

BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO

BỘ KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ

VIỆN NĂNG LƯỢNG NGUYÊN TỬ VIỆT NAM



HỒ THỊ YÊU LY

**NGHIÊN CỨU ĐIỀU CHẾ VÀ SỬ DỤNG MỘT SỐ
HỢP CHẤT CHITOSAN BIẾN TÍNH ĐỂ TÁCH VÀ
LÀM GIÀU CÁC NGUYÊN TỐ HÓA HỌC
(U(VI), Cu(II), Pb(II), Zn(II) và Cd(II))**

LUẬN ÁN TIẾN SĨ HÓA PHÂN TÍCH

ĐÀ LẠT - 2014

BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO

BỘ KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ

VIỆN NĂNG LƯỢNG NGUYÊN TỬ VIỆT NAM



HỒ THỊ YÊU LY

**NGHIÊN CỨU ĐIỀU CHẾ VÀ SỬ DỤNG MỘT SỐ
HỢP CHẤT CHITOSAN BIẾN TÍNH ĐỂ TÁCH VÀ
LÀM GIÀU CÁC NGUYÊN TỐ HÓA HỌC
(U(VI), Cu(II), Pb(II), Zn(II) và Cd(II))**

Chuyên ngành: **HÓA PHÂN TÍCH**

Mã số: **62.44.29.01**

LUẬN ÁN TIẾN SĨ HÓA PHÂN TÍCH

CÁN BỘ HƯỚNG DẪN KHOA HỌC:

1. PGS.TS. NGUYỄN MỘNG SINH
2. PGS.TS. NGUYỄN VĂN SỨC

ĐÀ LẠT - 2014

LỜI CAM ĐOAN

Luận án Tiến sĩ Hóa học “Nghiên cứu điều chế và sử dụng hợp chất chitosan biến tính để tách và làm giàu các nguyên tố hóa học (U(VI), Cu(II), Pb(II), Zn(II) và Cd(II))” do tôi thực hiện một cách trung thực. Những kết quả nghiên cứu trong luận án chưa được các tác giả khác công bố ở Việt Nam cũng như trên thế giới.

Tôi xin cam đoan danh dự về công trình khoa học này.

Tp. Hồ Chí Minh, ngày 25 tháng 02 năm 2014

Nghiên cứu sinh

LỜI CẢM ƠN

Tôi xin gửi lời cảm ơn đến

Thầy PGS.TS Nguyễn Mộng Sinh, người đã tận tình hướng dẫn, giúp đỡ, chỉ dẫn, góp ý, sửa chữa và bổ sung cho tôi những kiến thức chuyên môn quý báu để hoàn thành luận án tiến sĩ này.

Thầy PGS.TS Nguyễn Văn Sức, người đã truyền cho tôi ngọn lửa đam mê trong nghiên cứu khoa học. Thầy đã tạo mọi điều kiện thuận lợi và hỗ trợ về vật chất cũng như tinh thần cho tôi trong suốt quá trình nghiên cứu. Thầy luôn luôn kề cận chia sẻ, khích lệ, đôn đốc tôi nỗ lực vượt qua những khó khăn để hoàn thành luận án. Thầy là tấm gương để tôi phấn đấu trong suốt con đường làm việc và nghiên cứu tiếp theo.

PGS.TS. Nguyễn Ngọc Tuấn đã nhiệt tình giúp đỡ, chỉ dẫn và hỗ trợ tôi trong suốt quá trình học tập và nghiên cứu trong thời gian qua.

PGS.TS Nguyễn Quốc Hiến đã hỗ trợ cho tôi nguồn vật liệu chitosan và đã bổ sung cho tôi nguồn tài liệu tham khảo quý giá.

Viện Nghiên cứu Hạt nhân, Viện Năng lượng Nguyên tử Việt Nam đã tạo điều kiện thuận lợi và giúp tôi giải quyết các thủ tục hành chính.

Bộ môn Công nghệ Môi trường và Hóa học đã nhiệt tình hỗ trợ phòng thí nghiệm, máy móc, trang thiết bị thí nghiệm và các hóa chất cần thiết khác.

Ban Giám hiệu nhà trường, Ban chủ nhiệm Khoa Công nghệ Hóa học và Thực phẩm trường Đại học Sư phạm Kỹ thuật đã tạo điều kiện về thời gian, cũng như các bạn đồng nghiệp đã gánh vác công việc, hỗ trợ tôi trong thời gian tôi đi học.

Nghiên cứu sinh:

MỤC LỤC

	Trang
Lời cam đoan	i
Lời cảm ơn	ii
Mục lục	iii
Danh mục chữ viết tắt.....	viii
Danh mục hình ảnh.....	x
Danh mục sơ đồ.....	xvi
Danh mục bảng biểu.....	xvii
Danh mục phụ lục	xix
Mở đầu	1
CHƯƠNG 1: TỔNG QUAN	7
1.1. CHITOSAN VÀ DẪN XUẤT CỦA CHITOSAN	7
1.1.1. Cấu trúc của chitin, chitosan	7
1.1.2. Quy trình sản xuất chitosan	8
1.1.3. Tính chất lý – hóa học của chitosan.....	11
1.1.4. Sự khâu mạng chitosan	14
1.1.5. Một số dẫn xuất của chitin và chitosan.....	16
1.1.6. Ứng dụng của chitin/chitosan và dẫn xuất của nó.	17
1.2. KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU VIỆC SỬ DỤNG CHITOSAN VÀ CÁC DẪN XUẤT CỦA NÓ TRONG HẤP PHỤ TÁCH LOẠI LÀM GIÀU ION KIM LOẠI	19
1.2.1. Trong nước	19
1.2.2. Ngoài nước	21
CHƯƠNG 2: THỰC NGHIỆM	28
2.1. HÓA CHẤT, THIẾT BỊ VÀ PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH.....	28

2.1.1. Hóa chất và thiết bị	28
2.1.2. Phương pháp phân tích.....	29
2.2. VẬT LIỆU HẤP PHỤ	31
2.2.1. Điều chế CTSK.....	31
2.2.2. Xác định độ trương nước của các mẫu CTSK.....	31
2.2.3. Xác định độ bền trong môi trường nước có pH khác nhau của một số mẫu CTSK.....	32
2.2.4. Xác định độ đề acetyl hóa một số mẫu CTSK.....	32
2.2.5. Khảo sát khả năng hấp phụ một số ion kim loại loại đối với các mẫu CTSK	34
2.2.6. Điều chế CTSK-CT.....	34
2.2.7. Xác định liều lượng acid citric dùng để ghép mạch	34
2.2.8. Xác định phần trăm glutaraldehyde đã ghép vào mạch CTSK và % acid gắn vào mạch CTSK-CT	35
2.2.9. Xác định cấu trúc vật liệu bằng phổ hồng ngoại	36
2.2.10. Xác định hình thái bề mặt của vật liệu.....	36
2.2.11. Xác định pH tại điểm đẳng điện tích	36
2.2.12. Xác định diện tích bề mặt riêng	36
2.2.13. Xác định khối lượng riêng và pH của vật liệu trong nước	36
2.3. NGHIÊN CỨU HẤP PHỤ GIÁN ĐOẠN.....	37
2.3.1. Nghiên cứu động học hấp phụ.....	39
2.3.2. Nghiên cứu đẳng nhiệt hấp phụ.....	40
2.3.2. Nhiệt động học hấp phụ	44
2.4. NGHIÊN CỨU HẤP PHỤ CÁC ION KIM LOẠI LÊN CTSK-CT BẰNG QUY HOẠCH THỰC NGHIỆM BOX-BEHNKEN DESIGN (BBD) CỦA PHƯƠNG PHÁP ĐÁP ỨNG BỀ MẶT (RMS).....	45
2.5. KHẢO SÁT HẤP PHỤ LIÊN TỤC CÁC ION KIM LOẠI LÊN CTSK-CT.....	48
2.5.1. Ảnh hưởng của lưu lượng qua cột	48
2.5.2. Ảnh hưởng của nồng độ ban đầu	49

2.5.3. Ảnh hưởng của chiều cao lớp hấp phụ.....	49
2.6. NGHIÊN CỨU GIẢI HẤP	49
2.6.1. Xác định hiệu suất rửa giải ở các nồng độ HNO ₃ và NaHCO ₃ khác nhau	50
2.6.2. Xây dựng đường cong rửa giải các ion kim loại	50
2.7. XÁC ĐỊNH LƯỢNG VẾT CÁC ION KIM LOẠI TRONG MỘT SỐ MẪU NƯỚC BẰNG PHƯƠNG PHÁP HẤP PHỤ LÀM GIÀU TRÊN VẬT LIỆU CTSK-CT	51
2.8. XÁC ĐỊNH HIỆU SUẤT TÁCH LOẠI CÁC ION U(VI), Cu(II), Pb(II), Zn(II) và Cd(II) TRONG MỘT SỐ MẪU NƯỚC THẢI.....	52
CHƯƠNG 3: KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN.....	55
3.1. ĐIỀU CHẾ VẬT LIỆU CHITOSAN BIẾN TÍNH	55
3.1.1. Xác định độ trương nước của các mẫu CTSK.....	55
3.1.2. Xác định độ bền trong môi trường nước có pH khác nhau của một số mẫu CTSK.....	55
3.1.3. Xác định độ đề acetyl hóa của các mẫu CTSK	56
3.1.4. Khả năng hấp phụ một số ion kim loại đối với các mẫu CTSK .	56
3.1.5. Khảo sát liều lượng acid citric dùng để ghép mạch CTSK.....	57
3.1.6. Xác định phần trăm glutaraldehyde gắn trong mạch CTSK và % acid citric gắn trong mạch CTSK - CT	58
3.1.7. Khảo sát cấu trúc của vật liệu	59
3.1.8. Xác định hình dạng và kích thước của vật liệu	61
3.1.9. pH tại điểm đẳng điện tích không.....	62
3.1.10. Một số tính chất vật lý của vật liệu.....	64
3.2. NGHIÊN CỨU HẤP PHỤ GIÁN ĐOẠN CÁC ION KIM LOẠI U(VI), Cu(II), Pb(II), Zn(II) và Cd(II) BẰNG CTSK	65
3.2.1. Ảnh hưởng của thời gian tiếp xúc.....	65
3.2.2. Ảnh hưởng của pH.....	66

3.2.3. Ảnh hưởng kích thước vảy của vật liệu đến hiệu suất quá trình hấp phụ	69
3.2.4. Ảnh hưởng liều lượng chất hấp phụ đến hiệu suất quá trình hấp phụ	71
3.2.5. Nghiên cứu động học hấp phụ của các ion kim loại đến CTSK	72
3.2.6. Nghiên cứu cân bằng hấp phụ	74
3.3. NGHIÊN CỨU HẤP PHỤ GIÁN ĐOẠN CÁC ION KIM LOẠI U(VI), Cu(II), Pb(II), Zn(II) và Cd(II) BẰNG CTSK-CT.....	79
3.3.1. Ảnh hưởng của pH	79
3.3.2. Ảnh hưởng của thời gian tiếp xúc.....	80
3.3.3. Ảnh hưởng liều lượng chất hấp phụ đến hiệu suất quá trình hấp phụ	81
3.3.4. Ảnh hưởng của nhiệt độ	83
3.3.5. Nghiên cứu động học hấp phụ	90
3.3.6. Nghiên cứu cân bằng hấp phụ	92
3.4. NGHIÊN CỨU HẤP PHỤ CÁC ION KIM LOẠI LÊN CTSK-CT BẰNG QHTN BOX-BEHNKEN DESIGN (BBD) CỦA PHƯƠNG PHÁP ĐÁP ỨNG BỀ MẶT (RMS)	98
3.4.1. Kết quả QHTN quá trình hấp phụ U(VI) lên CTSK-CT	98
3.4.2. Kết quả QHTN quá trình hấp phụ Cu(II) lên CTSK-CT	102
3.4.3. Kết quả QHTN quá trình hấp phụ Pb(II) lên CTSK-CT.....	104
3.4.4. Kết quả QHTN quá trình hấp phụ Zn(II) lên CTSK-CT	107
3.4.5. Kết quả QHTN quá trình hấp phụ Cd(II) lên CTSK-CT	110
3.5. NGHIÊN CỨU HẤP PHỤ LIÊN TỤC CÁC ION KIM LOẠI U(VI), Cu(II) VÀ Pb(II) TRÊN CỘT NHỒI CTSK-CT	113
3.5.1. Nghiên cứu hấp phụ dòng liên tục ion U(VI) lên cột nhồi CTSK-CT	113
3.5.2. Nghiên cứu hấp phụ dòng liên tục ion Cu(II) lên cột nhồi CTSK-CT	116
3.5.3. Nghiên cứu hấp phụ dòng liên tục ion Zn(II) lên cột nhồi CTSK-CT	119

3.6. GIẢI HẤP	122
3.6.1. Kết quả giải hấp U(VI).....	122
3.6.2. Kết quả giải hấp các ion Cu(II), Pb(II), Zn(II) và Cd(II).....	123
3.7. KẾT QUẢ XÁC ĐỊNH NỒNG ĐỘ CÁC ION U(VI), Cu(II), Pb(II), Zn(II) VÀ Cd(II) TRONG MỘT SỐ MẪU NƯỚC	124
3.8. KẾT QUẢ XÁC ĐỊNH HIỆU SUẤT TÁCH LOẠI CÁC ION U(VI), Cu(II), Pb(II), Zn(II) VÀ Cd(II) TRONG MẪU NƯỚC THẢI CÔNG NGHIỆP	125
KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ	126
TÀI LIỆU THAM KHẢO	129
DANH MỤC CÔNG TRÌNH	142
PHỤ LỤC.....	145

DANH MỤC CHỮ VIẾT TẮT VÀ KÝ HIỆU

Chữ viết tắt	Tên gọi
--	Không xác định
ANOVA	Phân tích phương sai
C_0	Nồng độ đầu
CBHP	Cân bằng hấp phụ
CTS	Chitosan chưa khâu mạch
CTSK	Chitosan khâu mạch
CTSK-CT	Chitosan khâu mạch gắn acid citric
dd	Dung dịch
ĐĐA	Độ đề acetyl hóa
DF	Độ tự do (D egree of F reedom)
ĐHHP	Động học hấp phụ
ĐNHHP	Đẳng nhiệt hấp phụ
F	Tốc độ tuyến tính qua cột
FL	Freundlich
FT-IR	Phổ hồng ngoại (F ourier T ransform I nfrared Spectroscopy)
HSHP	Hiệu suất hấp phụ
K_a	Hằng số tốc độ trong mô hình BDST
KCN	Khu công nghiệp
KL	Kim loại
KNHP	Khả năng hấp phụ
LM	Langmuir
LT	Lý thuyết
m	Khối lượng
N_0	Dung lượng hấp phụ cột
NĐ	Nồng độ
pH_{PZC}	pH tại điểm điện tích không (the p oint of z ero c harge)
PL	Phụ lục
PT	Phương trình