

**ĐẠI HỌC QUỐC GIA TP.HỒ CHÍ MINH  
TRƯỜNG ĐẠI HỌC KHOA HỌC TỰ NHIÊN  
KHOA KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ VẬT LIỆU  
BỘ MÔN VẬT LIỆU NANO & MÀNG MỎNG**



**VÕ NGUYỄN ĐỨC TÀI**

**KHÓA LUẬN TỐT NGHIỆP**

**TỐI ƯU HÓA KHẢ NĂNG KHỬ ION SẮT TRONG  
MÔI TRƯỜNG NƯỚC THẢI BẰNG VẬT LIỆU  
SINH HỌC CHITOSAN VÀ CHITOSAN PHỐI  
TRỘN MGO**

Người hướng dẫn khoa học: TS. Đặng Vinh Quang

**TP HỒ CHÍ MINH – 2018**

**ĐẠI HỌC QUỐC GIA TP.HỒ CHÍ MINH  
TRƯỜNG ĐẠI HỌC KHOA HỌC TỰ NHIÊN**

**KHOA KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ VẬT LIỆU  
BỘ MÔN VẬT LIỆU NANO & MÀNG MỎNG**

-----❦-----

**VÕ NGUYỄN ĐỨC TÀI**

**KHÓA LUẬN TỐT NGHIỆP**

**TỐI ƯU HÓA KHẢ NĂNG KHỬ ION SẮT TRONG  
MÔI TRƯỜNG NƯỚC THẢI BẰNG VẬT LIỆU  
SINH HỌC CHITOSAN VÀ CHITOSAN PHỐI  
TRộn MGO**

Người hướng dẫn khoa học: TS. Phạm Kim Ngọc

-----

**TP HỒ CHÍ MINH – 2018**

# LỜI CẢM ƠN

Xin phép em được gửi lời cảm ơn đầu tiên đến thầy Đặng Vinh Quang – giáo viên phụ trách đề tài, người đã hướng dẫn cũng như chỉ dạy và giúp đỡ em trong suốt quá trình thực hiện đề tài.

Em xin cảm ơn các quý thầy cô giáo Trường Đại học Khoa học Tự nhiên Tp.HCM nói chung và khoa Khoa học và công nghệ vật liệu, bộ môn Vật liệu nano và màng mỏng nói riêng đã nhiệt tình chỉ dạy, truyền đạt kiến thức quý báu trong suốt quãng thời gian bốn năm đại học.

Xin gửi lời cảm ơn sâu sắc đến anh Đạt – người hướng dẫn em trong suốt quá trình thực hiện đề tài, định hướng thực hiện công việc cũng như giải quyết những khó khăn mà em gặp phải.

Chân thành cảm ơn Trung tâm nghiên cứu vật liệu cấu trúc nano phân tử (INOMAR) đã tạo điều kiện tốt nhất để em có thể hoàn thiện khóa luận này.

Cảm ơn tập thể anh chị và các bạn tại phòng nghiên cứu vật liệu cấu trúc nano phân tử đã hỗ trợ và sát cánh trong khoảng thời gian thực hiện đề tài này.

Xin cảm ơn tập thể lớp 14MM và những người bạn đã cùng nhau học tập và giúp đỡ mình khi bắt đầu với môi trường đại học.

Và trên hết, cảm ơn cha, mẹ, ông, bà đã sinh con ra, dạy dỗ và nuôi dưỡng con nên người.

Sinh viên

Võ Nguyễn Đức Tài

14MM Khoa học và công nghệ vật liệu.

# Mục lục

cuu duong than cong . com

# Danh mục từ viết tắt

cuu duong than cong . com

# Danh mục bảng biểu

cuu duong than cong . com

# Danh mục hình vẽ

cuu duong than cong . com

# MỞ ĐẦU

Hiện nay trước sự phát triển không ngừng của nền công nghiệp sản xuất, vật liệu vô cơ được xem là nguồn nguyên liệu chính để phục vụ cho công cuộc sản xuất và xuất khẩu hàng hóa của nhiều nước trên thế giới. Lượng kim loại được sản xuất hằng năm ngày càng tăng do nhu cầu sử dụng của con người ngày càng lớn[8]. điều này cũng có nghĩa là lượng kim loại thải ra môi trường sống hằng năm cũng không ngừng tăng lên thông qua các hoạt động công nghiệp khai thác, nước xả thải hệ thống công nghiệp, dòng chảy đô thị, quá trình xói mòn, biến đổi khí hậu trái đất[12]...Hệ quả của việc không kiểm soát được kim loại thải ra trong môi trường sẽ gây nhiều vấn đề lớn về sức khỏe cũng như môi trường sống. Do vậy, để có được môi trường sống trong lành và hiệu quả chúng ta bắt buộc phải có các biện pháp bảo vệ môi trường, tránh khỏi những tác nhân gây ô nhiễm môi trường hiện nay, cụ thể là giải quyết ô nhiễm kim loại nặng thải ra trong môi trường.

Có rất nhiều phương pháp hiện nay dùng để xử lý nguồn nước bị nhiễm kim loại nặng như phương pháp kết tủa, phương pháp sinh hấp, phương pháp hấp phụ và trao đổi ion, phương pháp điện hóa, sử dụng màng lọc, phương pháp keo, phương pháp phân loại không khí, sử dụng hạt nano oxit[5]... Tuy nhiên, những phương pháp này có quy trình phức tạp và chi phí thực hiện còn tốn kém. Vì vậy, đây là một thách thức với nhiều nước trên thế giới, đặc biệt là những nước có nền khoa học công nghệ và nguồn lực tài chính đang phát triển.

Phương pháp hấp phụ và kết tủa hiện nay là số ít những phương pháp có nhiều ưu điểm như: Quy trình xử lý đơn giản, có thể xử lý được những chất có độc tính lớn, hiệu suất mang lại lớn, không mất nhiều thời gian, nguyên vật liệu phong phú, dễ thu hồi, có khả năng tái sử dụng và quan trọng hơn là chi phí ít tốn kém, phù hợp với cả những nước có nền công nghiệp đang được phát triển[5].



Chính vì lẽ đó, ưu tiên hàng đầu hiện nay là việc tìm kiếm và sử dụng một loại vật liệu phù hợp để đáp ứng được ưu điểm mà hai phương mang lại. Chitosan được xem là nguồn vật liệu sinh học đa dạng trên trái đất, do cấu trúc bề mặt tương đối xốp giúp giữ được lượng kết tủa kim loại trên bề mặt và cấu trúc hóa học chứa nhiều nhóm chức đặc trưng có khả năng tạo phức tốt đối với nhiều kim loại nặng trong môi trường nước (Cu, Zn, Fe, Pb...)[6]. Ngoài ra, chitosan còn được xem là vật liệu thân thiện môi trường, không gây độc với động thực vật, với con người ngay cả khi tiếp xúc trực tiếp. Hiện nay, có rất nhiều đề tài nghiên cứu trong lĩnh vực ứng dụng nguồn vật liệu chitosan trong công nghiệp xử lý nước thải[6]. Tuy nhiên, các hướng nghiên cứu hiện nay đều tập trung đến khả năng tạo phức giữa chitosan và ion kim loại nhưng lại chưa đưa ra được khả năng khử lượng ion kim loại dư tồn tại trong môi trường nước. Do vậy, để hạn chế vấn đề trên, việc biến tính vật liệu chitosan bằng phương pháp phối trộn với hạt nano magne oxit sẽ được khảo sát và đánh giá khả năng loại khử ion kim loại trong môi trường nước.

Với tiềm năng sử dụng vật liệu chitosan và agarose trong xử lý môi trường nước bị nhiễm ion kim loại nặng, đây chính là nội dung chính trong đề tài khóa luận này: ***“Tối ưu hóa khả năng khử ion kim loại sắt trong môi trường nước đối với vật liệu chitosan và chitosan – MgO”***.

# **CHƯƠNG 1: TỔNG QUAN VỀ KIM LOẠI NẶNG – KIM LOẠI SẮT VÀ CÁC PHƯƠNG PHÁP XỬ LÝ KIM LOẠI TRONG MÔI TRƯỜNG NƯỚC**

## **1.1 Sơ lược về kim loại nặng**

Kim loại nặng (KLN) là những nguyên tố kim loại có khối lượng riêng lớn ( $>5\text{g/cm}^3$ ), một số kim loại nặng có thể gây độc tính mạnh ngay cả ở nồng độ thấp[7], số khác là những nguyên tố vi lượng cần thiết cho quá trình sống của sinh vật trên trái đất. Kim loại nặng được chia làm 4 loại: Các kim loại độc (Hg, Cr, Pb, Zn, Cu, Ni, Cd, As, Co, Sn, Fe...), kim loại trọng yếu (Ta, Nb, Be, Sb, W) những kim loại quý (Pd, Pt, Au, Ag, Ru,...), các kim loại phóng xạ (U, Th, Ra, Am,...)[8].

Kim loại nặng không bị phân hủy sinh học[19], không độc khi ở dạng nguyên tố tự do nhưng nguy hiểm đối với sinh vật sống khi ở dạng cation do khả năng gắn kết với các chuỗi cacbon ngắn dẫn đến sự tích tụ trong cơ thể sinh vật sau nhiều năm[17].

Trong tự nhiên kim loại tồn tại trong 3 môi trường: môi trường không khí, môi trường đất và môi trường nước[9], [13], [18].

### **Môi trường không khí**

Trong môi trường khí, kim loại nặng thường tồn tại ở dạng hơi kim loại. Các hơi kim loại này phần lớn là rất độc, có thể đi vào cơ thể con người và động vật khác qua đường hô hấp. Từ đó gây ra nhiều bệnh nguy hiểm cho con người và động vật[18].

### **Môi trường đất**

Trong môi trường đất thì các kim loại nặng thường tồn tại ở dưới dạng nguyên chất, các khoáng kim loại, hoặc ion... Kim loại nặng có trong đất tồn tại dưới dạng ion thường được cây cỏ, thực vật hấp thụ làm cho các thực vật này nhiễm kim loại nặng... Và nó có thể đi vào cơ thể con người và động vật thông qua đường tiêu hóa khi người và động vật tiêu thụ các loại thực vật này[13].

## Môi trường nước

Trong môi trường nước thì kim loại tồn tại dưới dạng ion hoặc phức chất. Trong ba môi trường thì môi trường nước là môi trường có khả năng phát tán kim loại đi xa nhất và rộng nhất. Trong những điều kiện thích hợp kim loại nặng có thể phân tán ra môi trường đất hoặc không khí[9].

Kim loại nặng trong nước làm ô nhiễm cây trồng khi các cây trồng được tưới bằng nguồn nước có chứa kim loại nặng hoặc đất trồng cây bị ô nhiễm bởi nguồn nước có chứa kim loại nặng đi qua nó. Do vậy kim loại nặng trong môi trường nước có thể đi vào cơ thể con người thông qua con đường ăn uống[9].

Hàm lượng kim loại đạt chuẩn trong nước uống sinh hoạt theo tiêu chuẩn ICMR và WHO:

Bảng 1. Nồng độ kim loại chuẩn theo tiêu chuẩn nước uống[1]

Kim loại	WHO	ICMR
	Giới hạn cho phép (mg/l)	Giới hạn cho phép
Mn	0.1	50
Cd	0.005	-
As	0.05	-
Hg	0.01	-
Cu	1	0.05

Cr	0.05	-
Pb	0.05	-
Zn	5	0.1
Ni	-	-
Fe	0.3	0.1
Mo	-	-
Co	-	-

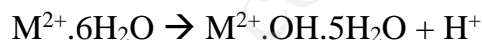
Các quá trình sản xuất công nghiệp, quá trình khai khoáng, quá trình tinh chế quặng, kim loại, sản xuất kim loại thành phẩm... là các nguồn chính gây ô nhiễm kim loại nặng trong môi trường nước. Thêm vào đó, các hợp chất của kim loại nặng được sử dụng rộng rãi trong các ngành công nghiệp khác như quá trình tạo và nhuộm màu, ở các sản phẩm của thuộc da, cao su, dệt, giấy, luyện kim, mạ điện và nhiều ngành khác[7]... Khác biệt so với nước thải ngành công nghiệp, nước thải sinh hoạt thường có chứa trong đó một lượng kim loại nhất định bởi quá trình tiếp xúc lâu dài với đồng, kẽm hoặc sắt trong đường ống hoặc bể chứa. Kim loại nặng nói chung là chất độc hại hoặc rất độc hại với các động vật sống dưới nước hoặc rất nhiều các loài thực vật mặc dù ngay cả khi với mỗi loài hoặc một nhóm loài có liên quan gần gũi với nhau thì chúng đều có độ nhạy cảm với ảnh hưởng các kim loại khác nhau[7].

Ion kim loại nặng trong môi trường nước thường kết hợp với các thành phần khác để chuyển về trạng thái bền hơn. Trong môi trường nước, các ion này thường bị hydrat hóa tạo ra lớp vỏ là phân tử nước che chắn nó với các phân tử không phải là nước ở xung quanh để trở về trạng thái bền hơn[16]. Lớp vỏ hydrat này thường là hình cầu mà ion kim loại nằm ở trung tâm, các phân tử nước bao xung quanh được gọi là lớp vỏ. Các phân tử nằm sát với ion kim loại nhất thì chúng có tương tác với ion kim loại mạnh nhất, các lớp tiếp sau thì yếu hơn và trong một khoảng cách nào đó thì sẽ không tương tác[16].

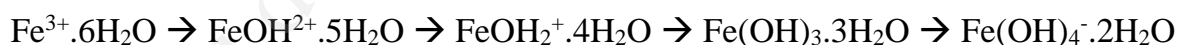
Quá trình hydrat hóa có thể được coi là quá trình tạo phức với nhân trung tâm là ion kim loại và các phối tử là các phân tử nước[16]. Thông thường số phối trí của hầu hết kim loại là 6.

Với các ion có điện tích là +1 (kim loại hiếm), lực tương tác giữa chúng với các proton lớp vỏ không đủ để tách proton này ra. Do vậy ion kim loại có điện tích +1 chỉ tồn tại ở trạng thái hydrat hóa.

Với các ion có điện tích +2 thì tương tác mạnh hơn, tuy nhiên nó chỉ có khả năng đẩy proton ra ở vùng có pH cao (tức là phân tử nước xung quanh có khả năng tiếp nhận proton cao), ở trong nhóm này thì các ion kim loại có kích thước nhỏ, mật độ điện tích lớn có khả năng đẩy proton và tạo thành các hydroxit kim loại[16].



Đối với các ion kim loại có điện tích là +3, lực tương tác của chúng đủ mạnh để tách cả 3 proton ở điều kiện pH trung hòa, thậm chí có thể tách được cả proton thứ tư khi ở pH cao, ví dụ như Sắt (III) ở pH > 8.5[14].



## 1.2 Giới thiệu chung về kim loại sắt

**Công thức hóa học:** Fe(Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>)

### 1.2.1 Nguồn gốc phát sinh

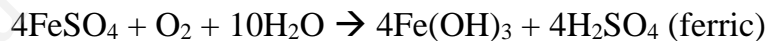
Trong tự nhiên, sắt có trong các thiên thạch và thường chứa trong các quặng sắt. Sắt chủ yếu được khai thác từ khoáng chất hematite, thường thấy dưới dạng cát đen nằm dọc theo bờ biển trong lòng suối. Những nguồn khác là magnetite, siderite và limonite. Siderite là một họ thiên thạch chứa sắt là thành phần chính của chúng. Sắt thường tồn

tại dưới dạng oxid, sulfur, muối cacbonat trong các quặng hematic đỏ ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), hematic nâu ( $\text{Fe}_2\text{O}_3.n\text{H}_2\text{O}$ ), manhetic ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), pyrit ( $\text{FeS}_2$ )...[7]

Trong môi trường nước, sắt được tìm thấy bắt nguồn từ các hoạt động sản xuất và khai thác của con người. Phần lớn lượng sắt bị hao hụt trong quá trình sản xuất và thải trực tiếp thông qua môi trường bắt nguồn từ các hoạt động[7]:

- Khai thác quặng kim loại
- Tinh luyện gang, thép
- Sản xuất xi măng
- Sản xuất linh kiện, bộ nhớ từ tính
- Sản xuất bộ khung ô tô, tàu thủy, các bộ khung cho công trình xây dựng...
- Sản xuất dụng cụ sinh hoạt thường ngày

Một trong số các ví dụ về lượng sắt thải ra trong môi trường nước do việc sản xuất acid sulfuric trong quặng pyrit sắt ( $\text{FeS}_2$ ). Trong trường hợp này, lượng Fe(II) sẽ bị oxy hóa một phần tạo thêm các sản phẩm Fe(III) sinh ra lắng đọng dưới lòng đất và đi theo dòng chảy đến nguồn nước sinh hoạt. Phương trình phản ứng[7]:



Trong nước sạch, nồng độ ion sắt thường đạt dưới  $5\mu\text{g/L}$ [7] và không được vượt quá  $0.3\text{mg/L}$ [1]. Tuy nhiên, đối với một số nước có thể chỉ sử dụng nguồn nước ngầm để sử dụng trong sinh hoạt thường phải đối mặt với nguy cơ ô nhiễm sắt do nồng độ sắt trong môi trường vượt quá ngưỡng cho phép ( $20\text{mg/L}$ )[7]. Đây là vấn đề đang gặp phải đối với chính phủ Lithuania khi người dân đang hằng ngày tiếp xúc với nguồn nước có nồng độ kim loại sắt lớn[7].

### 1.2.2 Độc tính

#### **Đối với sinh các loài thủy sinh, hải sản**

Sự kết tủa từ ion Sắt trong cơ thể sinh vật gây nên sự tắc nghẽn và cản trở sự hô hấp của các loài cá, lớp động vật không xương sống. Đối với thực vật, nhiều nghiên cứu cũng đã chỉ ra rằng, sắt là nguyên nhân gây ức chế hoạt động phát triển của các loại thực vật thủy sinh (đặc biệt là lúa nước), gây ảnh hưởng nghiêm trọng đến năng suất phát triển của các nước nông nghiệp trên thế giới[7].

#### **Đối với con người và đời sống**

Đối với con người, sắt được xem là nguyên tố vi lượng cần thiết cho cơ thể, sắt được xem là thành phần chính tạo nên hemoglobin – có vai trò trong việc vận chuyển oxy trong máu đến các mô cơ thể[7]. Tuy nhiên nếu nồng độ sắt vượt quá mức cho phép có thể gây nên những độc tính vô cùng độc hại cho cơ thể

Cũng như các kim loại nặng khác, ngộ độc sắt ảnh hưởng rất lớn đến sức khỏe con người và gây ra nhiều biến chứng nếu như số lượng sắt tồn tại trong các nguồn nước sinh hoạt vượt quá mức cho phép. Khi tiếp xúc với nguồn nước có chứa hàm lượng sắt lớn (nước nhiễm phèn) có thể gây một số các tác hại đối với sinh hoạt hằng ngày như:

- Gây ô vàng, đóng cặn, ăn mòn các dụng cụ đựng nước và dẫn nước cũng như các đồ gia dụng, nước thường có mùi tanh gây ảnh hưởng đến mỹ quan và chất lượng cuộc sống.
- Gây khô ráp, ô vàng, mục và làm hỏng quần áo.
- Sắt sẽ lắng cặn trong đường ống gây tình trạng rỉ sét, tắc nghẽn.

Đối với cơ thể, khi nồng độ sắt trong cơ thể đạt quá mức sẽ dẫn đến trường hợp ngộ độc sắt cấp. Khi bị ngộ độc sắt cấp tính thường có các biểu hiện như[7]:

- **Giai đoạn 2 (6 đến 48 giờ):** Các triệu chứng và tình trạng chung của người bệnh có thể được cải thiện.
- **Giai đoạn 3 (12 đến 48 giờ):** Xuất hiện các triệu chứng sốt, chảy máu, huyết áp hạ xuống thấp, vàng da, suy gan, acid dư thừa trong máu và co giật.
- **Giai đoạn 4 (2 đến 5 ngày):** Các triệu chứng có thể bao gồm suy gan, chảy máu, rối loạn đông máu, khó thở và thậm chí tử vong. Giảm lượng đường trong máu có thể xảy ra, người bệnh có thể bị nhầm lẫn, lơ mơ hoặc hôn mê.
- **Giai đoạn 5 (2 đến 5 tuần):** Hình thành sẹo ở dạ dày hoặc ruột. Các sẹo này có thể gây tắc nghẽn, co thắt khiến người bệnh có cảm giác đau bụng và nôn mửa. Xơ gan có thể phát triển sau đó.

Trẻ em là đối tượng rất dễ có nguy cơ chịu ảnh hưởng ngộ độc sắt nếu môi trường xung quanh không được đảm bảo. Hiện nay, ngộ độc sắt ở trẻ em luôn là vấn đề lớn được các nhà khoa học và bác sĩ nhi khoa quan tâm sâu sắc.

Ngoài ra, đối với nhiều người phải thường xuyên tiếp xúc với môi trường có chứa nồng độ sắt cao về lâu dài dễ đối mặt với những vấn đề như xơ gan, tiểu đường, vàng da, thậm chí suy tim, tổn thương não. Nghiêm trọng hơn nữa, họ là đối tượng rất dễ bị khởi phát ung thư do quá trình oxy hóa các phân tử ADN nếu thường xuyên tiếp xúc với môi trường chứa nhiều sắt.

### 1.2.3 Cơ sở lựa chọn kim loại sắt trong xử lý nước thải

Sắt được xem là nguyên tố phổ biến thứ tư trên trái đất, trong hệ thống nước thải hiện nay, sắt chứa nhiều ở nguồn nước chủ yếu dưới dạng ion  $Fe^{3+}$  trong môi trường nước, môi trường nước chứa nồng độ sắt vượt quá mức cho phép được gọi là nước nhiễm phèn. Việt Nam hiện là một trong những nước có mức độ nước nhiễm phèn lớn[20], do vậy việc lựa chọn kim loại sắt để khảo sát khả năng khử ion kim loại sắt trong môi trường nước hiện nay là một điều cần thiết và có tính ứng dụng thực tế lớn.



## 1.3 GIỚI THIỆU MỘT SỐ PHƯƠNG PHÁP XỬ LÝ KIM LOẠI SẮT TRONG MÔI TRƯỜNG NƯỚC

Hiện nay, có rất nhiều phương pháp xử lý ion kim loại sắt tồn tại trong môi trường nước, mỗi nước tùy theo điều kiện phát triển sẽ có những phương pháp xử lý khác nhau. Mặc dù mỗi phương pháp xử lý kim loại trong môi trường nước đều khác nhau về bản chất nhưng cơ bản chúng đều cần đạt các đặc điểm như sau:

- Nguyên vật liệu dễ kiếm
- Thời gian xử lý ngắn
- Hiệu quả xử lý tương đối lớn
- Chất thải trong nước sau khi lọc phải nhỏ hơn tiêu chuẩn cho phép
- Tuổi thọ của vật liệu xử lý lâu dài
- Phương pháp đòi hỏi không gian xử lý nhỏ
- Không gây ra ô nhiễm thứ cấp

Nhìn chung khó có phương pháp nào có thể đáp ứng đủ các yêu cầu trên, thông thường mỗi phương pháp chỉ đáp ứng được một hoặc một số những ưu điểm. Tùy theo hoàn cảnh sử dụng mà ta có thể lựa chọn các phương pháp thích hợp và tối ưu nhất để sử dụng.

Mục đích chính của các phương pháp này vẫn là việc tách các kim loại nặng ra khỏi nước thải và đưa các kim loại nặng về dạng dễ tập trung để dễ sử dụng các biện pháp đơn giản để xử lý.

### 1.3.1 Phương pháp kết tủa

Phương pháp xử lý kim loại nặng bằng phương pháp kết tủa là một trong những phương pháp phổ biến và thông dụng nhất tại Việt Nam hiện nay. Với ưu điểm rẻ tiền,

khả năng xử lý kim loại trong dòng thải cùng một lúc và hiệu quả xử lý kim loại nặng ở mức chấp nhận được thì đây là một trong những phương pháp lựa chọn hiệu quả cho các nhà máy công nghiệp ở Việt Nam[5].

### **Cơ chế**



Trong đó

$M^{n+}$ : Ion kim loại

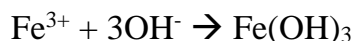
$A^{m-}$ : Tác nhân kết tủa

Trong phương pháp này người ta có thể sử dụng nhiều các nhân tạo kết tủa với kim loại như:  $S^{2-}$ ,  $PO_4^{3-}$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $Cl^-$ ,  $OH^-$  ...nhưng trong đó  $S^{2-}$ ,  $OH^-$  được sử dụng nhiều nhất vì có thể tạo kết tủa dễ dàng với hầu hết các kim loại, còn các ion  $PO_4^{3-}$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $Cl^-$ ... chỉ tạo kết tủa với một số các ion kim loại nhất định do vậy chúng chỉ được dùng khi dòng thải chứa đơn kim loại hoặc một vài kim loại nhất định[5].

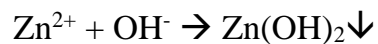
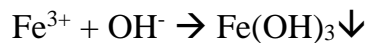
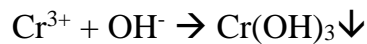
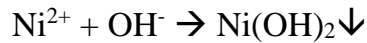
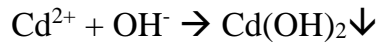
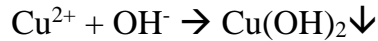
Đối với mỗi kim loại khác nhau có pH thích hợp để kết tủa khác nhau tùy thuộc vào khả năng tạo kết tủa của  $M(OH)_n$  và tùy thuộc vào nồng độ các kim loại có trong nước thải cần xử lý.

### ***Kết tủa dùng $OH^-$***

Ở một vùng pH nhất định ( $pH > 7$ ) các kim loại kết hợp với  $OH^-$  tạo thành các hydroxit kim loại kết tủa:



Ở một vùng pH nhất định cụ thể đối với  $pH \geq 2$  các kim loại bắt đầu kết hợp với  $OH^-$  tạo thành các hydroxit kim loại kết tủa như:



Nguyên tắc để tạo kết tủa là  $[\text{M}^{n+}] \cdot [\text{OH}^-]^n > T_{\text{M}(\text{OH})_n}$

Bảng 2. Khả năng tạo kết tủa một số ion trong môi trường pH[9]

Ion	pH	Ion	pH
Fe (III)	2.0	Zn (II)	7.0
Al (III)	4.1	Zn (II)	7.0
Cu (II)	5.3	Mn (II)	8.5
Fe (II)	5.5	Pb (II)	6.0
Cr (II)	5.3	Cd (II)	6.7

Độ pH trong quá trình phải đảm bảo để quá trình có thể tạo kết tủa dễ dàng, thuận lợi. Để tạo pH > 7 ta có thể dùng các chất có tính kiềm như NaOH... Tuy nhiên phương pháp này thường không hiệu quả đối với các kim loại kết tủa khác nhau lớn, đặc biệt là đối với các kim loại có khả năng tạo phức khi ở pH lớn. Đây là một trong những nhược điểm lớn nhất của phương pháp kết tủa dùng OH<sup>-</sup>.

Các kết ion có thể tạo kết tủa ở pH lớn:





### **Ưu nhược điểm của phương pháp**

*Ưu điểm:*

- Đơn giản, dễ sử dụng.
- Rẻ tiền, nguyên vật liệu dễ kiếm.
- Xử lý được cùng lúc nhiều kim loại.
- Xử lý được nước thải của các nhà máy có quy mô lớn.

*Nhược điểm:*

- Với nồng độ kim loại cao thì phương pháp này xử lý không triệt để.
- Tốn kinh phí như vận chuyển, chôn lấp khi đưa bùn thải đi xử lý.
- Khi sử dụng tác nhân tạo kết tủa là  $\text{OH}^-$  thì khó điều chỉnh pH đối với nước thải có chứa kim loại nặng lưỡng tính Zn.

### **1.3.2 Phương pháp hấp phụ**

Hấp phụ là quá trình hút khí bay hơi hoặc chất hòa tan trong chất lỏng lên bề mặt chất rắn xốp gọi là quá trình hấp phụ.

Phương pháp hấp phụ là một trong những phương pháp phổ biến nhất trong xử lý nước thải nói chung và nước thải chứa kim loại nặng nói riêng. Phương pháp hấp phụ được sử dụng khi xử lý nước thải chứa các hàm lượng chất độc hại không cao. Quá trình hấp phụ kim loại nặng xảy ra giữa bề mặt lỏng của dung dịch chứa kim loại nặng và bề mặt rắn.

## **Cơ chế quá trình hấp phụ**

***Trong hấp phụ thường được diễn ra hai bước như sau:***

- Quá trình hấp phụ vật lý đối với chất hấp phụ và các ion kim loại nặng trong nước thường xảy ra nhờ lực hút tĩnh điện giữa các ion kim loại này với các tâm hấp phụ, mỗi liên kết này thường yếu và dễ bị phá vỡ. Chính vì liên kết này yếu mà quá trình giải hấp phụ để hoàn nguyên vật liệu hấp phụ và thu hồi các kim loại diễn ra thuận lợi[2].
- Quá trình hấp phụ hóa học: Quá trình này xảy ra nhờ các phản ứng tạo liên kết hóa học giữa ion kim loại nặng và các nhóm chức của tâm hấp phụ, thường là các ion kim loại nặng phản ứng tạo phức đối với các nhóm chức trong chất hấp phụ. Mỗi liên kết này thường rất bền và khó bị phá vỡ.

## **Giới thiệu một vài chất có khả năng hấp phụ ion kim loại nặng**

Hiện nay, người ta đã phát hiện ra nhiều chất hấp phụ có khả năng hấp phụ kim loại nặng. Chất hấp phụ là những vật liệu rắn dạng hạt có cấu trúc xốp và diện tích bề mặt riêng lớn. Các chất hấp phụ này có nguồn gốc rất đa dạng, nó có thể là các hợp chất vô cơ, vật liệu bắt nguồn từ sinh học...

### **Vật liệu có nano nguồn gốc vô cơ**

Vật liệu có nguồn gốc vô cơ thường là các hạt nano oxit được sử dụng để hấp phụ ion kim loại. Do ở kích thước nano, vật liệu có độ rỗng xốp và diện tích hấp phụ vô cùng lớn. Nhờ vậy mà tăng lực hấp phụ lôi kéo các hạt vật chất ô nhiễm bám dính ở bên trong các bề mặt của vật liệu. (cái này chỉ là giới thiệu thôi nên em nghĩ ko cần phải nói thêm)

## **Các chất polyme**

Người ta sử dụng nhiều chất polyme dùng để làm chất hấp phụ. Các chất polyme thường có các nhóm chức có khả năng hút hoặc giữ các kim loại vào trong thành phần liên kết. (cái này chỉ là giới thiệu thôi nên em nghĩ ko cần phải nói thêm)

## **Các chất hấp phụ sinh học**

Chất hấp phụ sinh học là những chất bắt nguồn từ sinh học, do vậy nguồn nguyên liệu rất đa dạng và phong phú. Các chất sinh học được sử dụng để làm chất hấp phụ sinh học thường là các polyme sinh học. (cái này chỉ là giới thiệu thôi nên em nghĩ ko cần phải nói thêm)

## **Ưu nhược điểm của phương pháp hấp phụ**

*Ưu điểm:*

- Xử lý kim loại nặng ở nồng độ thấp.
- Đơn giản, dễ sử dụng.
- Có thể tận dụng một số vật liệu là chất thải của các ngành khác như  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .
- Có thể giải hấp phụ để tái sinh vật liệu hấp phụ.

*Nhược điểm:*

- Thường chỉ áp dụng cho xử lý kim loại nặng ở nồng độ thấp.

Có thể nói cả hai phương pháp kết tủa và hấp phụ kim loại đều có khả năng ứng dụng rộng rãi trong nghiên cứu xử lý nước thải hiện nay. Để tìm kiếm nguồn vật liệu có thể kết hợp được các ưu điểm của hai phương pháp trên là một vấn đề đáng được nghiên cứu phát triển. Trong nội dung của khóa luận này, vật liệu chitosan và chitosan phối trộn hạt nano  $\text{MgO}$  sẽ là hai đối tượng chính trong việc khảo sát khả năng loại bỏ nồng độ kim loại sắt (III) có trong nước.

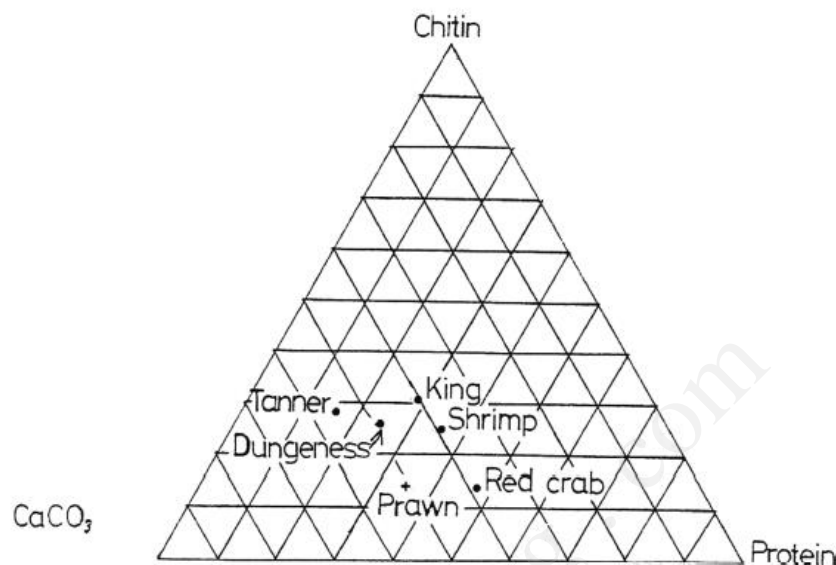
## CHƯƠNG 2: VẬT LIỆU SINH HỌC CHITOSAN VÀ CHITOSAN – MGO DÙNG TRONG XỬ LÝ NƯỚC THẢI

### 2.1 Giới thiệu về vật liệu sinh học chitosan

Chitosan là một poly saccharide có tính tương thích và phân hủy sinh học được tổng hợp nên từ chitin, chứa nhiều trong lớp vỏ của động vật giáp xác. Nhờ đặc điểm của cấu trúc hóa học và các tính chất hóa lý đặc trưng mà chitosan là một vật liệu được ứng dụng trong rất nhiều các lĩnh vực như y tế, chăm sóc sức khỏe, công nghiệp thực phẩm... và đặc biệt trong lĩnh vực xử lý nước thải.

#### 2.1.1 Nguồn gốc

Vật liệu chitin được dùng để tổng hợp chitosan có công thức là poly ( $\beta$ -(1-4)-Nacetyl-D-glucosamin). Chitin là một trong những polyme sinh học phong phú đứng thứ hai trên thế giới trong tự nhiên. Chitin chứa trong lớp vỏ cứng của động vật có giáp xác, đặc biệt chứa nhiều trong vỏ tôm cua (chiếm đến 15-20%)[6]. Ngoài ra nguồn nguyên liệu này cũng được tìm thấy ở trong các loài côn trùng, sâu bọ, nấm... Mỗi loài mà có một hàm lượng chitin khác nhau trên cơ thể chúng (hình vẽ).

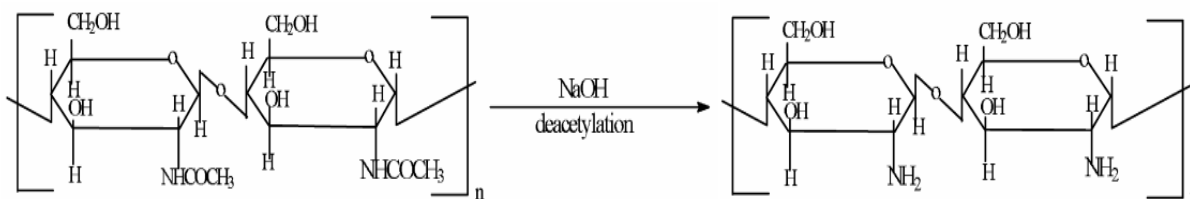


Hình 1. Bảng phân bố hàm lượng chitin,  $\text{CaCO}_3$  và Protien có trong một số động vật[6]

Việt Nam là một trong những nước chế biến tôm lớn nhất thế giới, sản lượng tôm hàng năm ước đạt 473.000 tấn, lượng đầu tôm loại thải trong quá trình chế biến ước khoảng 97.000 tấn/năm [21]. Đây là nguồn nguyên liệu dồi dào dùng để sản xuất chitin phục vụ cho các ngành sản xuất trong nước và xuất khẩu. Do đó, việc sản xuất chitosan từ chitin ở Việt Nam có nhiều thuận lợi đối với nền phát triển thủy hải sản hiện nay, vừa có thể giảm được giá thành sản xuất và giải quyết được lượng chất thải trong ngành thủy hải sản.

Phản ứng tổng hợp chitosan từ chitin được gọi là phản ứng dehydrat hóa[11]. Trong đó nhóm  $-\text{NHCOCH}_3$  được thay thế bằng  $-\text{NH}_2$ . Số lượng gốc  $-\text{NHCOCH}_3$  được thay thế lớn hơn 50% thì đó chính là polyme Chitosan, ngược lại chính là Chitin:





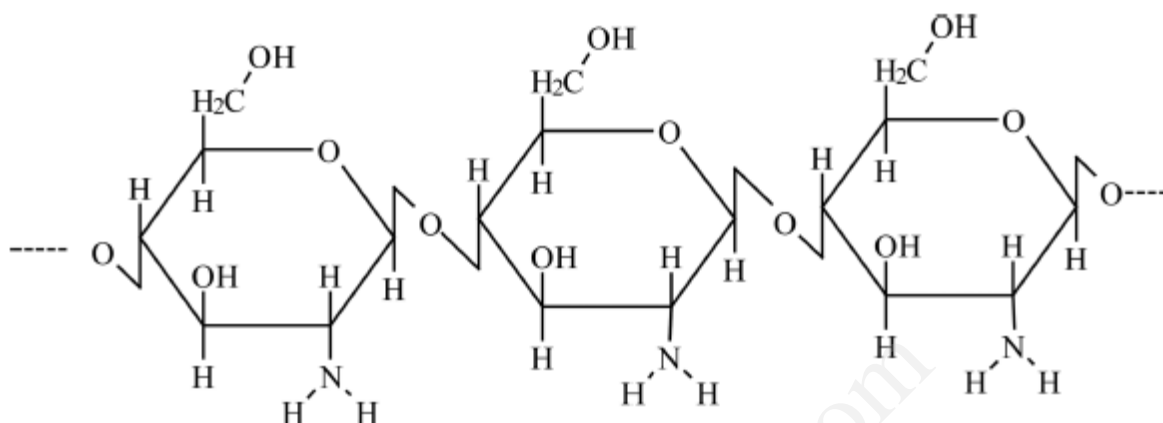
Hình 2. Phản ứng điều chế chitosan[11]

**Công thức tổng quát:**  $(C_8H_{11}O_4N)_n$

### 2.1.2 Cấu trúc hóa học

Chitosan có cấu trúc tương tự chitin, bao gồm ba dạng  $\alpha$ ,  $\beta$  và  $\gamma$ [11]. Dạng  $\alpha$  là dạng tinh thể trực thoi, trong đó các chuỗi mạch được sắp xếp phản song song thu được từ vỏ của một số loài giáp xác. Dạng  $\beta$  được lấy từ nang mực, có dạng đơn tà trong đó các chuỗi sắp xếp song song, dạng  $\gamma$  là một hỗn hợp của hai dạng trên.

Độ Decatyl hóa của Chitosan có thể phản ánh mức độ của gốc  $NH_2$  trong cấu trúc. Bởi vì Chitosan thông thường là do Chitin tổng hợp thành từ vỏ động vật giáp xác nên trong thực tế đa phần Chitosan có cấu trúc mạch dạng không gian giống như Chitin là cấu trúc tinh thể trực thoi, với các chuỗi trong mạch được sắp xếp phản song với nhau[11].



Hình 3. Cấu trúc hình học chitosan

### 2.1.3 Tính chất – ứng dụng

Thông thường chitosan là một chất không mùi ở dạng bột màu trắng hoặc vàng nhạt, có độ xốp nhẹ, hình vảy. Dẫn xuất chitosan sau phản ứng có thêm nhóm  $-NH_2$  kết hợp với nhóm  $-OH$  có khả năng giữ ion kim loại khác nhau dưới dạng phức.

#### Độ tan

Chitosan không tan trong nước và dung dịch kiềm nhưng tan trong dung dịch có tính acid. Độ tan của chitosan phụ thuộc vào các yếu tố như nồng độ pH, pK của dung dịch acid và mức độ deacetyl hóa từ nguyên nguyên liệu gốc[11]. Dung dịch chitosan khi đã được hòa tan nếu được thêm vào môi trường kiềm sẽ tạo dạng keo trong và kết tụ lại. Tùy theo nhu cầu và mục đích sử dụng mà chitosan có thể được đưa về các dạng như dạng màng, dạng hạt...

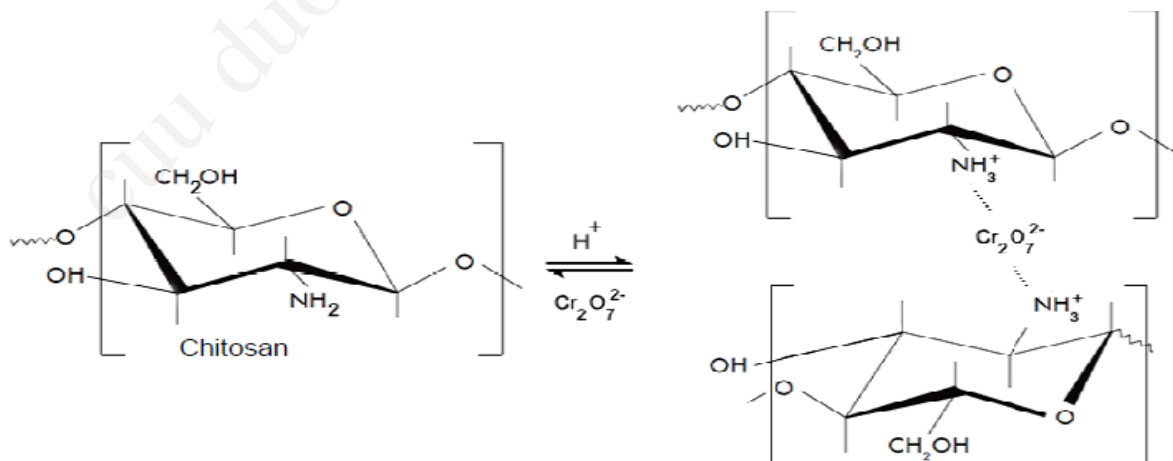
Điều kiện thích hợp để chitosan hòa tan tốt trong dung dịch khi nồng độ pH đạt dưới 6, nồng độ acid tối thiểu phải bằng nồng độ nhóm chức amine trong phân tử và sản phẩm chitosan phải đạt được mức độ deacetyl hóa lớn (trên 50%)[15].

## Khả năng tạo phức

Chitosan được xem là vật liệu có khả năng tạo phức cao trong môi trường nước có chứa nhiều ion tạp chất do có hai nhóm chức  $-OH$ ,  $-NH_2$  có khả năng điền electron vào orbital trống của các ion nguyên tử kim loại. Chính nhờ đặc điểm này mà có rất nhiều bài báo ứng dụng khả năng tạo phức của chitosan trong công nghiệp xử lý nước thải[6].

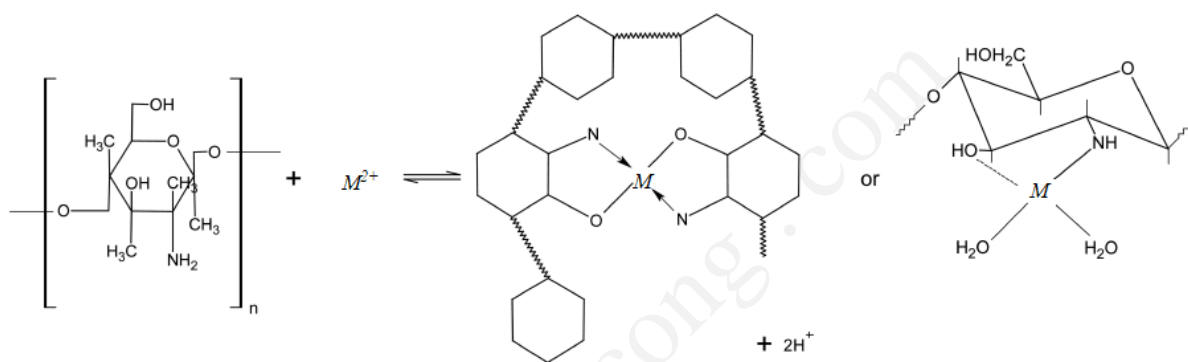
Khả năng hình thành dạng phức phụ thuộc rất lớn vào pH môi trường phản ứng, bản chất ion và lực tương tác giữa ion đối với nhóm  $-OH$ ,  $-NH_2$  trong phân tử[15]. Quá trình tạo phức được hình thành khi quá trình trao đổi ion  $H^+$  trong dung dịch giữa nhóm  $-OH$ ,  $-NH_2$  của phân tử và hình thành phức đối với các ion kim loại nặng. Mỗi liên kết này được tạo thành từ liên kết cộng hóa trị giữa các ion kim loại và các nguyên tử oxi hay nito có trong các nhóm chức của chitosan tạo thành liên kết phối trí[6].

Trong môi trường acid, nhóm  $-NH_2$  của chitosan kết hợp với  $H^+$  từ môi trường acid trở thành  $-NH_3^+$  mang điện tích dương có thể tham gia liên kết tạo phức đối với các ion kim loại tồn tại dạng anion như  $Cr_2O_7^{2-}$ ,  $HCrO_4^-$ ... Nhóm anion này tiến đến cation  $NH_3^+$  và tạo liên kết bằng cách đóng góp điện tử dưới tác dụng của lực tĩnh điện[10].



Hình 4. Phản ứng tạo phức của anion kim loại trong môi trường acid yếu[10]

Trong môi trường acid yếu và trung tính, ion  $H^+$  của nhóm  $-OH$  sẽ dễ dàng được thay thế và khả năng tham gia của nhóm  $-NH_2$  cũng tương đối lớn. Trong trường hợp này, cả nhóm  $-OH$  và  $-NH_2$  sẽ tham gia liên kết phối trí với các cation kim loại nặng[6]. Tùy theo khả năng tạo liên kết đôi với mỗi ion mà phức được hình thành có thể có số phối trí là 2, 4, 6...



Hình 5. Phản ứng tạo phức giữa cation kim loại trong môi trường acid yếu và trung tính[6]

#### 2.1.4 Ứng dụng

Chitosan đã được nghiên cứu là một polyme có khả năng tương thích sinh học cao, dễ phân hủy và không độc hại đối với cơ thể con người[15]. Do đó nguồn vật liệu này được có thể được ứng dụng trong việc tạo ra các lớp da nhân tạo, các mạch máu, điều trị vết bỏng hay có thể đưa các thiết bị điện tử vào cơ thể người và tự phân hủy, không gây ảnh hưởng đến cơ thể sống. Có thể nói đây là một hướng đi mới cho các nhà nghiên cứu trong lĩnh vực y tế - sinh học.

*Trong nông nghiệp:* Chitosan được dùng làm lớp phủ chất ngăn ngừa vi khuẩn đối với các loại hạt mầm và cây giống. Ngoài ra, từ nguồn nguyên liệu phong phú và rẻ tiền từ vỏ tôm, chitosan cũng được sử dụng như một loại phân bón, thuốc trừ sâu nông nghiệp do tính kháng khuẩn, diệt trừ các vi sinh vật độc hại đối với một số loại cây trồng[15].

*Trong lĩnh vực chăm sóc sức khỏe:* Các sản phẩm chăm sóc và phục hồi độ hư tổn của tóc, chăm sóc da mặt thường có thành phần từ chitosan do khả năng tạo độ ẩm tốt và ít gây nên các kích ứng[15].

## **2.2 Ứng dụng của chitosan trong xử lý nước thải**

Trong lĩnh vực xử lý nước thải, chitosan được sử dụng với vai trò hấp phụ các ion kim loại nặng thường có trong môi trường nước. Trong môi trường nước, các nguyên tử kim loại tồn tại dạng ion tự do sẽ được hấp phụ qua lớp vật liệu thông qua các quá trình sau:

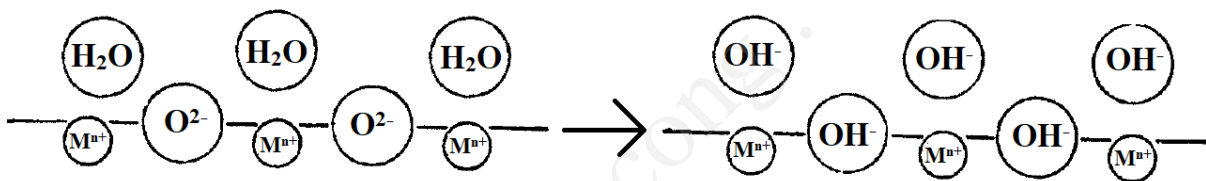
- Quá trình di chuyển các ion kim loại nặng từ lòng dung dịch đến lớp bề mặt.
- Các ion kim loại nặng từ bề mặt vào sâu bên trong nguồn vật liệu, các ion kim loại này sẽ được khếch tán từ tâm hấp phụ này đến tâm hấp phụ khác.
- Khi gặp các tâm hấp phụ, quá trình tạo phức giữa ion kim loại và chitosan hình thành bởi sự có mặt của nhóm  $-NH_2$  và  $-OH$  trong phân tử chitosan. Tại đây, ion kim loại sẽ được “giữ” bên trong bề mặt vật liệu bằng việc hình thành các liên kết giữa kim loại và hai nhóm chức.

Hiện nay, đã có rất nhiều các nghiên cứu khoa học liên quan đến khả năng loại bỏ ion kim loại chứa trong môi trường nước[6]. Các nghiên cứu đều cho thấy được khả năng hấp phụ đối với nhiều ion kim loại như  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Cr^{6+}$ ... của chitosan là một tiềm năng mới trong hướng nguồn nước sinh hoạt hiện nay. Tuy nhiên chitosan là một vật liệu có độ xốp khá nhỏ, quá trình hấp phụ chủ yếu chỉ xảy ra trên bề mặt nên hiệu suất đem lại không được tốt như mong muốn. Vì vậy để tối ưu hóa khả năng loại bỏ ion kim loại trong môi trường nước thải, chitosan cần được biến tính với một loại vật liệu có khả năng tương thích và khắc phục được nhược điểm như trên. Đây cũng chính là nội dung chính trong việc tối ưu hóa khả năng loại bỏ ion kim loại trong môi trường nước thải bằng phương pháp phủ hạt nano magie oxit.

## 2.3 Vật liệu chitosan phối trộn hạt nano magie oxit

### 2.3.1 Đôi nét về magie oxit

Magie Oxit (MgO) tồn tại dưới dạng bột trắng, được tổng hợp từ phản ứng dehydrat hóa  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  ở nhiệt độ cao. Magie oxit là một oxit bazo có độ bền nhiệt tốt, không tan trong nước, không bị ăn mòn, không độc hại và thân thiện với môi trường[3]. Trong dung dịch nước, các phân tử nước có thể dễ dàng hấp thụ hóa học tạo một lớp bao phủ bên ngoài và cả bên trong vật liệu oxit[4].



Hình 6. Sự hình thành lớp vỏ hydroxit trên vật liệu oxit[4]

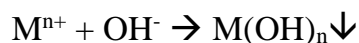
Do MgO là một oxit bazo nên lớp vỏ hydroxit tiếp tục được proton hóa thành  $\text{M-OH}_2^+$  sau khi nhận  $\text{H}^+$  từ môi trường nước, một phần  $\text{OH}^-$  sẽ được sinh ra trong dung dịch theo phản ứng:



Từ đây, các ion kim loại có thể được hấp phụ thông qua hai hướng:

- Quá trình tạo kết tủa trên bề mặt oxit kim loại thông qua lớp vỏ hydroxit
- Quá trình tạo tủa trực tiếp với  $\text{OH}^-$  sinh ra từ sự proton hóa lớp vỏ hydroxit

Phương trình phản ứng:



Có thể nói ứng dụng hạt nano MgO trong xử lý ion kim loại nặng chứa trong nước thải được xem như là một hướng đi mới trong nghiên cứu hiện nay do khả năng

bền nhiệt tốt, bề mặt tiếp xúc lớn và là một vật liệu thân thiện với môi trường. Tuy vậy khả năng tái sử dụng nguồn vật liệu chưa được đánh giá cao do việc tách giữa hạt nguồn nguyên liệu này và lượng kết tủa kim loại sau phản ứng vẫn còn nhiều hạn chế. Chitosan có thể được xem là nguồn vật liệu thích hợp đóng vai trò chất mang hạt nano MgO trên bề mặt do có nhiều độ xốp. Ngoài ra khi phối trộn hạt nano MgO, hiệu suất loại bỏ ion kim loại trong môi trường nước sẽ mang lại được kết quả tốt do kết hợp được hai cơ chế hấp phụ và kết tủa nhằm loại bỏ ion kim loại trong môi trường nước.

### **2.3.2 Tổng hợp hạt chitosan kết hợp nano magie oxit**

Chitosan là một vật liệu dễ tan trong môi trường có tính axit và sẽ bị keo tụ nhanh chóng ngay khi được tiếp xúc với dung môi có độ pH lớn. Người ta có thể dễ dàng tổng hợp được những hình dạng chitosan theo nhu cầu và mục đích nghiên cứu. Chitosan dạng hạt thường có ưu điểm nhỏ gọn, dễ bảo quản, ít bị nhiễm bẩn và diện tích tiếp xúc giữa chitosan với ion kim loại trong môi trường nước thải tương đối lớn.

Phương pháp tổng hợp chitosan nhìn chung khá đơn giản. Dung dịch chitosan sau khi được hòa tan vào nước sẽ tiếp tục là dung môi phân tán các hạt nano MgO tạo thành hỗn hợp chitosan-MgO. Hỗn hợp này sau đó sẽ tiếp tục được keo tụ trong dung dịch có pH lớn và được điều chỉnh về hình dạng và kích thước hạt như mong muốn.

Hạt chitosan kết hợp hạt nano magie oxit bằng phương pháp phối trộn được xem như là một hướng đi mới trong việc tối ưu hóa khả năng loại bỏ ion kim loại nặng trong môi trường nước. Vật liệu này có thể khắc phục được một số các đặc điểm so với các vật liệu thuần như sau:

- Hạt nano oxit với cấu trúc nhỏ ( $\leq 100\text{nm}$ ) và nhẹ, sau khi tiến hành phối trộn hạt sẽ phân bố lớp bên ngoài bề mặt chitosan và nằm trong các lỗ xốp, bảo vệ chitosan trước các yếu tố ăn mòn hóa học và bảo vệ bề mặt vật liệu dưới điều kiện môi trường có nhiệt độ lớn.

- Trong môi trường chứa ion chất thải, MgO đóng vai trò như một lớp màng hydroxit bao quanh bề mặt vật liệu và là tác nhân hình thành nên các  $\text{OH}^-$ . Các ion kim sau khi khuếch tán vào lớp bề mặt vật liệu một phần sẽ tạo kết tủa hydroxit trên bề mặt, phần còn lại tiếp tục khuếch tán vào sâu trong bề mặt và các lỗ xốp. Các ion này sẽ tiếp tục được giữ lại nhờ vào quá trình hình thành phức giữa chitosan và ion kim loại tại bề mặt tiếp xúc.
- Nhờ quá trình proton hóa đối với lớp màng hydroxit của MgO,  $\text{OH}^-$  sinh ra từ môi trường sẽ gặp và tạo phản ứng kết tủa đối với các ion chưa khuếch tán đến bề mặt vật liệu. Nhờ đó có thể tối ưu hóa được khả năng khử kim loại trong môi trường nước.
- Dung dịch sau phản ứng dễ dàng được tách giữa lượng kim loại kết tủa và lượng hạt chitosan sau phản ứng. Hỗn hợp nước thải sau khi được xử lý có thể được lọc rửa kết tủa còn thừa bằng những phương pháp lọc rửa đơn giản như sử dụng giấy lọc, màng xốp...

Với nguồn vật liệu đơn giản, rẻ tiền và phong phú, quy trình chế tạo đơn giản không yêu cầu các thiết bị phức tạp và hơn hết là khắc phục được những yếu điểm mà chính từ hai nguồn vật liệu gốc đem lại. Hạt chitosan có chứa MgO sẽ được tiến hành so sánh với nguồn liệu từ hạt chitosan thông thường để xác định mức độ tối ưu hóa khả năng khử ion kim loại trong môi trường theo pH và theo nồng độ pha tạp MgO tương ứng.



## CHƯƠNG 3: THỰC NGHIỆM

### 3.1 Mục tiêu- Nội dung thực hiện

#### ❖ Mục tiêu

Tổng hợp được vật liệu chitosan dạng hạt.

Tổng hợp được vật liệu chitosan – MgO dạng hạt với các nồng độ khác nhau.

Khảo sát khả năng loại bỏ ion kim loại sắt trong môi trường nước ở các điều kiện nồng độ pha tạp MgO và nồng độ pH.

#### ❖ Nội dung thực hiện

Nội dung công việc với những mục tiêu như trên được thực hiện lần lượt như sau:

Tổng hợp hạt chitosan bằng phương pháp sol-gel.

Tổng hợp hạt chitosan – MgO bằng phương pháp trộn lẫn và sol gel với các khối lượng trộn lẫn MgO tương ứng là 0.1g, 0.3g, 0.5g.

Khảo sát khả năng khử ion kim loại sắt trong môi trường nước với nồng độ  $\text{Fe}^{3+}$  trong dung dịch là 50ppm đối với chitosan và chitosan – MgO ở các nồng độ khác nhau ở điều kiện thường.

Khảo sát khả năng khử ion kim loại sắt trong môi trường nước với nồng độ  $\text{Fe}^{3+}$  trong dung dịch là 50ppm đối với chitosan và chitosan – MgO ở các nồng độ khác nhau ở các điều kiện pH nằm trong khoảng 2, 4, 6.

### 3.2 Thiết bị - hóa chất

#### ❖ Thiết bị

Máy khuấy từ gia nhiệt WISD MSH 20A, Hàn Quốc.

Máy lắc gia nhiệt model IST – 3075R, Hàn Quốc.

Bể siêu âm model S180 - Elmasonic.

Bình định mức, pipet, cá từ 1.5 cm.

Cân 5 số AUW220, Nhật Bản.

Tủ sấy.

Máy đo pH Mettler Toledo.

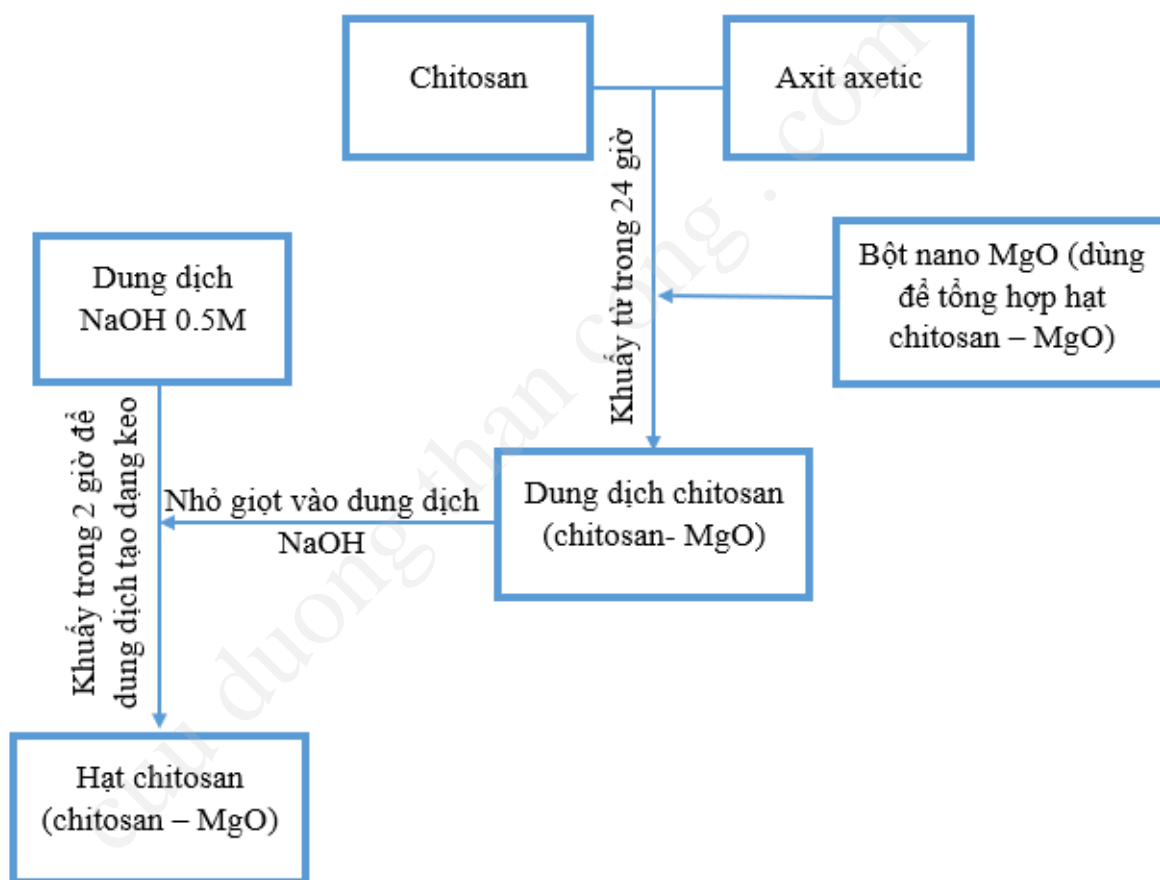
### ❖ Hóa chất

*Bảng 3.1 Tên và đặc trưng các loại hóa chất sử dụng trong thí nghiệm*

STT	Tên hóa chất	Nồng độ phần trăm, nồng độ mol, khối lượng riêng	Xuất xứ
1	Chitosan	DDA ~ 90%	Trung Quốc
2	Axit acetic (AA)	C = 50%, D = 1.05 g/ml	Trung Quốc
3	Nước DI	d = 1 g/ml	Trung tâm INOMAR
4	NaOH	d = 2.13 g/ml	Trung Quốc
5	Bột nano MgO	d = 3.18 g/ml	Mỹ
6	Etanol	C = 99,5%, d=0.791 g/ml	Trung Quốc
7	Glutaral dehyde	C = 50%, d = 1.12 g/ml	Mỹ
8	HCl	C = 37%, d = 1.18 g/ml	Pháp
9	FeCl <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O	d = 1.82 g/ml	Trung Quốc

### 3.3 Quy trình thực hiện

#### 3.3.1 Quy trình tạo hạt chitosan (chitosan – MgO)



Hình 3.1 Quy trình tạo hạt chitosan (chitosan – MgO)

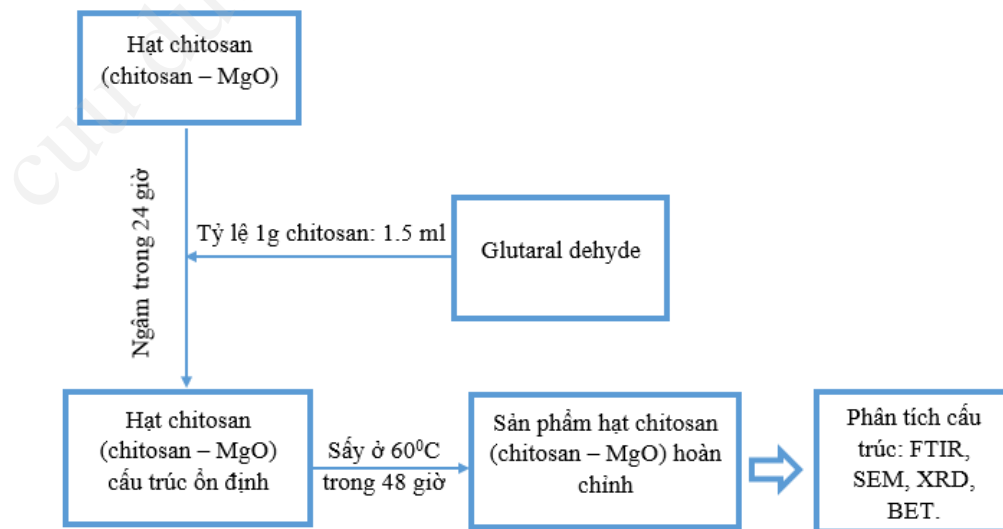
Dung dịch chitosan (chitosan – MgO) được chuẩn bị bằng cách cho bột chitosan vào dung dịch axit axetic % và được tiến hành khuấy từ trong 24 giờ để đảm bảo mức độ hòa tan của chitosan trong dung dịch. Đối với chitosan có phối trộn MgO, bột MgO được thêm vào sau khi hỗn hợp chitosan và axit axetic đã được khuấy trong 6 tiếng. Khối lượng MgO được thêm vào lần lượt là 0.1g, 0.3g và 0.5g.

Sau khi được khuấy trong 24 giờ. Dung dịch chitosan (chitosan – MgO) sau khi được hòa tan tiếp tục được thêm vào dung dịch NaOH 0.5M nhằm tạo sự keo hóa. Để tạo hình dạng hạt như mong muốn, dung dịch chitosan (chitosan – MgO) được hút bằng ống pipet và lần lượt được thêm vào dung dịch NaOH dưới dạng giọt nước. Trong dung dịch NaOH, chitosan nhanh chóng bị keo tụ hóa và hình thành dạng keo tụ theo hình giọt nước.

*Bảng 3.2. Thông số pha dung dịch chitosan theo khối lượng MgO*

STT	Khối lượng MgO	Khối lượng chitosan	Thể tích dung dịch axit acetic
1	0g	2g	50 ml
2	0.1g		
3	0.3g		
4	0.5g		

### 3.3.2 Quy trình ổn định cấu trúc và thu nhỏ kích thước

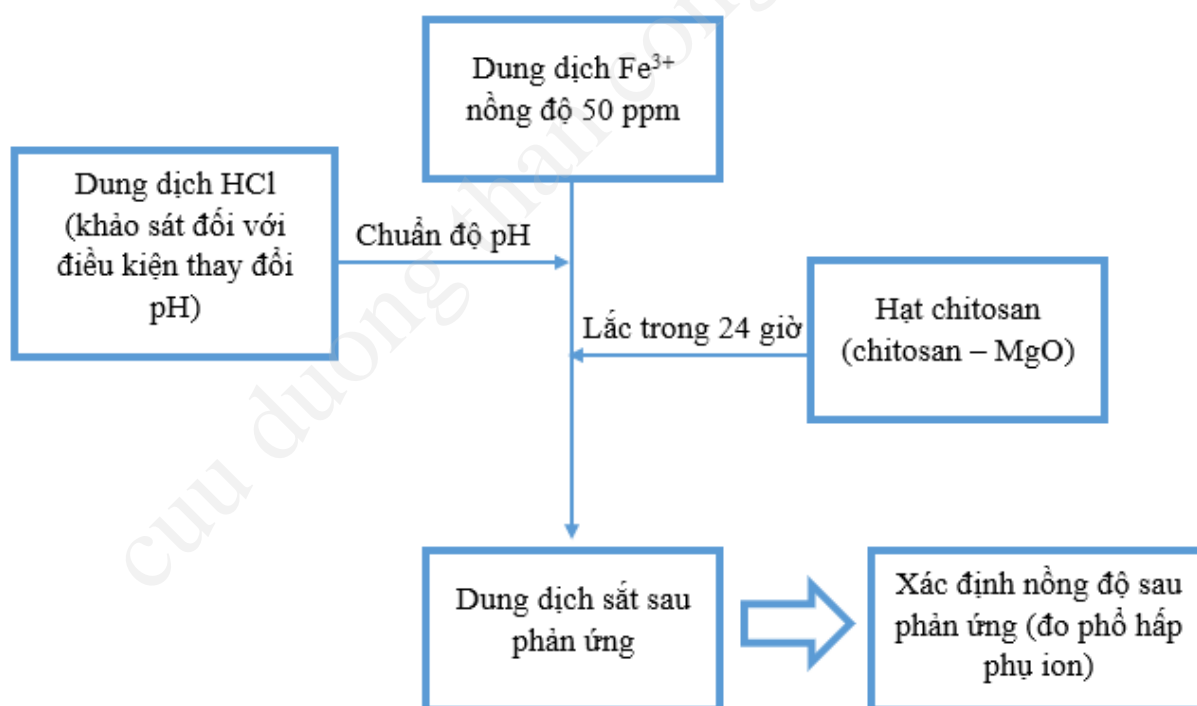


*Hình 3.2. Quy trình tạo sự ổn định và thu nhỏ kích thước hạt*

Để cấu trúc chitosan được ổn định và không bị thất thoát trong quá trình thực hiện phản ứng với dung dịch nước thải, hạt chitosan sau khi lấy ra từ NaOH tiếp tục được chứa trong dung dịch glutaraldehyde với tỷ lệ x:x nhằm tạo liên kết ngang giữa các phân tử.

Hạt chitosan sau khi được ngâm trong 24 tiếng sẽ được rửa lại bằng nước cất và được sấy ở 60°C trong 48 giờ để loại bỏ nước, NaOH và lượng dư glutaraldehyde trong hạt, chuyển hạt về hình dạng nhỏ.

### 3.3.3 Khảo sát khả năng phản ứng theo điều kiện thường và thay đổi điều kiện pH



Hình 3.3. Thí nghiệm khảo sát khả năng khử ion kim loại theo pH

Sản phẩm chitosan và chitosan – MgO sau khi được hoàn thiện sẽ được tiến hành khảo sát khả năng khử ion kim loại sắt ở điều kiện thường đối với giữa chitosan và chitosan – MgO.

Sau khi xác định được khả năng loại bỏ ion kim loại sắt tối ưu khi hạt có khối lượng MgO thích hợp nhất. Chitosan và chitosan – MgO tiếp tục khảo sát ở các điều kiện này đổi pH từ 2-6 nhằm khảo sát sự ảnh hưởng của nồng độ pH đến khả năng loại bỏ ion kim loại.

*Bảng 3.3. Thông số nồng độ pH trong dung dịch  $Fe^{3+}$*

STT	pH	Khối lượng hạt	Nồng độ dung dịch $Fe^{3+}$	Thể tích dung dịch $Fe^{3+}$
1	2-2.5	0.5g	50 mg.L <sup>-1</sup>	50 ml
2	4-5			
3	6-6.5			
4	7			

### 3.4 Các phương pháp phân tích

Phương pháp phân tích FT-IR được dùng trong việc xác định thành phần và cấu trúc hóa học của hạt chitosan. Hệ máy đo FTIR tại Trung tâm Nghiên cứu vật liệu cấu trúc Nano và phân tử (INOMAR) được sử dụng để đo với bước sóng trong vùng từ 400cm<sup>-1</sup> – 4000cm<sup>-1</sup>.

Để khảo sát hình thái bề mặt hạt Chitosan, tiến hành chụp SEM với các độ phóng đại khác nhau. Thiết bị FE-SEM được đặt tại Viện Khoa học vật liệu và ứng dụng.

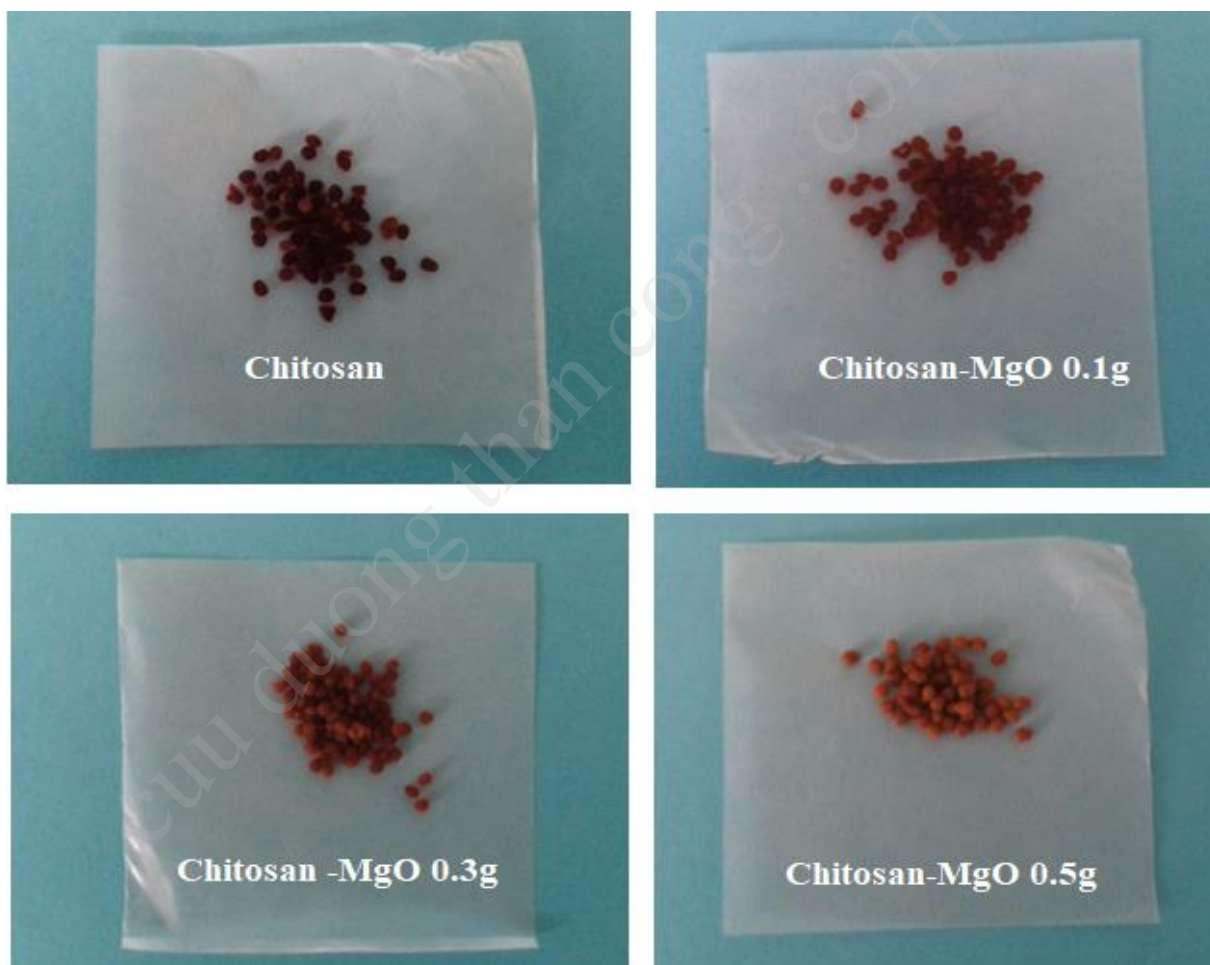
Để xác định trạng thái kết tinh và kích thước tinh thể của chitosan, MgO, tiến hành đo XRD để xác định dạng tinh thể. Hệ đo XRD BRUKER được đặt tại trung tâm Nghiên cứu cấu trúc nano và phân tử (INOMAR).

Để xác định diện tích bề mặt của mẫu chế tạo tiến hành đo BET. Hệ máy đo BET NOVA 3200e được đặt tại trung tâm Nghiên cứu cấu trúc nano và phân tử (INOMAR).

Để xác định nồng độ ion kim loại sắt chứa trong dung dịch nước, tiến hành đo phổ hấp phụ ion nguyên tử (AAS). Hệ máy AAS được đặt tại bộ môn Hóa phân tích – Đại học khoa học tự nhiên Tp. Hồ Chí Minh.

## CHƯƠNG 4: KẾT QUẢ – THẢO LUẬN

### 4.1 Sản phẩm hạt

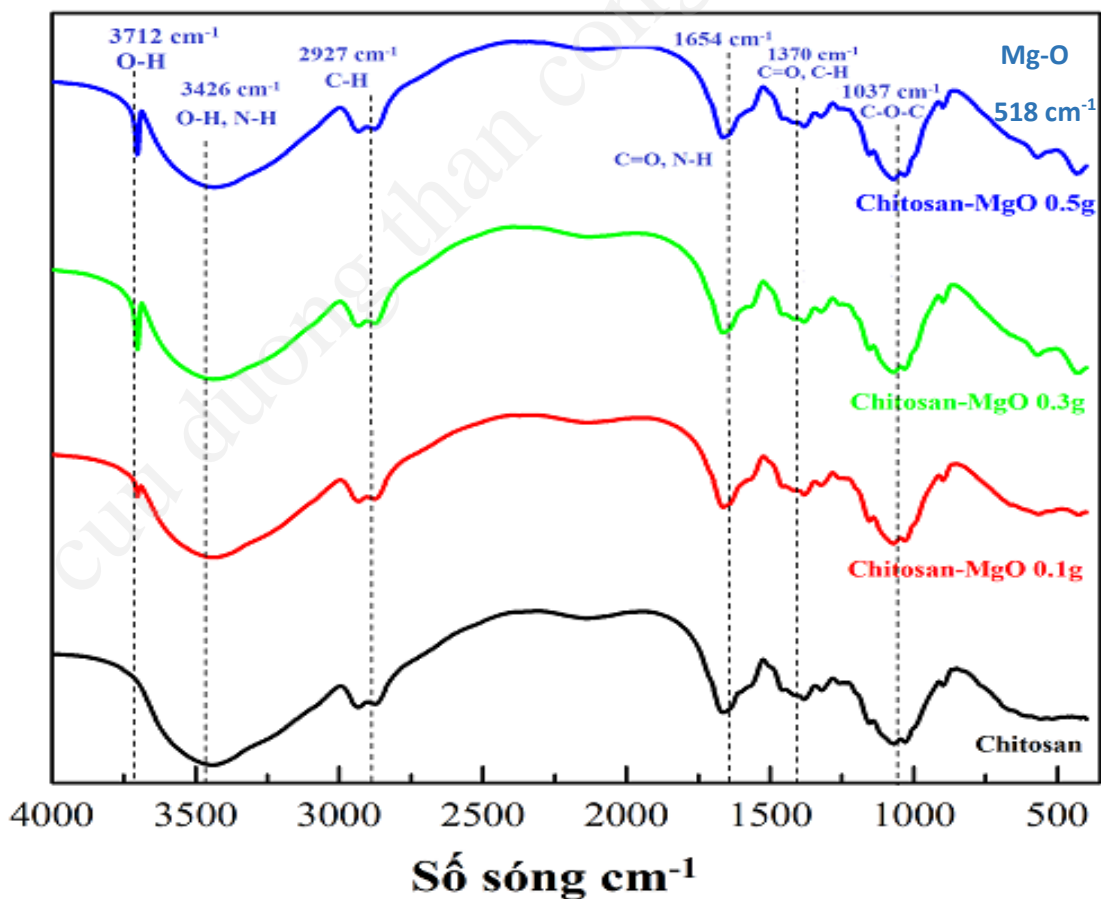


*Nhận xét:* Sản phẩm hạt được tạo ra có đường kính nằm trong khoảng từ 2 – 5mm và có màu sắc từ nâu đến nâu sẫm. Đối với màu sắc và kích thước hạt, sản phẩm có khối lượng MgO càng tăng ứng với đường kính lớn và màu sắc sáng.

*Giải thích:* Khi tiến hành nung ở nhiệt độ  $60^{\circ}\text{C}$ , hạt chitosan được tạo sẽ được tách nước và trở về chitosan dạng khan **có màu nâu đỏ**. Trong khi đó MgO là một oxit kim loại có cấu trúc tinh thể, khi được trộn lẫn trong chitosan một phần sẽ được phân bố bên ngoài bề mặt, tập trung vào vị trí các lỗ xốp làm cho hàm lượng nước chứa trong chitosan khó khuếch tán ra ngoài không khí. Do vậy, hạt chitosan càng có màu sắc sáng và kích thước càng to.

## 4.2 Phổ FTIR

Cấu trúc hóa học của màng Chitosan được xác định thông qua phương pháp quang phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FTIR).



**Hình x.** Phổ FTIR hạt chitosan và chitosan – MgO



Phổ FTIR của hạt chitosan và chitosan – MgO tại các nồng độ khác nhau được thể hiện qua hình x. Từ kết quả FTIR này ta có thể nhận xét được MgO không ảnh hưởng nhiều đến cấu trúc hóa học của các nhóm chức trong phân tử chitosan. Vị trí các đỉnh hầu hết đều không bị dịch chuyển.

Kết quả cho thấy cả 3 mẫu đều có một mũi rộng và có cường độ hấp thụ lớn tại số sóng  $3438\text{ cm}^{-1}$  tương ứng dao động đặc trưng của gốc N-H ( $3370\text{ cm}^{-1}$ ). Dao động này được bổ sung thêm dao động của gốc O-H nên mũi hấp thụ có sự mở rộng, chân mũi hấp thụ kéo dài từ  $3000\text{ cm}^{-1}$ - $3680\text{ cm}^{-1}$ . Dao động đặc trưng liên kết C-H được thể hiện tại mũi có số sóng  $2927\text{ cm}^{-1}$ . Tại số sóng  $1654\text{ cm}^{-1}$  có xuất hiện một mũi hấp thụ có cường độ tương đối nhỏ so với các mũi khác, mũi dao động này đặc trưng cho dao động quay của liên kết C=O và C-N. Ngược lại, tại số sóng  $1530\text{ cm}^{-1}$  không tìm thấy được mũi hấp thụ, điều này chứng tỏ cấu trúc Chitosan tồn tại rất ít liên kết amin bậc 2 ( chủ yếu trong Chitin) vì vậy có thể xác định mẫu Chitosan sử dụng có độ Decatyl hóa cao ( 90%). Ngoài ra, tại số sóng  $1370\text{ cm}^{-1}$  tìm được đặc trưng của dao động uốn liên kết C-H trong nhóm cacbon mạch thẳng (  $-\text{CH}_2$ ). Mũi đặc trưng cho các dao động khung liên quan đến co giãn nối C-O-C xuất hiện tại trong khoảng  $1070 - 1035\text{ cm}^{-1}$ .

Bảng x. Phổ FTIR của màng Chitosan và chitosan – MgO tại khối lượng 0.1g, 0.3g và 0.5g

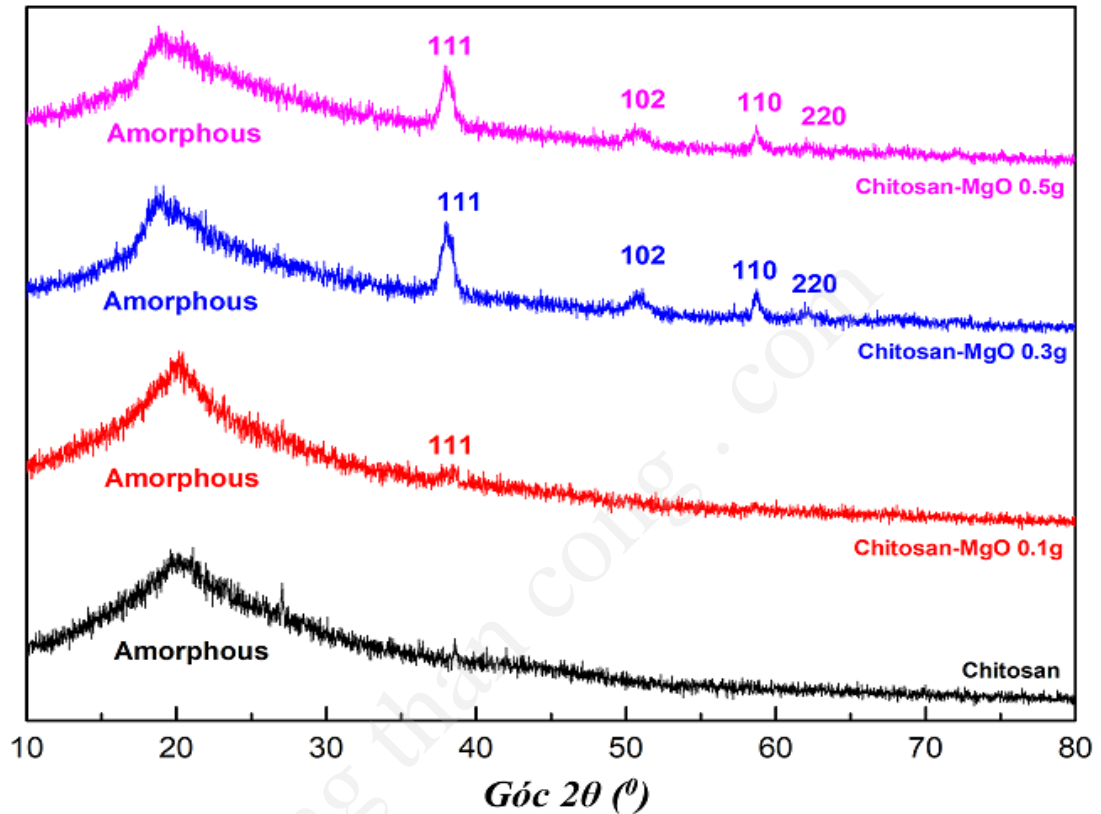
Liên kết	Số sóng ( $\text{cm}^{-1}$ )				
	chitosan	Chitosan-MgO 0.1g	Chitosan-MgO 0.3g	Chitosan-MgO 0.5g	Lý thuyết
C-O-C	1035	1039	1032	1032	1035
C-O-C	1077	1078	1082	1070	1157
C-H	1374	1372	1376	1370	1374
Dã aminII	--	--	--	--	1530

C=O, C-N	1534	1532	1528	1530	1660
C-H	2930	2925	2926	2927	2875
O-H, N-H	3426	3424	3425	3426	3370

Đối với mẫu chitosan – MgO, ta nhận thấy có sự xuất hiện thêm vị trí các đỉnh  $3712\text{ cm}^{-1}$  và  $518\text{ cm}^{-1}$ , mẫu chitosan có khối lượng MgO 0.3g và 0.5g có cường độ của đỉnh phổ tương đối rõ ràng và dễ nhận thấy so với mẫu có khối lượng 0.1g. Tại vị trí  $518\text{ cm}^{-1}$  là sự xuất hiện của đỉnh dao động đặc trưng giữa kim loại Mg-O. Mũi xuất hiện tại vị trí  $3172\text{ cm}^{-1}$  tương ứng với dao động liên kết giữa Mg-OH, như vậy trong hòa tan MgO vào dung dịch, một phần MgO đã phản ứng với phân tử nước hình thành MgO

*Nhận xét:* Sản phẩm chitosan không bị thay đổi thành phần hóa học và cấu trúc sau khi được tiến hành phối trộn MgO. Lượng MgO sau khi phối trộn hình thành sản phẩm phụ là  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  và tích tụ trên bề mặt hạt, khối lượng MgO cũng đồng nghĩa với lượng  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  càng nhiều.

### 4.3 Phổ XRD



**Hình x.** *Giản đồ nhiễu xạ XRD của màng mỏng chitosan và chitosan-MgO*

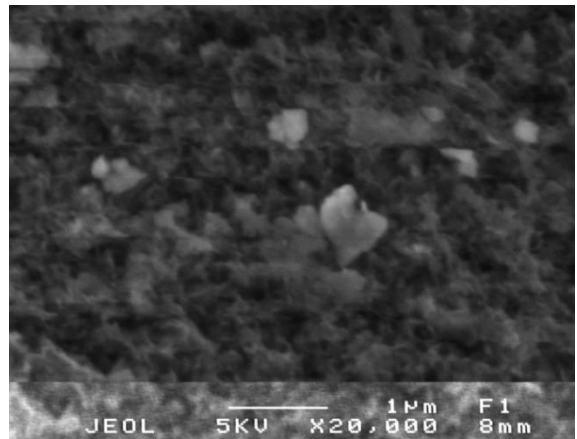
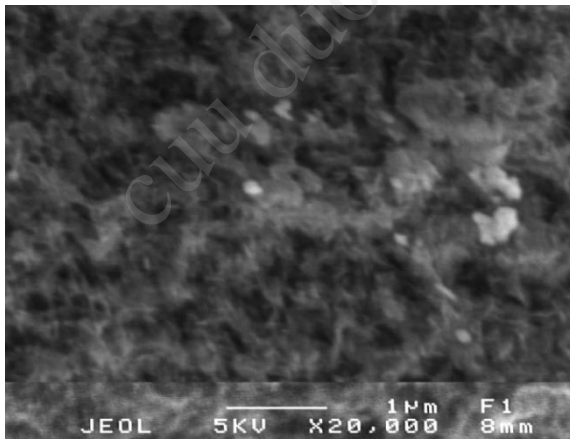
Kết quả thu được từ giản đồ nhiễu xạ XRD của các mẫu chitosan và chitosan – MgO cho thấy cả bốn mẫu đều có sự xuất hiện của đỉnh nhiễu xạ ở vị trí  $2\theta = 19.88^\circ$  với độ bán rộng lớn. Với độ rộng chân đỉnh lớn, đây là đỉnh đặc trưng dạng vô định hình của chitosan sau khi được hòa tan vào dung dịch **axit acetic**. Tuy nhiên, cường độ đỉnh tại vị trí này vẫn còn lớn chứng tỏ sự hòa tan không hoàn toàn của chitosan trong dung dịch nước.

Phổ chitosan – MgO ở 3 mẫu còn lại có sự xuất hiện đặc trưng của các mặt mặt ứng với cấu trúc phân tử MgO. Phổ XRD của mẫu chitosan – MgO 0.1g không thể hiện rõ được cường độ đỉnh do khối lượng MgO được thêm vào tương đối thấp. Ở hai mẫu 0.3g và 0.5g có sự xuất hiện cường độ đỉnh tại các vị trí  $2\theta = 38^\circ$  và một đỉnh có cường

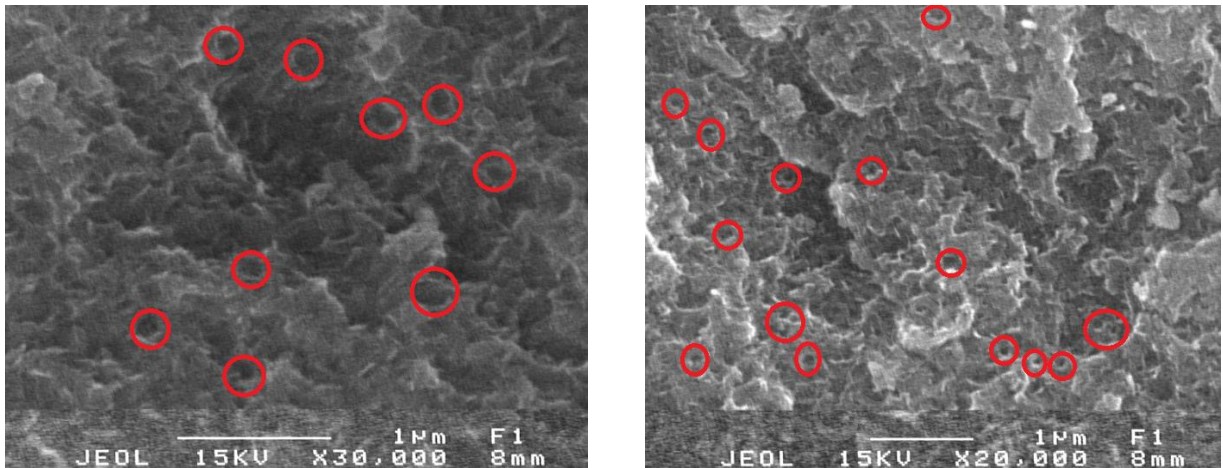
độ yếu tại vị trí  $2\theta = 62.4^\circ$ . Đây là vị trí của dao động mặt mạng (111) và (220) trong tinh thể MgO. Ngoài ra có sự xuất hiện thêm hai đỉnh tại vị trí  $2\theta = 49,5^\circ$  và  $58,8^\circ$  ứng với các mặt mạng (102) và (110) đặc trưng cho pha tinh thể lục giác ngậm nước của  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . Điều này cũng phù hợp với kết luận có sự tồn tại thêm của  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  trong sản phẩm.

#### 4.4 Kết quả hình ảnh kính hiển vi điện tử quét

Hình thái bề mặt hạt Chitosan và chitosan – MgO được phân tích bằng phương pháp chụp ảnh điện tử quét.



**Hình x.** Ảnh SEM bề mặt hạt chitosan



**Hình x.** Ảnh SEM bề mặt chitosan – MgO

Ảnh chụp bề mặt SEM của hạt chitosan ở cả hai hình xa xb cho thấy bề mặt hạt có rất nhiều các vị trí lõm xuống, điều này cho thấy màng có cấu trúc vô định hình. Trên mặt hạt có một số hạt nhỏ sáng với kích thước từ 200-300 nm do bột chitosan không được hòa tan hoàn toàn trong dung dịch axit.

Ảnh SEM bề mặt hạt chitosan cho thấy được sản phẩm chitosan được tạo thành có bề mặt xốp với nhiều lỗ trống. Vật liệu chitosan có khả năng loại bỏ ion kim loại trong môi trường nước được đánh giá cao nếu như diện tích bề mặt lớn và chứa nhiều lỗ xốp. Từ kết quả SEM ta có thể kết luận sản phẩm chitosan sau khi được tổng hợp có bề mặt xốp, chứa nhiều lỗ trống giúp cho khả năng loại bỏ ion kim loại tốt do việc khếch tán ion từ dung dịch vào sâu trong bề mặt chất rắn được đảm bảo.

Ảnh chụp SEM đối với bề mặt hạt chitosan có chứa MgO cho thấy sự xuất hiện của các hạt nano được thể hiện ở các vùng tối (MgO không dẫn điện) với bán kính từ 80-120 nm. Số lượng các hạt phân bố ngẫu nhiên trên bề mặt chitosan nhưng tập trung khá nhiều tại vị trí các lỗ xốp. Hạt nano MgO nằm bên ngoài bề mặt sẽ tạo môi trường -OH

giúp cho lượng ion khi khếch tán đến gần sẽ tạo kết tủa và lắng đọng dưới đáy bề mặt nước thải. Các ion kim loại khi khuếch tán vào sâu trong bề mặt vật liệu một phần sẽ được giữ lại dưới dạng phức chất và một phần sẽ được lắng trên bề mặt vật liệu dưới dạng tủa hydroxit.

#### 4.5 Khả năng loại bỏ ion kim loại

Nồng độ ion kim loại được tiến hành khảo sát ở điều kiện thường đối với 4 mẫu. Sau khi xác định được hiệu suất loại bỏ ion kim loại khỏi dung dịch cao nhất sẽ tiếp tục được tiến hành khảo sát khả năng hấp phụ theo điều kiện pH.

**Tại điều kiện chuẩn**, nồng độ dung dịch được tiến hành đo phổ hấp phụ nguyên tử tại pH khoảng 7 và nhiệt độ 25°C.

Kết quả

Mẫu	Nồng độ ban đầu (ppm)	Nồng độ sau phản ứng (ppm)	Hiệu suất (%)
Chitosan	49.7	8.95	82,3%
Chitosan – MgO 0.1g	48.5	7.76	84%
Chitosan – MgO 0.3g	49.3	6.049	87%
Chitosan – MgO 0.5g	49.6	5.45	89%

Như vậy đúng với dự đoán lý thuyết, mẫu có khối lượng MgO càng lớn ứng với khả năng loại bỏ ion kim loại trong môi trường nước càng cao. Cơ chế chính trong việc loại bỏ ion kim loại là việc tạo kết tủa hydroxit lắng đọng dưới lớp đáy và sự tạo phức của ion sắt trong chitosan

Có thể kết luận rằng đối với chitosan có khối lượng MgO là 0.5g khả năng loại bỏ kim loại đạt kết quả tốt. Do vậy việc khảo sát sự loại bỏ ion kim loại theo hai điều kiện pH và theo thời gian sẽ được so sánh bởi chitosan và chitosan – MgO 0.5g

### Khảo sát theo điều kiện pH

Thí nghiệm được thiết kế so sánh khả năng loại bỏ ion kim loại trong môi trường nước tại ba khoảng pH: 2, 4 và 6.

Kết quả

pH	Chitosan			Chitosan – MgO 0.5g		
	C <sub>0</sub>	C	H%	C <sub>0</sub>	C	H%
2	49.2	31	37%	49.6	27.3	45%
4	49.6	11.9	76%	49.3	8.88	82%
6	49.1	5.4	89%	49.7	2.5	95%

Kết quả cho thấy tại điều kiện pH trong khoảng 6, khả năng loại bỏ ion kim loại ở cả hai dung dịch đều đạt hiệu suất tương đối tốt.

Ở pH trong khoảng 2, hiệu suất loại bỏ ion sắt thấp do ion  $\text{Fe}^{3+}$  tồn tại tốt trong dung dịch có môi trường acid, trong môi trường này,  $-\text{NH}_2$  sẽ ưu tiên nhận  $\text{H}^+$  thành nhóm  $-\text{NH}_3^+$  làm khả năng tạo phức đối với ion kim loại kém. Quá trình loại bỏ ion kim loại chủ yếu diễn ra từ việc tạo tủa hydroxit từ MgO, đó là lý do vật liệu có MgO có hiệu suất cao hơn vật liệu thường.

Ở pH trong khoảng từ 4, hiệu suất loại bỏ ion kim loại được tăng lên đáng kể do khả năng tạo phức của chitosan được cải thiện, thêm vào đó, một phần lượng sắt trong môi trường sẽ bị kết tủa do khả năng tạo tủa đối với ion sắt từ môi trường bắt đầu xảy ra khi pH đạt từ 4.



Đối với khoảng pH bằng 6. Vật liệu sẽ đạt hiệu suất cao nhất do khả năng tạo phức từ chitosan và khả năng tạo kết tủa của ion đối với môi trường dung dịch và lượng ion còn lại sau khi khuếch tán sẽ tiếp tục được giữ lại nhờ vào lớp bề mặt hydroxit của vật liệu MgO.

Đối với pH bằng 7 ở kết quả trước, khả năng loại bỏ ion kim loại kém hơn dung dịch có pH bằng 6 bởi vì quá trình này nhóm-NH<sub>2</sub> tồn tại ở dạng không mang điện tích, chỉ có sự trao đổi ion H<sup>+</sup> từ nhóm -OH, thêm vào đó khả năng nhận H<sup>+</sup> từ môi trường đối với MgO của vật liệu được phối trộn bị hạn chế.

## 4.6 Kết luận

Ô nhiễm kim loại nặng – đặc biệt là kim loại sắt là một trong những vấn đề lớn của các quốc gia nói chung và của Việt Nam nói riêng. Các phương pháp truyền thống trong xử lý nước thải kim loại nặng hiện nay mang lại hiệu quả không cao và tốn nhiều chi phí. Do vậy việc nghiên cứu và đề xuất một vật liệu có khả năng dễ tổng hợp, rẻ tiền và có phương pháp xử lý đơn giản là một vấn đề hết sức cần thiết.

Chitosan được xem là vật liệu sinh học có nguồn gốc phổ biến từ thiên nhiên, chứa nhiều trong lớp vỏ động vật như tôm, cua và một số các loài động vật giáp xác. Cơ chế loại bỏ ion kim loại chính của chitosan đó là khả năng tạo phức giữa ion kim loại với hai nhóm chức -OH và NH<sub>2</sub>. Do vậy đây cũng là hạn chế của vật liệu này trong việc loại bỏ các ion còn dư lại sau quá trình khuếch tán.

Để khắc phục được nhược điểm trên, vật liệu nano magie oxit đề xuất và trộn lẫn trong chitosan nhằm mục đích loại bỏ những ion còn dư sau quá trình khuếch tán bằng việc tạo môi trường kết tủa hydroxit bên trên và bên ngoài bề mặt vật liệu.

Qua các kết quả đã được nghiên cứu, khả năng loại bỏ ion kim loại đã được cải thiện sau khi được phối trộn với MgO. Khả năng loại bỏ kim loại cao nhất khi khối lượng



MgO đạt 0.5g và được hứa hẹn sẽ là vật liệu sinh học có khả năng ứng dụng rộng rãi trong công nghiệp xử lý nước thải.

Tuy nhiên, do sự phân bố các hạt còn thấp và chứa sản phẩm phụ  $Mg(OH)_2$  nên khả năng loại bỏ ion kim loại trong môi trường nước chưa được tối ưu hóa một cách tốt nhất. Ngoài ra để vật liệu này có tiềm năng cao trong quy mô công nghiệp ta cần nghiên cứu khả năng nhả ion kim loại để giảm thiểu chi phí sản xuất.

1. A.Balakrishnan D A R a A M, (2013), "SPATIAL DISTRIBUTION OF HEAVY METAL CONCENTRATION IN GROUNDWATER IN AND AROUND PALK STRAIT SEA SHORE AREA USING GIS TECHNIQUES", *International Journal of Innovative Research in Science, Engineering and Technology*, 2 (12), pp. 7650-7656.
2. A.Webb P, (2003), "Introduction to Chemical Adsorption Analytical Techniques and their Applications to Catalysis", *Technical Publications*, pp. 1-12.
3. Alavi M A, Morsali A, (2010), "Syntheses and characterization of Mg(OH)(2) and MgO nanostructures by ultrasonic method", *Ultrason Sonochem*, 17 (2), pp. 441-446.
4. Boehm H P, (1971), "Acidic and basic properties of hydroxylated metal oxide surfaces", *Discussions of the Faraday Society*, 52 pp. 264.
5. Fu F W, Q., (2011), "Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review", *J Environ Manage*, 92 (3), pp. 407-418.
6. Gerente C L, V. K. C. Cloirec, P. Le McKay, G., (2007), "Application of Chitosan for the Removal of Metals From Wastewaters by Adsorption—Mechanisms and Models Review", *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 37 (1), pp. 41-127.
7. Jaishankar M T, T. Anbalagan, N. Mathew, B. B. Beeregowda, K. N., (2014), "Toxicity, mechanism and health effects of some heavy metals", *Interdiscip Toxicol*, 7 (2), pp. 60-72.
8. Jarup L, (2003), "Hazards of heavy metal contamination", *British Medical Bulletin*, 68 (1), pp. 167-182.
9. John G. Dean F L B, and Kenneth H. Lanouette, (1972), "Removing heavy metals from waste water", *Environ Sci Technol*, pp. 518–522.
10. Kabiraz M, Jahan I, Masum S, Islam M, et al, (2016), "Effective Removal of Chromium (VI) Ions from Tannery Effluent using Chitosan-Alumina Composite", *International Research Journal of Pure and Applied Chemistry*, 10 (3), pp. 1-12.
11. Kumar M N V, (2000), "A review of chitin and chitosan applications", *Reactive and Functional Polymers*, 46 (1), pp. 1-27.

12. Morais S C F, Pereira ML, (2012), "Heavy metals and human health, in Environmental health – emerging issues and practice", pp. 227–246.
13. Pulford I, (2003), "Phytoremediation of heavy metal-contaminated land by trees—a review", *Environment International*, 29 (4), pp. 529-540.
14. Richard L. Martin P J H a L R P, (1998), "Hydrolysis of Ferric Ion in Water and Conformational Equilibrium", *Physical chemistry A*, 20 pp. 3565–3573.
15. Rinaudo M, (2006), "Chitin and chitosan: Properties and applications", *Progress in Polymer Science*, 31 (7), pp. 603-632.
16. Robert O James T W H, (1971), "Adsorption of hydrolyzable metal ions at the oxide—water interface", *Colloid and Interface Science*, 40 pp. 65-81.
17. Shahidul Islam M T, M., (2004), "Impacts of pollution on coastal and marine ecosystems including coastal and marine fisheries and approach for management: a review and synthesis", *Marine Pollution Bulletin*, 48 (7-8), pp. 624-649.
18. Stratis T S M Z, (1994), *A study of air pollution with heavy metals in Thessaloniki city (Greece) using trees as biological indicators*, pp. 118-124.
19. WONG N F Y T a Y S, (1995), "Spatial and Temporal Variations of Heavy Metal Contamination in Sediments of a Mangrove Swamp in Hong Kong", *Marine Pollution Bulletin*, 31 pp. 254-261.
20. Long N N, "Nghiên cứu sử dụng đất phèn đồng bằng sông Cửu Long thích ứng với biến đổi khí hậu", *Chương trình KHCN - BĐKH/11-15*, pp. 1/24.
21. Phạm Thị Đan Phượng, Trang Sĩ Nhung, (2014), "TẬN DỤNG BẮ ĐÀU TÔM TỪ QUÁ TRÌNH CHẾ BIẾN BỘT ĐẠM GIÀU CAROTENOID BẰNG PHƯƠNG PHÁP KẾT HỢP HAI ENZYME PROTEASE ĐỂ THU HỒI CHITIN VÀ CHITOSAN ", *Tạp chí Khoa học - Công nghệ Thủy sản* 2pp. 37-41.