độc tính của Cd(II) có thể gây ra huyết áp cao, đau thận, phá huỷ các mô và tế bào máu, và ảnh hưởng tới hệ thần kinh. Nếu phơi nhiễm trong thời gian dài với hàm lượng Cd(II) cao thì sẽ có triệu chứng viêm phế quản, viêm phổi (như ho, đau ngực, sốt), hoặc bệnh ung thư phổi. Một vài nghiên cứu cho thấy nhiễm độc Cd(II) có thể gây ra các bệnh ung thư trong cơ thể người.

Cd(II) là một kim loại khó bị phân hủy sinh học bằng các công nghệ xử lý thông thường. Đã có một số quy trình xử lý Cd(II) nhưng vẫn còn bộc lộ những tồn tại và hạn chế nhất định như các chất ô nhiễm thứ cấp sau xử lý (bùn thải), chưa xử lý triệt để ở nồng độ cao (các quy trình sinh học, vi sinh,...), cần không gian lớn để xử lý, ao/bể điều hòa (hệ AAO yếm khí-thiếu khí-hiếu khí). Tuy nhiên với những quy trình truyền thống này chưa đạt được hiệu quả cao. Chính vì thế nhu cầu tìm ra những hướng đi mới để xử lý ô nhiễm kim loại Cd(II), quá trình chế tạo ra vật liệu hấp phụ tiết kiệm và đem lại hiệu quả xử lý Cd(II) cao hơn so với trước đây, thân thiện môi trường sống luôn được khuyến khích và hỗ trợ. Với lý do nêu trên, việc xử lý nguồn nước bị nhiễm kim loại nặng chính là loại bỏ nguyên tố Cd ra khỏi môi trường, đặc biệt là môi trường nước. Nhằm mục đích xử lý tối đa độc tính của Cd(II), tiết kiệm chi phí, nhanh, và giảm thiểu việc giải quyết các sản phẩm phụ như bùn sinh học thì công nghệ hấp phụ là một trong những kỹ thuật hiệu quả nhất để khắc phục tình trạng này.

Để hấp phụ Cd(II) trong nước, đã biết các nghiên cứu sử dụng vật liệu silic oxit để xử lý loại bỏ Cd trong nước thải, chẳng hạn, bài báo “Application of nano-silica particles generated from offshore white sandstone for cadmium ions elimination from aqueous media”, trên tạp chí Environmental Technology & Innovation 19 (2020). Tài liệu “Biosorption of aquatic cadmium (II) by unmodified rice straw”, tác giả Y. Ding và cộng sự đã sử dụng vật liệu từ rơm rạ để loại bỏ Cd từ nước thải với quy mô lớn vì các ưu điểm của quy trình này như thời gian cân bằng hấp phụ ngắn, khả năng hấp phụ sinh học cao (13,9 mg/g) và hiệu suất hấp phụ (HSHP) cao ở khoảng pH từ 5,0 đến 6,0. Cũng đã có các nghiên cứu nhằm làm tăng khả năng hấp phụ của vật liệu nano silic oxit để loại bỏ Cd(II) bằng cách tạo ra các nhóm chức trên bề mặt của nano silic oxit, chẳng hạn trong bài báo “EXAFS and DFT study of the cadmium and lead adsorption on modified silica nanoparticles” trên tạp chí Spectrochimica Acta Part A: Molecular and

Biomolecular Spectroscopy, Volume 151, 2015. Trong nghiên cứu này, các tác giả đã biến vật liệu nano silic oxit bằng (3-aminopropyl) trietoxysilan (APTES) để tạo ra các nhóm chức -NH trên bề mặt vật liệu nano silic oxit để tăng khả năng hấp phụ kim loại nặng. Việc loại bỏ Cd^{2+} chủ yếu thông qua hấp phụ bề mặt thông qua các nhóm chứa oxy như COOH^- , OH^- của nhóm tác giả H. Wang trong tài liệu “Removal of Pb(II), Cu(II), and Cd(II) from aqueous solutions by biochar derived from KMnO_4 treated hickory wood”.

Các nghiên cứu nêu trên đã chế tạo được vật liệu nano có nguồn gốc từ silic oxit với các polyme hoạt động bề mặt, để loại bỏ Cd(II) khỏi môi trường nước, tuy nhiên, chưa có vật liệu tổ hợp hiệp đồng với PANI và APTES đạt hiệu suất cao. Ngoài ra, các vật liệu đó vẫn còn một số hạn chế như hệ số hấp phụ kim loại vẫn chưa cao, giá thành và chi phí sản xuất vật liệu còn phức tạp và tốn kém, vật liệu chưa ổn định. Sáng chế được tạo ra để giải quyết các vấn đề này.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Mục đích của sáng chế là đề xuất quy trình điều chế vật liệu tổ hợp nanocomposit có khả năng loại bỏ kim loại độc Cd(II) với hiệu suất hấp phụ cao và với chi phí giảm nhằm thay thế các vật liệu xử lý Cd(II) trước đây chưa thực sự đạt hiệu quả, và còn sinh ra các sản phẩm phụ ảnh hưởng tới môi trường (bùn thải). Vật liệu có độ bền nhiệt cao, khả năng tái sử dụng lâu dài và diện tích bề mặt riêng (BET) lớn.

Để đạt được mục đích nêu trên, sáng chế đề xuất quy trình tổng hợp vật liệu nanocomposit silic oxit biến tính được tạo nhóm chức trên bề mặt dùng làm vật liệu hấp phụ cadimi trong nước bao gồm các bước sau:

a) Điều chế vật liệu nano silic oxit (SiO_2) bằng phương pháp thủy phân tetraetoxysilan (TEOS) theo các công đoạn sau: nhỏ từ từ để phân tán đều dung dịch TEOS vào hỗn hợp dung môi gồm $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, nước cất và NH_4OH theo tỷ lệ thể tích lần lượt là 6/36/1/1, và phân tán bằng máy siêu

âm trong khoảng thời gian từ 20-50 phút. Sau đó lọc thu sản phẩm kết tủa bằng máy quay ly tâm rồi rửa sạch bằng nước cất, sấy kết tủa thu được ở nhiệt độ 300°C trong 2-5 giờ, để nguội và nghiền mịn để thu được bột nano silic oxit có kích thước hạt oxit nằm trong khoảng từ 50-70nm.

b) Chức năng hóa nano silic oxit đồng thời bằng hai polyme kết dính hoạt động bề mặt là (3-aminopropyl) trietoxysilan (APTES) và polyanilin (PANI) để tạo ra các nhóm chức có lợi cho quá trình hấp phụ Cd(II) trên bề mặt silic oxit theo các công đoạn sau: phân tán khoảng 0,2 - 0,6 g SiO₂ trong 100 - 300mL dung dịch axit HCl và tiến hành khuấy siêu âm ở nhiệt độ phòng để tạo ra huyền phù SiO₂. Sau đó, thêm đồng thời 5 -15mL dung dịch monome anilin có công thức hóa học (CTHH) là C₆H₅NH₂, và 5-20mL dung dịch (3-aminopropyl)triethoxysilan (APTES) có CTHH là H₂N(CH₂)₃Si(OC₂H₅)₃ vào dung dịch huyền phù SiO₂ để các nhóm chức hấp phụ trên các hạt SiO₂. Sau đó thêm từ từ 0,02 đến 0,08 g chất hoạt động bề mặt natri dodecyl sufat (SDS) có CTHH là CH₃(CH₂)₁₁OSO₃Na vào. Hỗn hợp này sau đó được khuấy siêu âm trong khoảng từ 20 đến 50 phút, và bổ sung tiếp 200 - 600mL dung dịch C₂H₅OH vào trong hỗn hợp này để phản ứng oxy hóa hóa học xảy ra. Hệ phản ứng này trong 3 giờ ở 25°C. Sau đó lọc hỗn hợp ra và rửa bằng nước cất, và etanol nhiều lần để loại bỏ các tạp chất, và nung ở nhiệt độ 200°C trong 2 giờ, trong đó hàm lượng của các thành phần nêu trên là được lấy theo tỷ lệ, thu được chất rắn là bột nano silic oxit biến tính đã được chức năng hóa bề mặt bằng APTES và PANI (đặt tên vật liệu cuối này là SAP) có hàm lượng phần trăm theo khối lượng các nguyên tố là như sau: Si từ 35 đến 55%; C từ 30 đến 35%; O từ 5 đến 11%; và N từ 1 đến 3%.

Vật liệu nanocomposit SAP được điều chế bằng kỹ thuật đồng trùng hợp tại chỗ, trong đó SiO₂ liên kết với APTES và PANI liên kết bằng các tương tác tĩnh điện.

Theo một phương án khác, sáng chế đề cập quy trình tổng hợp vật liệu nanocomposit silic oxit biến tính được tạo nhóm chức trên bề mặt dùng làm vật liệu hấp phụ kim loại nặng trong nước bao gồm các bước sau:

a) Điều chế vật liệu nano silic oxit (SiO_2) bằng phương pháp thủy phân TEOS theo các công đoạn sau: nhỏ từ từ để phân tán đều dung dịch TEOS vào hỗn hợp dung môi gồm $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, nước cất và NH_4OH theo tỷ lệ thể tích của $\text{TEOS}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/\text{Nước cất}/\text{NH}_4\text{OH}$ lần lượt như sau: 6/36/1/1, và phân tán bằng máy siêu âm trong khoảng từ 20 đến 50 phút. Sau đó lọc thu sản phẩm kết tủa bằng máy quay ly tâm rồi rửa sạch bằng nước cất, sấy kết tủa thu được ở nhiệt độ 300°C trong 2-5 giờ, để nguội và nghiền mịn để thu được bột nano silic oxit có kích thước nằm trong khoảng từ 50-70 nm.

b) Chức năng hóa bột nano silic oxit thu được ở bước trên bằng APTES theo các công đoạn sau: phân tán 0,2 - 0,6 g SiO_2 trong 100 - 300 mL dung dịch axit HCl và khuấy siêu âm ở nhiệt độ phòng, sau đó nhỏ từ từ 5 - 20mL dung dịch APTES vào và 200 - 600 mL dung môi $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ được thêm vào trong hỗn hợp dung dịch, để quá trình phản ứng xảy ra trong 3 giờ ở 25°C , khi hệ phản ứng đang xảy ra thì thêm từ từ 0,02 - 0,08 g chất hoạt động bề mặt SDS vào hệ, sau đó lọc để thu kết tủa và rửa kết tủa này bằng nước cất, sau đó sấy khô ở nhiệt độ 105°C trong 6 giờ, thu được bột nano silic oxit biến tính đã được chức năng hóa bề mặt bằng APTES ($\text{SiO}_2/\text{APTES}$).

c) Liên kết PANI lên $\text{SiO}_2/\text{APTES}$ đã được chức năng hóa bề mặt thu được ở bước (b) theo các công đoạn sau: phân tán vật liệu $\text{SiO}_2/\text{APTES}$ thu được trong bước (b) trong 50-150 mL dung dịch axit HCl và khuấy siêu âm trong vòng 3 giờ, nhỏ từ từ 5 - 15mL dung dịch PANI vào bình phản ứng, tiếp tục khuấy đều và siêu âm thêm khoảng 30 phút, lọc để thu được sản phẩm kết tủa trắng, và rửa bằng nước cất rồi nung ở nhiệt độ 300°C trong 3 giờ, sau đó nghiền mịn để

thu được sản phẩm nanocomposit silic oxit được biến tính được tạo nhóm chức trên bề mặt, trong đó hàm lượng của các thành phần nêu trên là được lấy theo tỷ lệ, và sản phẩm này có hàm lượng phần trăm theo khối lượng các nguyên tố là như sau: Si từ 30 đến 50%; C từ 20 đến 32%; O từ 10 đến 15%; và N từ 5 đến 8%.

Theo một khía cạnh, sáng chế cũng đề xuất vật liệu nanocomposit silic oxit biến tính được tạo nhóm chức trên bề mặt được tạo ra bằng các quy trình nêu trên.

Quy trình theo theo sáng chế có các sự khác biệt chính như sau: đầu tiên, quy trình điều chế nano silic oxit tạo ra khác biệt với sự tham gia của công nghệ phân tán vật liệu bằng máy siêu âm (bath sonicator) giúp quá trình phân tán TEOS và dung dịch NH_4OH được diễn ra đều hơn, công đoạn loại bỏ các tạp chất trở nên dễ dàng so với việc sử dụng máy khuấy từ như trước đây (magnetic stirring). Sử dụng công nghệ khuấy bằng máy siêu âm trong quá trình trộn dung dịch TEOS với dung dịch etanol và quá trình thủy phân TEOS với dung dịch ammonia NH_4OH được pha trộn bằng máy sóng siêu âm, sau đó hỗn hợp lỏng được quay ly tâm ở tốc độ 4000 vòng/phút và được rửa sạch bằng cồn, nước cất để loại bỏ hoàn toàn các tạp chất. Thứ hai, quy trình theo sáng chế, khác biệt ở chỗ, thời gian điều chế và nhiệt độ của phản ứng nano SiO_2 là sự vượt trội tiếp theo của quy trình này. Cụ thể, thời gian phân tán SiO_2 trong dung dịch axit HCl được tiến hành khuấy siêu âm ở nhiệt độ phòng chỉ là 2 giờ. Do đó, tiết kiệm thời gian, và chi phí so với việc điều chế nano silic oxit bằng máy khuấy. Thứ ba, quy trình theo sáng chế, khác biệt ở chỗ việc chế tạo vật liệu nanocomposit SAP từ SiO_2 và PANI, APTES bằng kỹ thuật đồng trùng hợp tại chỗ, trong đó SiO_2 liên kết với APTES và PANI liên kết bằng các tương tác tĩnh điện. Từ đó, vật liệu SAP sẽ có độ bền cao và ổn định, thể hiện ở kết quả của khả năng tái sử dụng của vật liệu ở Hình 12, với hiệu suất loại bỏ Cd(II) vẫn đạt trên 90% sau 4 vòng tái sử

dụng. Điều này hoàn toàn phù hợp với kết quả ở Bảng 5 của giá trị phổ IR của dung dịch Cd(II) trước và sau hấp phụ bằng vật liệu tái sinh SAP.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Hình 1 là ảnh SEM của vật liệu nano silic oxit SiO_2 thu được ở ví dụ 1 theo sáng chế.

Hình 2 là ảnh TEM của vật liệu tổ hợp nanocomposit SAP thu được ở ví dụ 1 theo sáng chế.

Hình 3 là ảnh phổ EDX (mapping) của vật liệu tổ hợp nanocomposit SAP thu được ở ví dụ 1 theo sáng chế.

Hình 4 là ảnh TEM của vật liệu tổ hợp nanocomposit SAP thu được ở ví dụ 2 theo sáng chế.

Hình 5 là ảnh phổ EDX của vật liệu tổ hợp nanocomposit SAP thu được ở ví dụ 2 theo sáng chế.

Hình 6 là hình vẽ mô tả quy trình điều chế vật liệu SAP.

Hình 7 là đồ thị mô tả thành phần nhóm chức của SiO_2 và SAP (kết quả phổ FTIR).

Hình 8 là hình vẽ mô tả HSHP Cd(II) dưới sự ảnh hưởng của giá trị pH môi trường.

Hình 9 là hình vẽ mô tả HSHP Cd(II) dưới sự ảnh hưởng của thời gian.

Hình 10 là hình vẽ mô tả cơ chế hấp phụ Cd(II) bằng SAP.

Hình 11 là hình vẽ mô tả phương trình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir của vật liệu nanocomposit SAP lên Cd(II).

Hình 12 là hình vẽ mô tả khả năng tái sinh của vật liệu nanocomposit SAP.

Mô tả chi tiết sáng chế

Sau đây, quy trình tổng hợp vật liệu vật liệu nanocomposit silic oxit biến tính được tạo nhóm chức trên bề mặt dùng làm vật liệu hấp phụ cadimi trong nước theo sáng chế sẽ được mô tả chi tiết.

Theo phương án thứ nhất, quy trình này bao gồm 02 bước:

a) Điều chế vật liệu nano silic oxit (SiO_2) bằng phương pháp thủy phân tetraetoxysilan (TEOS):

Nhỏ từ từ để phân tán đều dung dịch TEOS cùng dung môi $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ trong bình tam giác, và phân tán bằng máy siêu âm trong khoảng thời gian từ 20 đến 50 phút cùng với nước cất và dung dịch kiềm NH_4OH theo tỷ lệ thể tích của TEOS/ $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ /nước cất/ NH_4OH lần lượt nằm trong khoảng như sau: 6/36/1/1. Hỗn hợp lỏng được đậy kín và để tĩnh qua đêm (khoảng từ 8 đến 15 giờ), sau đó lọc sản phẩm kết tủa trắng bằng máy quay ly tâm ở tốc độ từ 3000 đến 4000 vòng/phút và rửa sạch bằng nước cất 3-5 lần, hoặc nhiều hơn để chắc chắn rằng các tạp chất không mong muốn đã bị loại bỏ hoàn toàn. Kết tủa trắng sau đó được thu hồi và sấy ở 300°C trong 2-5 giờ để sấy khô mẫu. Sau đó, vật liệu silic oxit được để nguội đến nhiệt độ phòng, nghiền mịn, và được lưu giữ trong bình hút ẩm cho các nghiên cứu tiếp theo.

Theo quy trình này, kích thước hạt silic oxit nằm trong khoảng từ 50-70 nm.

b) Chức năng hóa nano silic oxit đồng thời bằng 2 polyme kết dính hoạt động bề mặt là (3-aminopropyl) trietoxysilan (APTES) và polyanilin (PANI) nhằm tạo ra các nhóm chức có lợi cho quá trình hấp phụ Cd(II) trên bề mặt silic oxit như silanol, amin, carboxyl và hydroxyl:

Phân tán khoảng 0,2 đến 0,6 g SiO_2 trong bình tam giác cùng 100 đến 300mL dung dịch axit HCl , tiến hành khuấy siêu âm ở nhiệt độ phòng trong khoảng từ 2 đến 6 giờ để chắc chắn rằng quá trình phân tán các hạt silic oxit đều trong dung dịch. Sau đó, thêm đồng thời từ 5 đến 15 mL dung dịch monome anilin, cùng với 5 đến 20 mL dung dịch APTES vào dung dịch huyền phù SiO_2 để các nhóm chức hấp phụ trên các hạt SiO_2 . Khi hệ phản ứng đang diễn ra thì thêm từ từ 0,02 đến 0,08 g chất hoạt động bề mặt natri dodecyl sufat (SDS) vào. Hỗn hợp này sau đó được khuấy siêu âm trong khoảng từ 20 đến 50 phút, và bổ sung tiếp 200 đến 600 mL dung dịch $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ vào hệ này để phản ứng oxy hóa hóa học xảy ra. Để hệ phản ứng trong 3 đến 6 giờ ở

25°C. Sau đó lọc hỗn hợp ra và rửa bằng nước cất, và etanol nhiều lần để loại bỏ các tạp chất, và nung ở nhiệt độ 200°C trong 2 giờ, thu được chất rắn là bột nano silic oxit biến tính đã được chức năng hóa bề mặt bằng APTES và PANI ($\text{SiO}_2/\text{APTES}/\text{PANI}$, đặt tên vật liệu cuối này là SAP), trong đó hàm lượng của các thành phần nêu trên là được lấy theo tỷ lệ. Vật liệu nanocomposit SAP được điều chế bằng kỹ thuật đồng trùng hợp tại chỗ, trong đó SiO_2 liên kết với APTES và PANI liên kết bằng các tương tác tĩnh điện.

Theo quy trình này, kích thước hạt nano SAP nằm trong khoảng 40 nm, trong đó, cỡ hạt silic oxit nằm trong khoảng từ 50-70 nm. Cũng theo quy trình này, hàm lượng phần trăm theo khối lượng các nguyên tố trong vật liệu tổ hợp SAP là như sau: Si từ 35 đến 55%; C từ 30 đến 35%; O từ 5 đến 11%; và N từ 1 đến 3%.

Theo đó, vật liệu nanocomposit $\text{SiO}_2/\text{APTES}/\text{PANI}$ (SAP) để hấp phụ kim loại độc Cd(II) thu được từ quy trình nêu trên có:

- Cỡ hạt nano silic oxit trong vật liệu SAP nằm trong khoảng từ 50-70 nm. Ta có thể thấy ở quy trình này, hạt SAP là hạt nanocomposit sau khi biến tính bề mặt SiO_2 đồng thời bằng dung dịch APTES và PANI bằng kỹ thuật đồng trùng hợp tại chỗ. Trong đó hạt SiO_2 liên kết chặt chẽ và rất bền hóa học với hai dung dịch polyme hoạt động bằng các tương tác tĩnh điện tạo thành một hạt nanocomposit SAP hoàn toàn mới; và

Hàm lượng phần trăm theo khối lượng các nguyên tố trong vật liệu tổ hợp SAP này lần lượt như sau: Si từ 35 đến 55%; C từ 30 đến 35%; O từ 5 đến 11%; và N từ 1 đến 3%.

Theo cách khác (phương án thứ hai), vật liệu silic oxit được tiến hành chức năng hóa riêng rẽ để tạo thành vật liệu nanocomposit SAP, lần lượt bằng hai polyme hoạt động bề mặt là APTES và PANI. Cụ thể, quy trình theo phương án thứ hai bao gồm 03 bước như sau:

(a) Điều chế vật liệu nano silic oxit (SiO_2) bằng phương pháp thủy phân tetraetoxysilan (TEOS):

Nhỏ từ từ để phân tán đều dung dịch TEOS cùng dung môi $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ trong bình tam giác, và phân tán bằng máy siêu âm trong khoảng thời gian từ 20 đến 50 phút cùng với nước cất và dung dịch kiềm NH_4OH theo tỷ lệ thể tích của $\text{TEOS}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/\text{nước cất}/\text{NH}_4\text{OH}$ lần lượt nằm trong khoảng như sau: 6/36/1/1. Hỗn hợp lỏng được đậy kín và để tĩnh qua đêm (khoảng từ 8 đến 15 giờ), sau đó lọc sản phẩm kết tủa trắng bằng máy quay ly tâm ở tốc độ từ 3000 đến 4000 vòng/phút và rửa sạch bằng nước cất 3-5 lần, hoặc nhiều hơn để chắc chắn rằng các tạp chất không mong muốn đã bị loại bỏ hoàn toàn. Kết tủa trắng sau đó được thu hồi và sấy ở 300°C trong 2-5 giờ để sấy khô mẫu. Sau đó, vật liệu silic oxit được để nguội đến nhiệt độ phòng, nghiền mịn, và được lưu giữ trong bình hút ẩm cho các nghiên cứu tiếp theo.

Theo quy trình này, kích thước hạt silic oxit nằm trong khoảng từ 50-70 nm.

(b) Chức năng hóa silic oxit bằng APTES nhằm tạo ra cầu nối nhóm chức silanol và amin trên bề mặt silic oxit:

Phân tán 0,2 đến 0,6g SiO_2 trong bình tam giác cùng 100 đến 300 mL dung dịch axit HCl , tiến hành khuấy siêu âm ở nhiệt độ phòng trong khoảng từ 2 đến 6 giờ để chắc chắn rằng quá trình phân tán các hạt silic oxit đều trong dung dịch. Sau đó nhỏ từ từ 5 đến 20 mL dung dịch APTES hấp phụ trên các hạt SiO_2 , và 200 đến 600 mL dung môi $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ được thêm vào trong hỗn hợp dung dịch. Quá trình phản ứng xảy ra trong 3 đến 6 giờ ở 25°C , dưới sự có mặt của 0,02 đến 0,08 g chất hoạt động bề mặt SDS. Hỗn hợp nanocomposit được tách ra từ hệ phản ứng bằng cách lọc và rửa bằng nước cất. Sau đó, chất rắn được sấy khô ở nhiệt độ 105°C trong 6 giờ, thu được bột nano silic oxit biến tính bằng APTES đã được chức năng hóa bề mặt ($\text{SiO}_2/\text{APTES}$), trong đó hàm lượng của các thành phần nêu trên là được lấy theo tỷ lệ.

(c) Liên kết PANI lên $\text{SiO}_2/\text{APTES}$ đã được chức năng hóa thu được ở bước (b):

Phân tán vật liệu $\text{SiO}_2/\text{APTES}$ thu được trong bước (b) trong 50 đến 150 mL dung dịch axit HCl và khuấy siêu âm trong vòng 3 giờ, nhỏ từ từ 5 đến 15 mL dung dịch PANI vào bình phản ứng, trong đó hàm lượng của các thành phần nêu trên là được lấy theo tỷ lệ, tiếp tục khuấy đều và siêu âm thêm khoảng 20 đến 60 phút. Lọc sản phẩm kết tủa trắng thu được bằng giấy lọc, và rửa bằng nước cất đến khi pH của vật liệu tương đương với pH trung tính. Sản phẩm rắn cuối cùng được sấy kín và để tĩnh qua đêm (khoảng 24 giờ). Sau đó, sản phẩm được đưa vào tủ nung tại nhiệt độ 300°C trong vòng 3 giờ để nung mẫu, sau đó mẫu được nghiền mịn, và đặt trong tủ hút ẩm.

Theo một cách khác của quy trình của phương án thứ hai, thứ tự thực hiện các bước (b) và (c) có thể thay đổi cho nhau, chẳng hạn bước (b) có thể được thực hiện sau bước (c), tức là: hạt silic oxit có thể được chức năng hóa bề mặt với PANI, sau đó mới liên kết với APTES.

Theo quy trình này, cỡ hạt nanocomposit SAP nằm trong khoảng 45-60 nm. Cũng theo quy trình này, hàm lượng phần trăm theo khối lượng các nguyên tố trong vật liệu tổ hợp SAP này lần lượt như sau: Si từ 30 đến 50%; C từ 20 đến 32%; O từ 10 đến 15%; và N từ 5 đến 8%.

Theo đó, vật liệu nanocomposit $\text{SiO}_2/\text{APTES}/\text{PANI}$ (SAP) để hấp phụ kim loại độc Cd(II) thu được từ phương án thứ hai nêu trên có:

Cỡ hạt nano composit SAP nằm trong khoảng 45 – 60 nm; và

Hàm lượng phần trăm theo khối lượng các nguyên tố trong vật liệu tổ hợp SAP này lần lượt như sau: Si từ 30 đến 50%; C từ 20 đến 32%; O từ 10 đến 15%; và N từ 5 đến 8%.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Ví dụ 1: Chế tạo 0,2g vật liệu nanocomposit silic oxit biến tính được tạo nhóm chức trên bề mặt theo phương án thứ nhất của quy trình theo sáng chế.

a) Điều chế vật liệu nano silic oxit (SiO_2) bằng phương pháp thủy phân tetraetoxysilan (TEOS):

Nhỏ từ từ để phân tán đều 60mL dung dịch TEOS cùng 360mL dung môi $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (98%) trong bình tam giác, và khuấy đều hỗn hợp trên máy siêu âm (Ultrasonic processors) trong 30 phút cùng với 10mL nước cất và 10mL dung dịch kiềm NH_4OH (28%) theo tỷ lệ thể tích lần lượt là: 6/36/1/1. Hỗn hợp lỏng được đậy kín và để tĩnh qua đêm (khoảng 12 giờ), sau đó lọc sản phẩm kết tủa trắng bằng máy quay ly tâm (Hettich EBA20, Đức) ở tốc độ 4000 vòng/phút và rửa sạch bằng nước cất 5 lần để chắc chắn rằng các tạp chất không mong muốn đã bị loại bỏ hoàn toàn. Kết tủa trắng sau đó được thu hồi và sấy trong tủ sấy (Memmert Model UF55plus, Đức) ở nhiệt độ 300°C trong 4 giờ để sấy khô mẫu. Sau đó, vật liệu silic oxit được để nguội đến nhiệt độ phòng, nghiền mịn, và được lưu giữ trong tủ hút ẩm cho các nghiên cứu tiếp theo.

b) Chức năng hóa hạt nano silic oxit thu được ở bước (a) “*đồng thời*” bằng 2 polyme kết dính hoạt động bề mặt là APTES và PANI nhằm tạo ra các nhóm chức có lợi cho quá trình hấp phụ Cd(II) trên bề mặt silic oxit như silanol, amin, carboxyl và hydroxyl:

Phân tán khoảng 0,2g SiO_2 trong bình tam giác cổ hẹp (Duran, Đức) dung tích 500 mL chứa 100 mL dung dịch axit HCl (37%); khuấy đều hỗn hợp bằng máy siêu âm (S10-Elma, Đức) ở nhiệt độ phòng trong khoảng 2 giờ để chắc chắn rằng quá trình phân tán các hạt silic oxit đều trong dung dịch. Sau đó thêm đồng thời 5 mL monome anilin ($\geq 99,5\%$) và 5 mL APTES ($\geq 98\%$) vào dung dịch huyền phù SiO_2 để các nhóm chức hấp phụ trên các hạt SiO_2 , khi hệ phản ứng đang diễn ra thì thêm từ từ 0,02 đến 0,08 g chất hoạt động bề mặt natri dodecyl sufat (SDS) vào, hỗn hợp này sau đó được khuấy siêu âm trong khoảng từ 30 phút, và bổ sung tiếp 200 mL dung môi etanol vào bình phản ứng, để phản ứng xảy ra trong 3 giờ ở 25°C . Cuối cùng, hỗn hợp “gel” nanocomposit được tách ra từ bình phản ứng bằng giấy lọc Whatman và rửa bằng nước cất và etanol nhiều lần để loại bỏ các chất oxy hóa và tiếp theo là nung ở nhiệt độ 200°C trong 2 giờ,

thu được khoảng từ 0,2 g bột nano silic oxit biến tính đã được chức năng hóa bề mặt bằng APTES và PANI.

Kết quả phân tích:

Như được thể hiện ở ảnh SEM (Hình 1), cỡ hạt nano silic oxit SiO_2 thu được nằm trong khoảng từ 50 – 70 nm, trung bình 60 nm. Hình 2 là ảnh TEM của vật liệu tổ hợp nanocomposit silic oxit biến tính được tạo nhóm chức trên bề mặt. Từ phổ EDX (Hình 3), vật liệu nano composit thu được chứa hàm lượng phần trăm theo khối lượng các nguyên tố lần lượt như sau: Si 53,6%; C 32,9%; O 10,7%; và N 2,8%. Quy trình điều chế vật liệu nano composit theo ví dụ 1 được thể hiện ở Hình 6. Kết quả phổ FTIR (Hình 7) mô tả về các nhóm chức của SiO_2 và SAP.

Ví dụ 2: Chế tạo 0,2 g vật liệu nanocomposit silic oxit biến tính được tạo nhóm chức trên bề mặt theo phương án thứ hai của quy trình theo sáng chế.

(a) Điều chế vật liệu nano silic oxit (SiO_2) bằng phương pháp thủy phân tetraetoxysilan (TEOS):

Nhỏ từ từ để phân tán đều 50mL dung dịch TEOS cùng 300mL dung môi $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ trong bình tam giác cổ hẹp (Duran, Đức) dung tích 500 mL, và phân tán bằng máy siêu âm (S10-Elma, Đức) khoảng 30 phút cùng với 10mL nước cất và 10mL dung dịch kiềm NH_4OH theo tỷ lệ thể tích lần lượt là: 6/36/1/1. Hỗn hợp lỏng được đậy kín và để tĩnh qua đêm (khoảng 12 giờ), sau đó lọc sản phẩm kết tủa trắng bằng máy quay ly tâm (Hettich EBA20, Đức) ở tốc độ 4000 vòng/phút và rửa sạch bằng nước cất 5 lần, hoặc nhiều hơn để chắc chắn rằng các tạp chất không mong muốn đã bị loại bỏ hoàn toàn. Kết tủa trắng sau đó được thu hồi và sấy ở 300°C trong 4 giờ để sấy khô mẫu. Sau đó, vật liệu được để nguội đến nhiệt độ phòng, nghiền mịn bằng cối chày mã não, và được lưu giữ trong bình hút ẩm cho các nghiên cứu tiếp theo.

(b) Chức năng hóa silic oxit bằng APTES nhằm tạo ra cầu nối nhóm chức silanol và amin trên bề mặt silic oxit:

Phân tán 0,2 g SiO_2 trong bình tam giác cổ hẹp dung tích 500mL, cùng 100 mL dung dịch axit HCl (37%) được tiến hành khuấy siêu âm ở nhiệt độ phòng trong 2 giờ. Sau đó nhỏ từ từ 6 mL APTES bằng pipet bầu 20mL (Bomex), để quá trình APTES hấp phụ trên các hạt SiO_2 diễn ra, lấy 200 mL dung môi $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ thêm vào trong hỗn hợp. Để quá trình phản ứng xảy ra trong 3 giờ ở 25°C , khi hệ phản ứng đang xảy ra thì thêm từ từ 0,02 - 0,08 g chất hoạt động bề mặt SDS vào hệ. Hỗn hợp nanocomposit được tách ra từ hệ phản ứng bằng cách lọc bằng giấy lọc Whatman và rửa bằng nước cất. Sau đó, chất rắn được sấy khô ở nhiệt độ 105°C trong 6 giờ, thu được bột nano silic oxit biến tính đã được chức năng hóa bề mặt ($\text{SiO}_2/\text{APTES}$).

(c) Liên kết PANI lên $\text{SiO}_2/\text{APTES}$ đã được chức năng hóa thu được ở bước (b):

Phân tán vật liệu $\text{SiO}_2/\text{APTES}$ thu được trong bước (b) trong 100 mL dung dịch axit HCl và khuấy siêu âm trong vòng 3 giờ, nhỏ từ từ 6 mL dung dịch PANI vào bình phản ứng, tiếp tục khuấy đều và siêu âm thêm khoảng 30 phút. Lọc sản phẩm kết tủa trắng thu được bằng giấy lọc, và rửa bằng nước cất đến khi pH của vật liệu tương đương với pH trung tính. Sản phẩm rắn cuối cùng được đậy kín và để tĩnh qua đêm (khoảng 24 giờ). Sau đó, sản phẩm được đưa vào tủ nung tại nhiệt độ 300°C trong vòng 3 giờ để nung mẫu, sau đó mẫu được nghiền mịn, và đặt trong tủ hút ẩm.

Kết quả phân tích:

Từ hình ảnh TEM của vật liệu nano SAP thu được ở bước (c) (Hình 4), thấy rằng kích thước hạt nano SAP nằm trong khoảng từ 45 – 60 nm, trung bình ≥ 50 nm.

Từ phổ EDX (Hình 5), vật liệu nano composit thu được chứa hàm lượng phần trăm theo khối lượng các nguyên tố lần lượt như sau: Si 49,2%, C 30,1%, O 12,8%, N 7,9%.

Ví dụ 3: ứng dụng vật liệu nano composit SAP để loại bỏ kim loại Cd(II).

Từ kết quả ở Hình 8 và Hình 9, có thể thấy rằng vật liệu nanocomposit silic oxit được biến tính tạo nhóm chức bề mặt thu được từ quy trình theo sáng có khả năng loại bỏ kim loại Cd(II) tốt hơn một số vật liệu hấp phụ truyền thống: Zeolit và cacbon hoạt tính (AC), dưới sự ảnh hưởng của pH (Hình 8) và thời gian (Hình 9).

Bảng 1: So sánh hệ số hấp phụ (HSHP) Cd(II) của vật liệu nanocomposit silic oxit được biến tính tạo nhóm chức bề mặt so với các vật liệu tiền chất như SiO₂ và SiO₂/APTES

Vật liệu	Nồng độ Cd(II) ban đầu (ppm)	Nồng độ Cd(II) sau hấp phụ (ppm)	HSHP (%)
SiO ₂	30	4,2	86,0
	50	8,1	83,8
	100	30,4	69,6
	200	67,7	66,1
SiO ₂ /APTES	30	2,8	90,7
	50	5,9	88,2
	100	14,3	85,7
	200	29,6	85,2
Vật liệu nanocomposit silic oxit biến tính được tạo nhóm chức bề mặt	30	2,4	97,0
	50	4,9	95,2
	100	12,6	93,4
	200	26,1	90,9

Bảng 2: Xử lý mẫu nước thải thực tế ngoài thực địa của vật liệu SAP (1)

Thành phần	Đơn vị	Mẫu phát hiện	Mẫu sau hấp phụ	HSHP (%)
Cd(II)	mg/L	31,3	8,2	73,8

pH	-	3,8	4,7	-
Màu sắc	-	Nâu nhạt	Trắng	-

Từ Bảng 1, có thể thấy rằng vật liệu nanocomposit silic oxit được biến tính tạo nhóm chức bề mặt(SAP) thu được từ quy trình theo sáng chế ở phương án thứ nhất tốt hơn các vật liệu tiền chất như SiO_2 , và $\text{SiO}_2/\text{APTES}$. Điều này chứng tỏ quá trình liên kết và chức năng hóa bề mặt silic oxit bằng các polyme hoạt động bề mặt là phương án đúng đắn để cải thiện và tăng HSHP Cd(II).

Từ Bảng 2, có thể thấy rằng vật liệu SAP thu được từ quy trình theo sáng chế ở phương án thứ nhất có khả năng loại bỏ kim loại Cd(II) trong mẫu nước thải thực tế thu được ngoài môi trường. Điều này chứng tỏ vật liệu SAP thu được từ quy trình theo sáng chế có khả năng ứng dụng để loại bỏ Cd(II) nói riêng, cũng như các kim loại độc hại khác trong nước thải.

Những lợi ích có thể đạt được

Việc chức năng hóa bề mặt silic oxit (SiO_2) bằng các polyme hoạt động bề mặt như APTES và PANI bằng công nghệ máy khuấy siêu âm giúp cho việc gắn kết vật liệu, và liên kết hóa học ở vật liệu nano composit SAP tốt hơn, và bền hơn so với các vật liệu hấp phụ thông thường khác.

Ngoài ra, HSHP kim loại Cd(II) của SAP được tăng lên, và cao hơn so với các vật liệu hấp phụ truyền thống khác như AC, và zeolit là do vật liệu SAP đã được biến tính bề mặt và tăng hàm lượng và số lượng các nhóm chức có lợi cho quá trình hấp phụ và loại bỏ Cd(II) như: silanol, amin, carboxyl, hydroxyl (Hình 10). Vật liệu SAP thu được từ quy trình theo sáng chế có khả năng hấp phụ Cd^{2+} nhờ các nhóm chức bề mặt như hydroxyl (OH^-), carboxyl (COOH^-), silanol (Si-OH), và amin (NH). Các nhóm chức mang điện tử âm và đóng vai trò như một chất

cho điện tử (H^+) để hình thành nên phức bề mặt với ion Cd^{2+} . Các nhóm hydroxyl và carboxyl trên bề mặt SAP có thể phản ứng với các ion Cd^{2+} , hình thành nên các phức bề mặt SAP-Cd. Nguyên tử hydro của các nhóm này trong SAP đã trao đổi nguyên tử H^+ với Cd^{2+} , dẫn đến khả năng hấp phụ Cd(II) tăng lên.

Để xác định dung lượng hấp phụ cực đại kim loại Cd(II) của vật liệu nanocomposit SAP, mô hình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir được áp dụng. Từ kết quả liên hợp thu được ở Bảng 3, và Hình 11, có thể thấy rằng vật liệu SAP thu được từ quy trình theo sáng chế ở phương án thứ nhất có khả năng loại bỏ kim loại Cd(II) rất hiệu quả, và đạt dung lượng hấp phụ cực đại (Q_{max}) là 310,9 mg/g. Với hệ số tương quan của phương trình Langmuir là $R^2 = 0,998$ (xấp xỉ 1), chứng minh quá trình hấp phụ Cd(II) bởi SAP là quá trình hấp phụ đa lớp, với sự phân bố đồng nhất các mạng hấp phụ trên bề mặt vật liệu SAP.

Bảng 3. Các tham số của phương trình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir

Vật liệu	Mô hình Langmuir		
	Q_{max} (mg/g)	Hệ số Langmuir b	R^2
SAP	310,9	0,00463	0,998

Bảng 4 So sánh khả năng hấp phụ Cd(II) của vật liệu nanocomposit SAP với các vật liệu nano đã được công bố trước đây

Vật liệu	Q_{max} (mg/g)	Giá trị pH	Tài liệu tham khảo
Graphen/ Fe_3O_4 /sulfanilic axit	55,4	6,0	(Hu, Liu et al. 2014)
Graphen/Mn/ oxit Fe(III)	87,2	5,0	(Nandi, Basu et al. 2013)
Lõi ống nano cacbon	92,5	-	(Tofighy and Mohammadi 2011)
Silica MCM-41	100	-	(Oshima, Perera et al. 2006)

Trấu	104	-	(Ajmal, Rao et al. 2003)
Lá cây Platanus	110	-	(Mahvi, Nouri et al. 2007)
Silica SiO ₂	111,3	-	(Ilhan, Nourbakhsh et al. 2004)
Vỏ đậu	118,9	-	(Benaissa 2006)
Kraft lignin	137,1	-	(Mohan, Pittman et al. 2006)
Vỏ đậu tương	147,7	-	(Benaissa 2006)
Graphen/silica/Fe ₃ O ₄	166,7	7,1	(Wang, Liang et al. 2013)
Bã mía	189	-	(Ibrahim, Hanafiah et al. 2006)
SAP	310,9	6,0	Sáng chế này

Chi tiết các Tài liệu tham khảo nêu trên là như sau:

Ajmal, M., R. A. K. Rao, S. Anwar, J. Ahmad and R. Ahmad (2003). "Adsorption studies on rice husk: removal and recovery of Cd (II) from wastewater." *Bioresource technology* 86(2): 147-149.

Benaissa, H. (2006). "Screening of new sorbent materials for cadmium removal from aqueous solutions." *Journal of hazardous materials* 132(2): 189-195.

Hu, X.-j., Y.-g. Liu, G.-m. Zeng, S.-h. You, H. Wang, X. Hu, Y.-m. Guo, X.-f. Tan and F.-y. Guo (2014). "Effects of background electrolytes and ionic strength on enrichment of Cd(II) ions with magnetic graphene oxide-supported sulfanilic acid." *Journal of colloid and interface science* 435: 138-144.

Ibrahim, S., M. Hanafiah and M. Yahya (2006). "Removal of cadmium from aqueous solutions by adsorption onto sugarcane bagasse." *Am. Eurasian J. Agric. Environ. Sci* 1: 179-184.

Ilhan, S., M. N. Nourbakhsh, S. Kiliçarslan and H. Ozdag (2004). "Removal of chromium, lead and copper ions from industrial waste waters by *Staphylococcus saprophyticus*." *Turkish Electronic Journal of Biotechnology* 2: 50-57.

Mahvi, A., J. Nouri, G. Omrani and F. Gholami (2007). "Application of *Platanus orientalis* leaves in removal of cadmium from aqueous solution." *World applied sciences Journal* 2(1): 40-44.

Mohan, D., C. U. Pittman and P. H. Steele (2006). "Single, binary and multi-component adsorption of copper and cadmium from aqueous solutions on Kraft lignin-a biosorbent." *Journal of colloid and interface science* 297(2): 489-504.

Nandi, D., T. Basu, S. Debnath, A. K. Ghosh, A. De and U. C. Ghosh (2013). "Mechanistic insight for the sorption of Cd(II) and Cu(II) from aqueous solution on magnetic Mn-doped Fe(III) oxide nanoparticle implanted graphene." *Journal of Chemical & Engineering Data* 58(10): 2809-2818.

Oshima, S., J. M. Perera, K. A. Northcott, H. Kokusen, G. W. Stevens and Y. Komatsu (2006). "Adsorption behavior of cadmium(II) and lead(II) on mesoporous silicate MCM-41." *Separation science and technology* 41(8): 1635-1643.

Tofighy, M. A. and T. Mohammadi (2011). "Adsorption of divalent heavy metal ions from water using carbon nanotube sheets." *Journal of Hazardous Materials* 185(1): 140-147.

Wang, Y., S. Liang, B. Chen, F. Guo, S. Yu and Y. Tang (2013). "Synergistic removal of Pb(II), Cd(II) and humic acid by Fe₃O₄@mesoporous silica-graphene oxide composites." Plos one 8(6): e65634.

Để so sánh hiệu quả hấp phụ Cd(II) của vật liệu nanocomposit SAP thu được từ quy trình theo sáng chế ở phương án thứ nhất, Bảng 4 đã chỉ ra dung lượng hấp phụ cực đại ($Q_{\max}$) của vật liệu SAP so với các vật liệu nano đã từng được công bố trước đây. Từ Bảng 4 có thể thấy rằng giá trị $Q_{\max}$ của vật liệu SAP cao hơn các giá trị $Q_{\max}$ đã được báo cáo trước đây. Điều này chỉ ra rằng vật liệu SAP có thể được áp dụng như một chất hấp phụ tiên tiến, đầy tiềm năng để loại bỏ Cd(II) khỏi nước thải một cách hiệu quả.

Bảng 5 Giá trị phổ IR của dung dịch Cd(II) trước và sau hấp phụ bằng vật liệu tái sinh SAP

Số vòng tái sinh (vòng)	Giá trị Cd (II) ban đầu	Giá trị Cd (II) sau hấp phụ	$\Delta\delta$
1	945,5	1126,3	180,8
2	1075,7	1242,8	167,1
3	1126,9	1285,2	158,3
4	1196,8	1346,5	149,7
5	1207,1	1340,8	133,7

Bảng 5 mô tả giá trị phổ IR của Cd(II) trước và sau hấp phụ bằng vật liệu tái sinh nanocomposit SAP. Giá trị $\Delta\delta$ là khoảng chênh lệch phổ hồng ngoại IR của Cd(II) trước và sau quá trình hấp phụ. Ta có thể thấy, giá trị $\Delta\delta$ giảm dần từ ($\Delta\delta$ Vòng 1) 180,8 > ($\Delta\delta$ Vòng 2) 167,1 > ($\Delta\delta$ Vòng 3) 158,3 > ($\Delta\delta$ Vòng 4) 149,7 > ($\Delta\delta$ Vòng 5) 133,7. Điều này hoàn toàn tương ứng với HSHP Cd(II) của vật liệu SAP qua 5 vòng.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Quy trình tổng hợp vật liệu nanocomposit silic oxit biến tính được tạo nhóm chức trên bề mặt dùng làm vật liệu hấp phụ cadimi trong nước bao gồm các bước sau:

a) điều chế vật liệu nano silic oxit (SiO_2) bằng phương pháp thủy phân tetraetoxysilan (TEOS) theo các công đoạn sau: nhỏ từ từ để phân tán đều dung dịch TEOS vào hỗn hợp dung môi gồm $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, nước cất và NH_4OH theo tỷ lệ thể tích lần lượt là 6/36/1/1, và phân tán bằng máy siêu âm trong khoảng thời gian từ 20-50 phút, sau đó lọc thu sản phẩm kết tủa bằng máy quay ly tâm rồi rửa sạch bằng nước cất, sấy kết tủa thu được ở nhiệt độ 300°C trong 2-5 giờ, để nguội và nghiền mịn, thu được bột nano silic oxit có kích thước hạt nằm trong khoảng từ 50-70 nm;

b) chức năng hóa nano silic oxit đồng thời bằng hai polyme kết dính hoạt động bề mặt là (3-aminopropyl) trietoxysilan (APTES) và polyanilin (PANI) để tạo ra các nhóm chức có lợi cho quá trình hấp phụ Cd(II) trên bề mặt silic oxit theo các công đoạn sau: phân tán khoảng 0,2 - 0,6 g SiO_2 trong 100 - 300mL dung dịch axit HCl và tiến hành khuấy siêu âm ở nhiệt độ phòng để tạo ra huyền phù SiO_2 , sau đó bổ sung đồng thời từ 5 - 15mL dung dịch monome anilin và 5 - 20mL APTES vào dung dịch huyền phù SiO_2 để các nhóm chức hấp phụ trên các hạt SiO_2 , khi hệ phản ứng đang diễn ra thì thêm từ từ 0,02 đến 0,08 g chất hoạt động bề mặt natri dodecyl sulfat (SDS) vào, hỗn hợp này sau đó được khuấy siêu âm trong khoảng từ 20 đến 50 phút, và bổ sung tiếp 200 - 600mL dung dịch $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ vào trong hỗn hợp dung dịch này, để quá trình phản ứng xảy ra trong 3 giờ ở 25°C rồi lọc và rửa bằng nước cất và etanol nhiều lần để loại bỏ các chất oxy hóa, tiếp theo là nung ở nhiệt độ 200°C trong 2 giờ, trong đó hàm lượng của các thành phần nêu trên là được lấy theo tỷ lệ, thu được bột nano silic oxit biến tính được chức năng hóa bề mặt bằng

APTES và PANI, bột này có hàm lượng phần trăm theo khối lượng các nguyên tố là như sau: Si từ 35 đến 55%; C từ 30 đến 35%; O từ 5 đến 11%; và N từ 1 đến 3%.

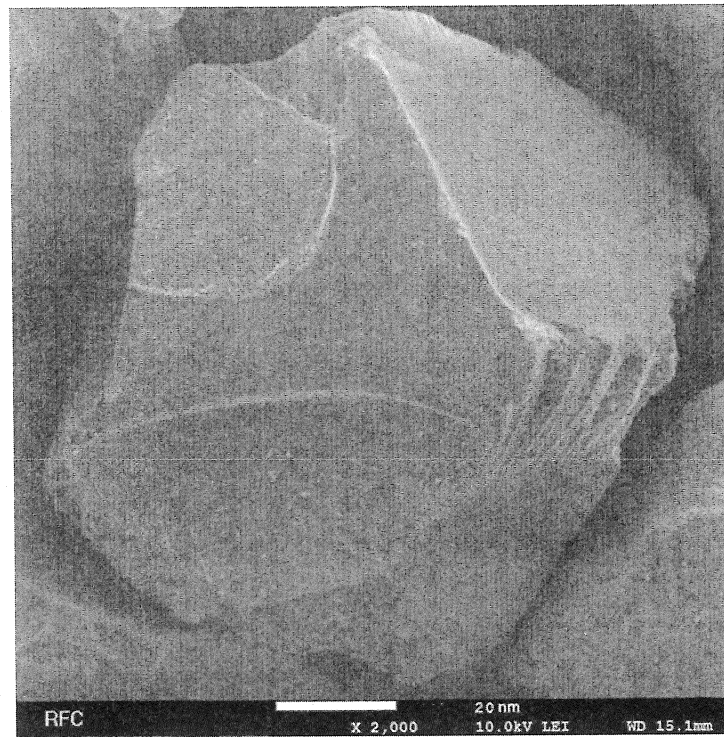
2. Quy trình tổng hợp vật liệu nanocomposit silic oxit biến tính được tạo nhóm chức trên bề mặt dùng làm vật liệu hấp phụ cadimi trong nước bao gồm các bước sau:

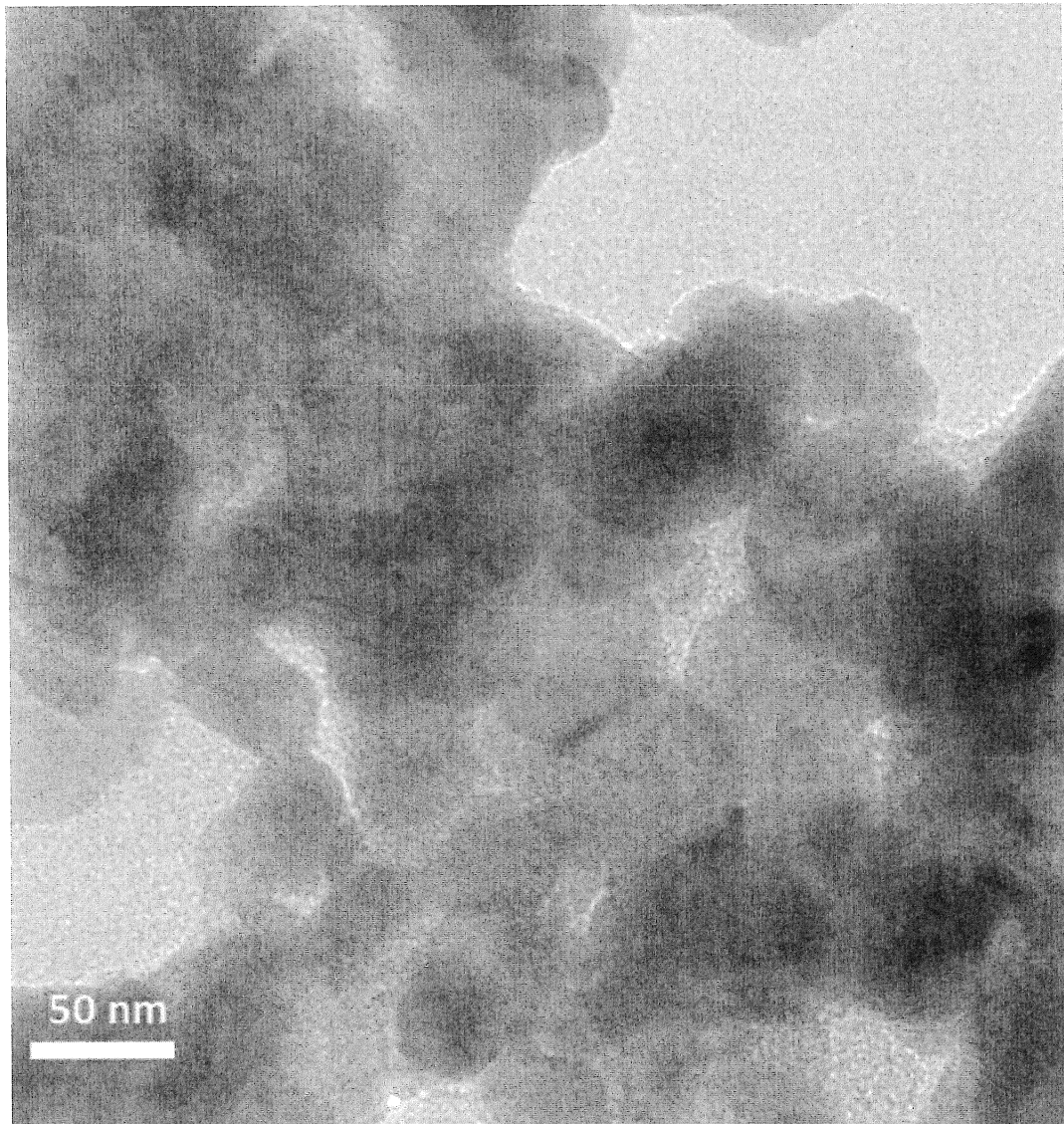
a) điều chế vật liệu nano silic oxit (SiO_2) bằng phương pháp thủy phân tetraetoxysilan (TEOS) theo các công đoạn sau: nhỏ từ từ để phân tán đều dung dịch TEOS vào hỗn hợp dung môi gồm $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, nước cất và NH_4OH theo tỷ lệ thể tích lần lượt là 6/36/1/1, và phân tán bằng máy siêu âm trong khoảng từ 20 đến 50 phút, sau đó lọc thu sản phẩm kết tủa bằng máy quay ly tâm rồi rửa sạch bằng nước cất, sấy kết tủa thu được ở nhiệt độ 300°C trong 2-5 giờ, để nguội và nghiền mịn để thu được bột nano silic oxit có kích thước nằm trong khoảng từ 50 - 70 nm;

b) chức năng hóa bột nano silic oxit thu được ở bước trên bằng APTES theo các công đoạn sau: phân tán 0,2 - 0,6 g SiO_2 trong 100 - 300 mL dung dịch axit HCl và khuấy siêu âm ở nhiệt độ phòng, sau đó nhỏ từ từ 5-20mL dung dịch APTES vào và 200 - 600 mL dung môi $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ được thêm vào trong hỗn hợp dung dịch, để quá trình phản ứng xảy ra trong 3 giờ ở 25°C , khi hệ phản ứng đang xảy ra thì thêm từ từ 0,02 - 0,08 g chất hoạt động bề mặt SDS vào hệ, tiếp theo lọc để thu kết tủa và rửa kết tủa này bằng nước cất, sau đó sấy khô ở nhiệt độ 105°C trong 6 giờ, thu được bột nano silic oxit biến tính đã được chức năng hóa bề mặt bằng APTES ($\text{SiO}_2/\text{APTES}$), trong đó hàm lượng của các thành phần nêu trên là được lấy theo tỷ lệ;

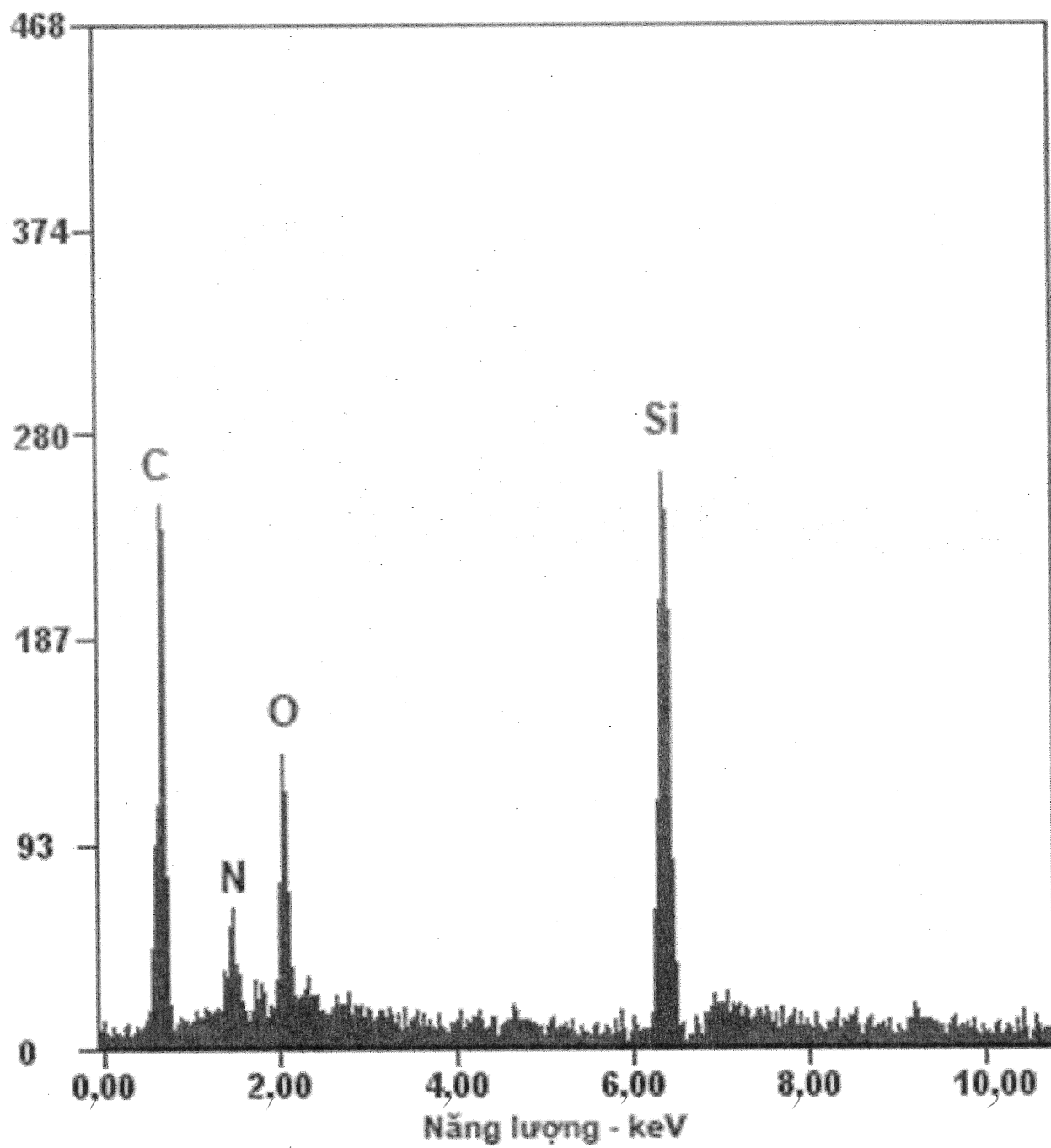
c) liên kết PANI lên $\text{SiO}_2/\text{APTES}$ đã được chức năng hóa bề mặt thu được ở bước (b) theo các công đoạn sau: phân tán vật liệu $\text{SiO}_2/\text{APTES}$ thu được trong bước (b) trong 50 - 150 mL dung dịch axit HCl và khuấy siêu âm trong vòng 3 giờ, nhỏ từ từ 5 - 15mL dung dịch PANI vào bình phản ứng, tiếp tục khuấy đều và siêu âm thêm khoảng 30 phút, lọc để thu được sản phẩm kết tủa trắng, và rửa bằng nước cất rồi nung ở nhiệt độ 300°C trong 3 giờ, sau đó nghiền

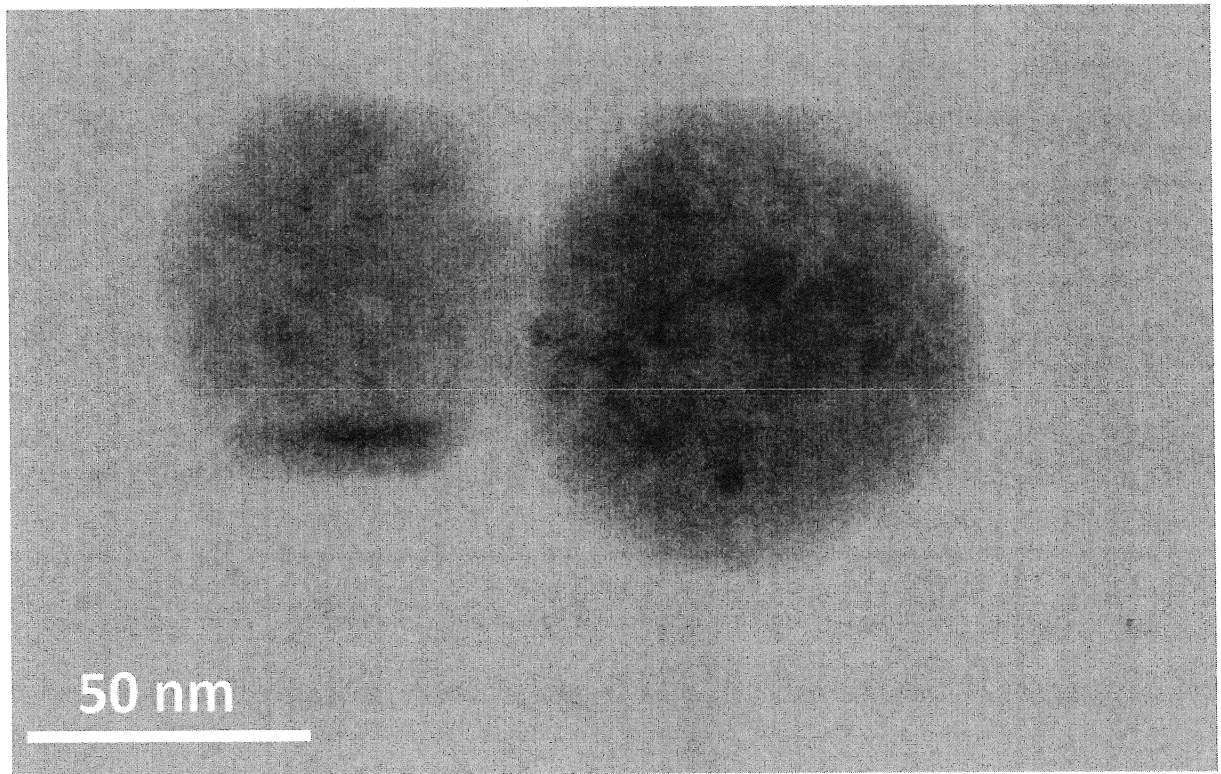
mịn để thu được sản phẩm nanocomposit silic oxit được biến tính được tạo nhóm chức trên bề mặt, trong đó hàm lượng của các thành phần nêu trên là được lấy theo tỷ lệ, và sản phẩm này có hàm lượng phần trăm theo khối lượng các nguyên tố là như sau: Si từ 30 đến 50%; C từ 20 đến 32%; O từ 10 đến 15%; và N từ 5 đến 8%.

Hình 1

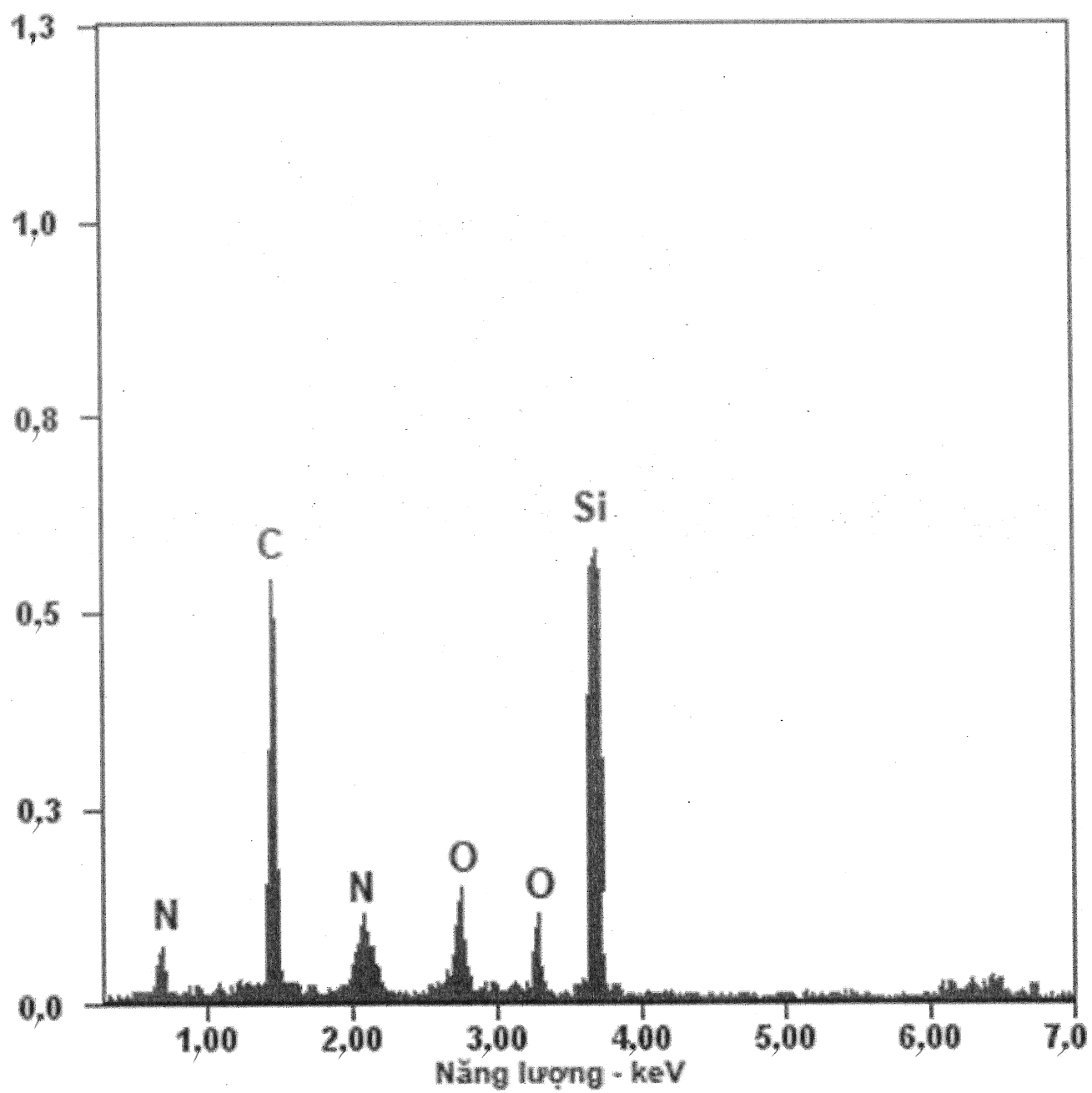
Hình 2

Hình 3

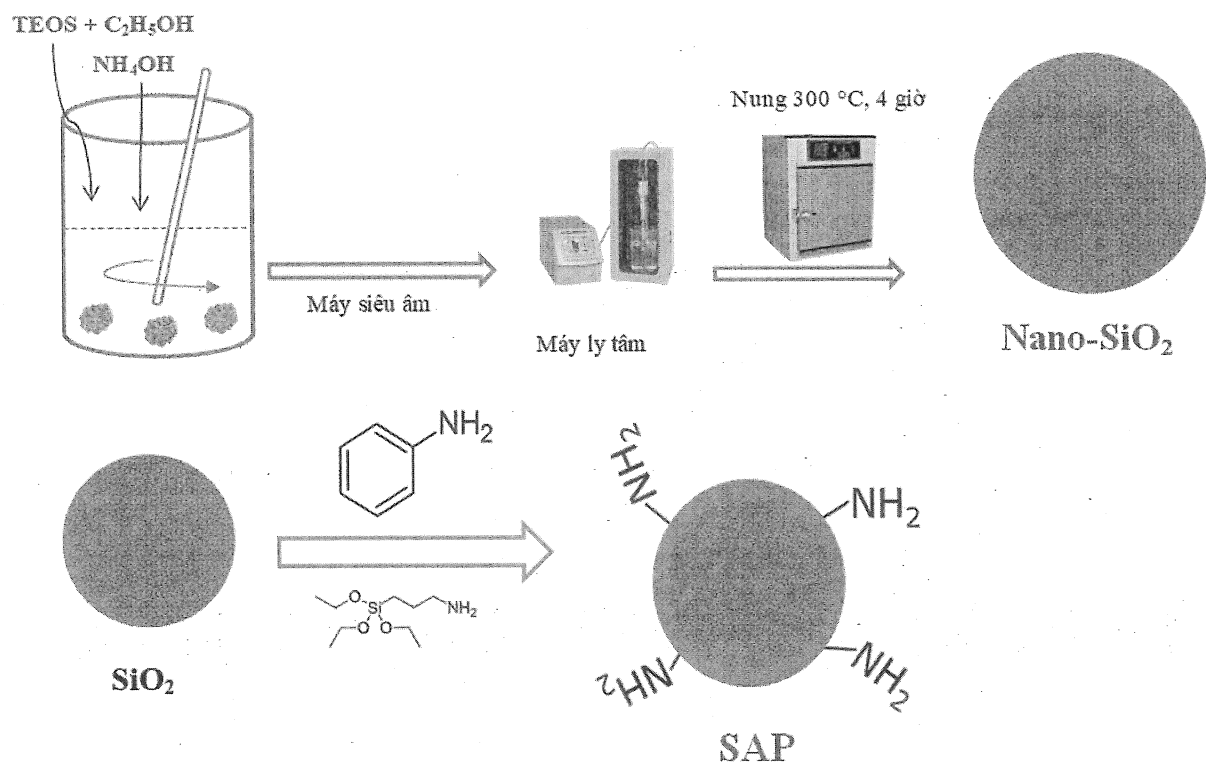


Hình 4

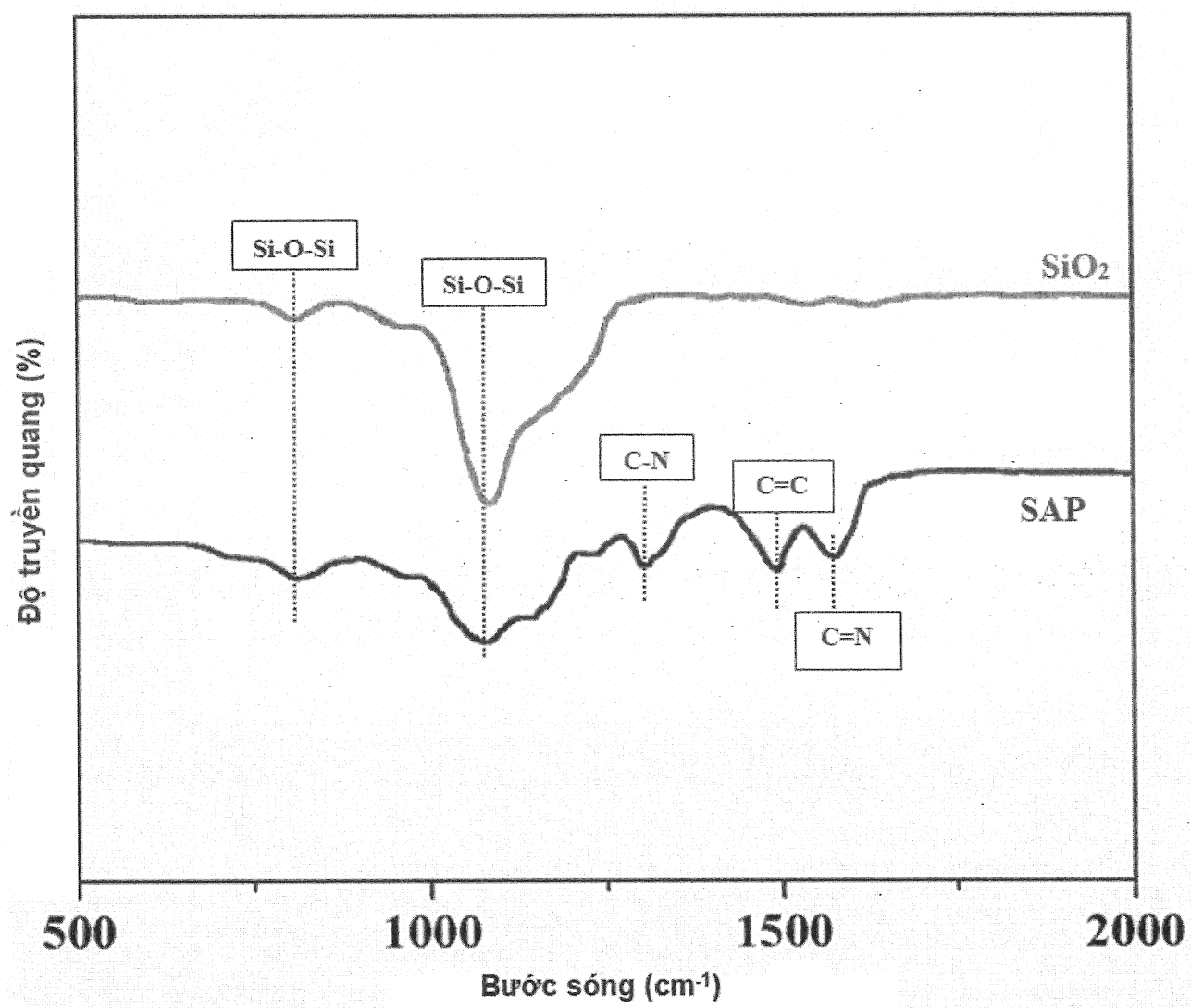
Hình 5



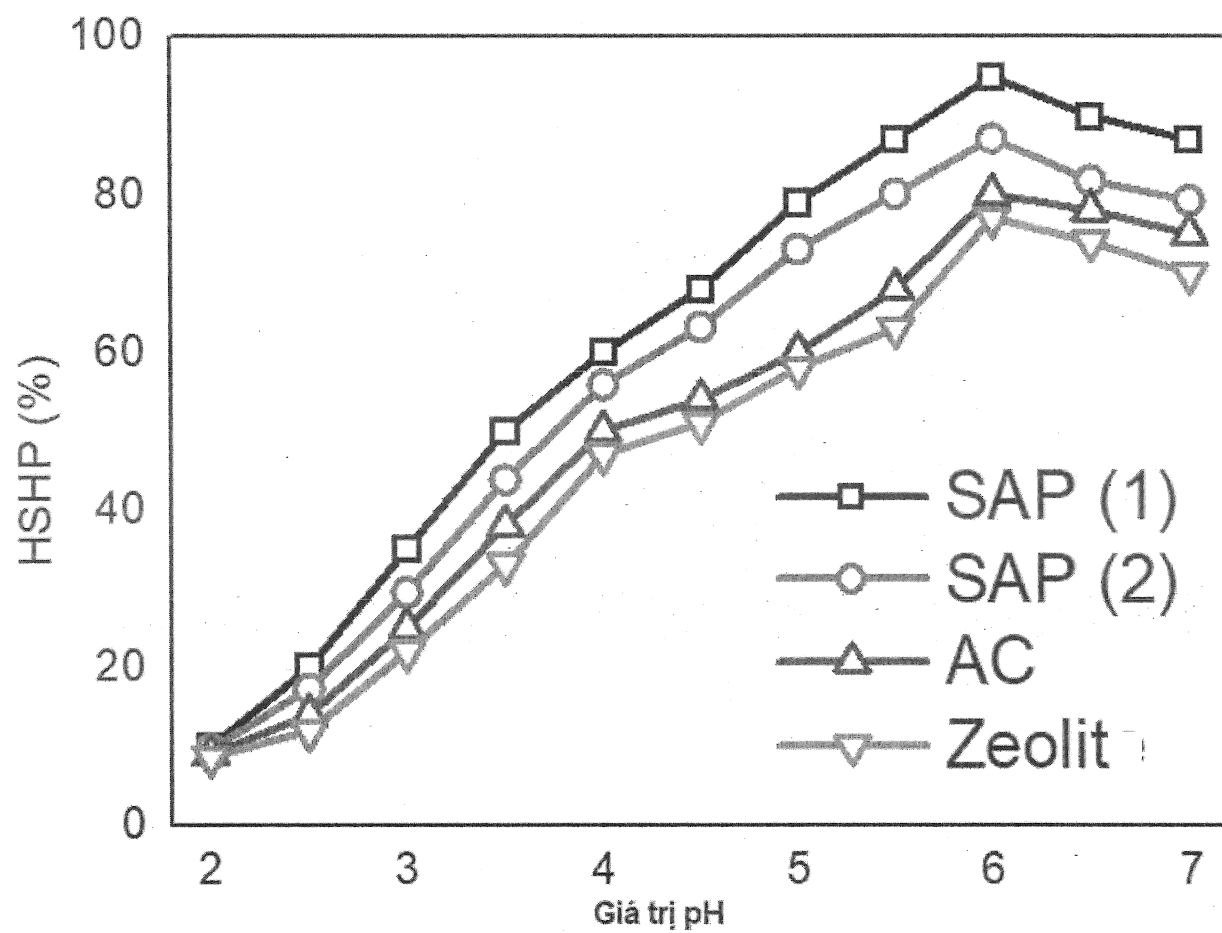
Hình 6



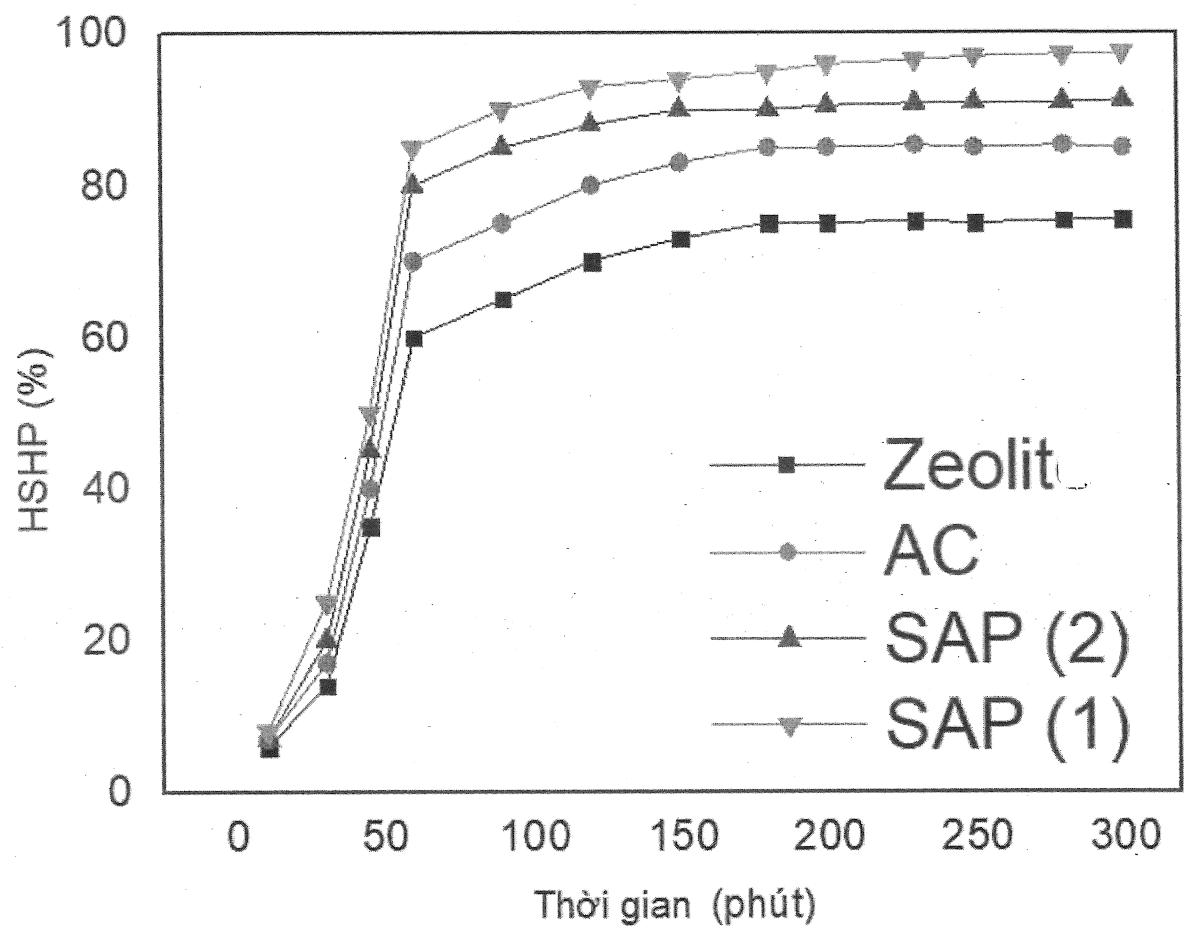
Hình 7



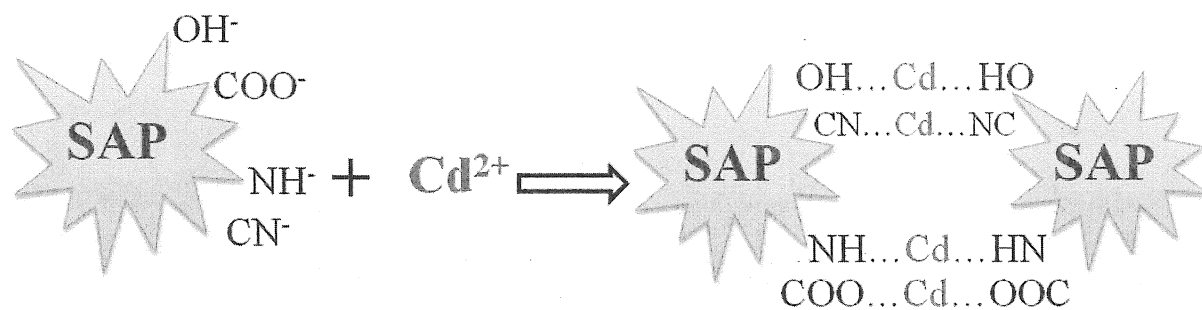
Hình 8



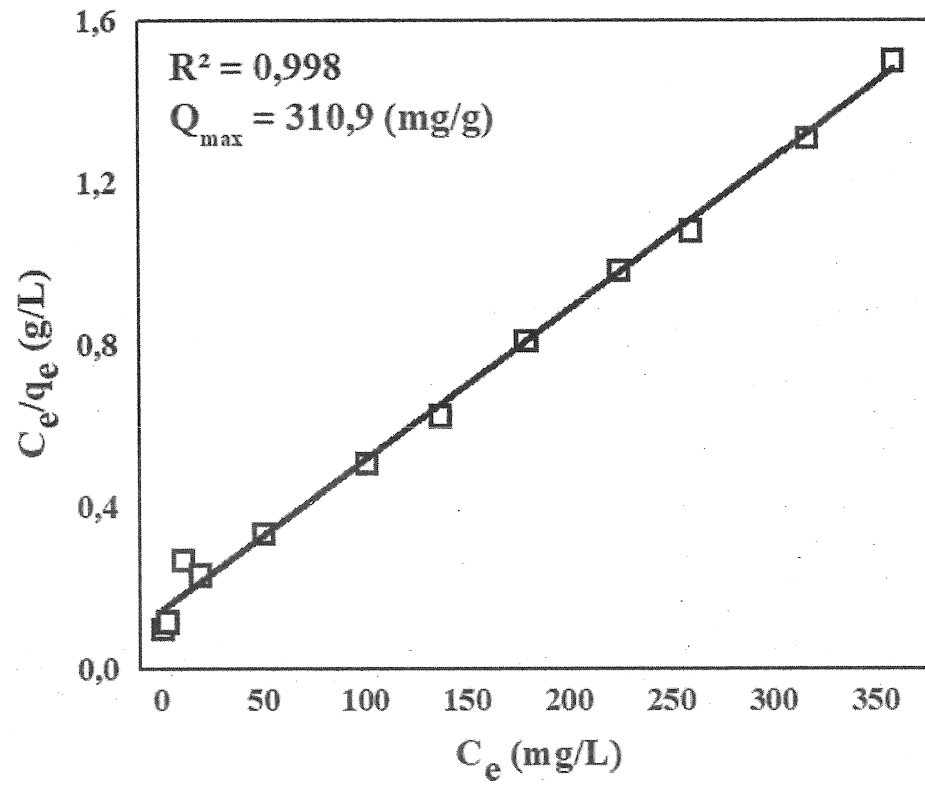
Hình 9



Hình 10



Hình 11



Hình 12

