

STUDY ON THE ADSORPTION OF DDE, DDD, AND DDT FROM WASHING EXTRACTS OF CONTAMINATED SOIL USING POLYANILINE/ RICE HUSK MATERIAL

Nguyen Quang Hop^{1*}, Nguyen Ngoc Khanh², Duong Quang Huan¹, Nguyen Xuan Bach¹

¹Hanoi Pedagogical University 2 (HPU2), ²Institute of Forensic Science - Ministry of Public Security, Vietnam

ARTICLE INFO		ABSTRACT
Received:	10/4/2025	The treatment of pesticides that cause environmental pollution is an important issue that is actively being studied worldwide. In this study, a material composed of polyaniline and rice husk was synthesized through a chemical method, using different ratios of aniline to rice husk. These materials were analyzed and evaluated using FT-IR spectroscopy and SEM images. Adsorption experiments were conducted to assess the ability of the polyaniline/rice husk material to adsorb DDE, DDD, and DDT under various conditions (such as the nature of the adsorbent, adsorption time, adsorbent mass, and the concentration of the adsorbate). The results showed that the adsorption efficiency ranged from 61.0% to 73.7%. The Langmuir and Freundlich isotherm models were applied to study the adsorption process, revealing a maximum adsorption capacity ($q_{\max}$) of 39.41 mg/g and a Freundlich constant (K_F) of 3.366. The findings highlight the potential application of the polyaniline/rice husk material for removing DDE, DDD, and DDT from contaminated soil washing extracts.
Revised:	04/6/2025	
Published:	04/6/2025	
KEYWORDS		
Polyaniline		
Rice husk		
Adsorption		
Pesticides		
DDT compounds		

NGHIÊN CỨU HẤP PHỤ DDE, DDD VÀ DDT TỪ DỊCH CHIẾT RỬA ĐẤT BỊ Ô NHIỄM BẰNG VẬT LIỆU POLYANILINE/ VỎ TRÁU

Nguyễn Quang Hợp^{1*}, Nguyễn Ngọc Khánh², Dương Quang Huân¹, Nguyễn Xuân Bách¹

¹Trường Đại học Sư phạm Hà Nội 2, ²Viện Khoa học Hình sự (C09) - Bộ Công an, Việt Nam

THÔNG TIN BÀI BÁO		TÓM TẮT
Ngày nhận bài:	10/4/2025	Xử lý thuốc trừ sâu gây ô nhiễm môi trường đang là một vấn đề quan trọng được các nhà khoa học trên thế giới nghiên cứu. Nghiên cứu này tổng hợp vật liệu kết hợp giữa polyaniline và vỏ trấu bằng phương pháp hóa học, với các tỷ lệ aniline và vỏ trấu khác nhau. Các vật liệu này đã được phân tích và đánh giá qua phổ FT-IR và ảnh SEM. Các thí nghiệm đánh giá khả năng hấp phụ các hợp chất DDE, DDD và DDT của vật liệu polyaniline/vỏ trấu trong các điều kiện khác nhau (như bản chất vật liệu, thời gian hấp phụ, khối lượng vật liệu, và nồng độ chất bị hấp phụ) cho thấy hiệu suất hấp phụ dao động từ 61,0% đến 73,7%. Các mô hình đẳng nhiệt Langmuir và Freundlich đã được áp dụng để nghiên cứu quá trình hấp phụ, cho thấy khả năng hấp phụ cực đại ($q_{\max}$) là 39,41 mg/g và hằng số Freundlich (K_F) là 3,366. Kết quả nghiên cứu chỉ ra tiềm năng ứng dụng của vật liệu polyaniline/vỏ trấu trong việc xử lý hấp phụ DDE, DDD và DDT từ dịch chiết đất ô nhiễm.
Ngày hoàn thiện:	04/6/2025	
Ngày đăng:	04/6/2025	
TỪ KHÓA		
Polyaniline		
Vỏ trấu		
Hấp phụ		
Hóa chất bảo vệ thực vật		
Hợp chất DDT		

DOI: <https://doi.org/10.34238/tnu-jst.12530>

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

1. Giới thiệu

Thuốc trừ sâu được sử dụng trước đây ở Việt Nam và trên thế giới phần lớn là các chất ô nhiễm hữu cơ khó phân hủy (POPs), dẫn đến ô nhiễm môi trường ảnh hưởng đến sức khỏe con người hiện nay. Trong đó có các hợp chất dichlorodiphenyltrichloroethane (DDT), dichlorodiphenyldichloroethylene (DDE) và dichlorodiphenyldichloroethane (DDD) là những chất gây ô nhiễm môi trường và có sự ảnh hưởng nghiêm trọng đến sức khỏe con người [1], [2]. Ở Việt Nam, ô nhiễm môi trường do hóa chất bảo vệ thực vật vẫn là vấn đề nghiêm trọng. Theo số liệu thống kê của Bộ Tài nguyên và Môi trường, hiện nay có hơn 1.000 địa điểm đất nông nghiệp bị ô nhiễm thuốc trừ sâu, đặc biệt là ở các tỉnh miền Trung như Thanh Hóa, Nghệ An, Hà Tĩnh. Do đó, yêu cầu cấp thiết hiện nay là phải xử lý, phục hồi các vùng đất đang bị ô nhiễm [3].

Hiện nay, có nhiều phương pháp đã được áp dụng để xử lý và giảm thiểu ô nhiễm do các hợp chất POPs gây ra, như phân hủy sinh học [4], các quá trình oxy hóa nâng cao [5], oxy hóa điện hóa [6], [7], công nghệ Daramend® [8], rửa đất [9] – [11]. Trong đó, rửa đất được coi là một trong những phương pháp hiệu quả cao, có thể áp dụng cho mọi mức độ ô nhiễm, ngay cả ở mức độ ô nhiễm cao và trên thực tế nó đã cho thấy tiềm năng rất lớn [9] – [13]. Polyaniline (PANi) được biết đến là một vật liệu polymer dẫn điện có giá thành thấp, dễ tổng hợp và có độ ổn định môi trường, đồng thời cũng có nhiều ứng dụng khác nhau và có hiệu quả. Trong đó, PANi đã được sử dụng để hấp phụ xử lý các hợp chất hữu cơ và các kim loại nặng gây ô nhiễm môi trường [14] – [17]. Đặc biệt, PANi có thể được kết hợp với các vật liệu là sinh khối trong quá trình tổng hợp, mang lại tiềm năng lớn cho việc xử lý các hợp chất gây ô nhiễm môi trường như các kim loại nặng [18] – [22], các hợp chất hữu cơ như DDT [18], [23] – [25] và các hợp chất polychlorinated biphenyls (PCBs) [14], v.v. Vỏ trấu (RH) là một loại vật liệu có nguồn gốc sinh khối có sẵn, dễ tiếp cận ở Việt Nam và nó đã được sử dụng để loại bỏ các chất gây ô nhiễm trên thế giới [21], [26] – [28]. Sự kết hợp của PANi với vỏ trấu trong quá trình tổng hợp PANi tạo thành vật liệu PANi/vỏ trấu (PA/RH), định hướng sử dụng để hấp phụ xử lý các chất ô nhiễm hữu cơ khó phân hủy được chiết rửa từ đất bị ô nhiễm. Trong nghiên cứu này, các vật liệu PA/RH được đánh giá về hiệu quả hấp phụ các hợp chất DDE, DDD và DDT gây ô nhiễm khó phân hủy đã cho thấy có hiệu quả và triển vọng cao.

2. Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

2.1. Hóa chất

Ammonium persulfate (Merck, 98,0%); sulfuric acid (Merck, $\geq 98,0\%$); aniline (Merck, 99,5%); acetone (Chemsol-VN, 99,7%); nước cất hai lần được chưng cất trong phòng thí nghiệm bằng thiết bị Aquatron A4000D từ STUART (Vương quốc Anh) là những hóa chất chính được sử dụng để tổng hợp vật liệu polyaniline kết hợp với vỏ trấu.

2.2. Thiết bị phân tích

Cấu trúc của vật liệu được đánh giá bằng máy quang phổ hồng ngoại biến đổi (FT-IR, Fourier Thermo Nicolet Nexus 670, USA) và hình thái bề mặt vật liệu đánh giá bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM, JOEL JSM-6510LV, Nhật Bản).

Các dung dịch chứa DDE, DDD và DDT được phân tích bằng hệ thống GC-MS QP 2010 Plus (Shimadzu, Nhật Bản) sử dụng cột DB-5ms EQUITY-5 (0,25 mm $\times$ 0,25 μ m $\times$ 30 m). Thiết bị hỗ trợ gồm máy ly tâm Rotofix 32A (Hettich, Đức), máy rửa siêu âm Elmasonic S100 (ELMA, Đức), máy trộn mẫu Vortex (USA), máy cô quay chân không Stuart (Anh) và hệ thống chiết pha rắn cột Bond Elut-C18 (Agilent). Dung dịch chuẩn EPA CLP Organochlorine Pesticide Mix (Sigma-Aldrich) được sử dụng để xây dựng đường chuẩn GC-MS.

2.3. Tổng hợp vật liệu hấp phụ

Vỏ trấu được thu thập từ cơ sở xay gạo tại địa phương, rửa sạch bằng nước cất ở nhiệt độ 50–60 °C, sau đó sấy khô ở nhiệt độ từ 60–70 °C và cuối cùng nghiền thành bột mịn.

Các vật liệu PA/RH được tổng hợp với tỷ lệ khối lượng khác nhau của monomer aniline (ANi) và vỏ trấu (Ani/ RH) với các tỉ lệ 1/0, 1/2, 2/1 và 1/1. Kết quả với 04 tỷ lệ ANi/ RH đó thu được các vật liệu PA/RH tương ứng như sau: PA/RH10 (PANi), PA/RH12, PA/RH21 và PA/RH11. Các vật liệu PA/RH được tổng hợp thông qua phương pháp hóa học, sử dụng $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ làm chất oxy hóa trong môi trường axit H_2SO_4 và hỗn hợp phản ứng được khuấy bằng máy khuấy từ trong 12 giờ, nhiệt độ từ $0 \div 5^\circ\text{C}$ (làm lạnh bằng nước đá). Sau khi tổng hợp, các vật liệu PA/RH được rửa một lần bằng dung môi acetone loãng và nhiều lần bằng nước cất cho đến khi đạt được độ pH trung tính. Cuối cùng, sản phẩm được sấy khô trong lò sấy mẫu ở nhiệt độ $60 \div 70^\circ\text{C}$. Các vật liệu PA/RH được lưu trữ trong các hộp nhựa kín khí và bình hút ẩm [23], [24]. Hiệu suất tổng hợp các vật liệu polyaniline/vỏ trấu được tính bằng phương trình (1):

$$\%H = \frac{m_3 - m_2}{m_1} 100 \quad (1)$$

Trong đó: m_1 là khối lượng của ANi (gam);
 m_2 là khối lượng của vỏ trấu (RH) (gam);
 m_3 là khối lượng vật liệu PA/RH (gam)

2.4. Dung dịch mẫu (DDT, DDD, DDE)

Dung dịch sử dụng trong nghiên cứu này chứa chủ yếu 05 hợp chất p,p' -DDE, o,p' -DDD, p,p' -DDD, o,p' -DDT và p,p' -DDT. Dung dịch này có nguồn gốc từ quá trình rửa đất bị ô nhiễm được lấy tại khu vực Hòn Trơ, huyện Diên Châu, tỉnh Nghệ An [3], [10], [11].

2.5. Quá trình hấp phụ

Quá trình nghiên cứu hấp phụ xử lý các hợp chất DDE, DDD và DDT bằng các vật liệu PA/RH thông qua việc thay đổi các yếu tố như bản chất vật liệu (vỏ trấu - PA/RH01; PA/RH10; PA/RH11; PA/RH12; PA/RH21), thời gian hấp phụ ($t = 5 \div 80$ phút), khối lượng vật liệu PA/RH ($m = 0,02 \div 0,1$ gam) và nồng độ của chất bị hấp phụ ($C_0 = 50 \div 250$ mg/L). Các thí nghiệm đều được thực hiện ở điều kiện nhiệt độ phòng, có thể tích dung dịch chứa các chất bị hấp phụ $V = 20$ mL và sử dụng máy khuấy từ nhiều vị trí để tiến hành thí nghiệm. Dung lượng hấp phụ và hiệu suất hấp phụ của vật liệu đối với các hợp chất này được tính toán bằng các phương trình (2), (3):

$$q = \frac{(C_0 - C)V}{m} \quad (2)$$

Trong đó: q là dung lượng hấp phụ (mg/g);
 V là thể tích dung dịch chất bị hấp phụ (L);
 m là khối lượng vật liệu hấp phụ (g);

$$E\% = \frac{(C_0 - C)}{m} 100 \quad (3)$$

$E\%$ là hiệu suất hấp phụ;
 C_0 và C là nồng độ chất bị hấp phụ trước và sau (mg/L).

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Tổng hợp và đặc tính vật liệu PANi/vỏ trấu

3.1.1. Hiệu suất tổng hợp vật liệu

Hiệu suất tổng hợp vật liệu PANi/vỏ trấu, dựa trên dữ liệu thực nghiệm, được trình bày cụ thể trong Bảng 1, cho thấy năng suất tổng hợp ổn định, dao động từ 80,40% đến 85,68%.

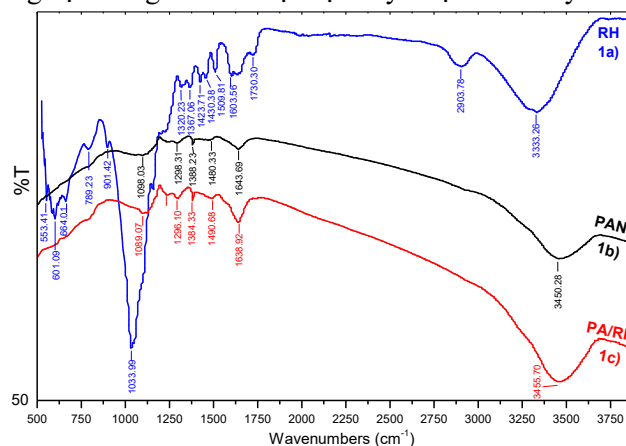
Bảng 1. Hiệu suất tổng hợp vật liệu PANi với vỏ trấu ở các tỷ lệ khác nhau

Vật liệu	m_{ANi} (m_1)	m_{RH} (m_2)	$m_{\text{PA/RH}}$ (m_3)	H (%)
PA/RH10	10,0	0	8,568	85,68
PA/RH12	5,0	10,0	14,166	83,32
PA/RH11	5,0	5,0	9,252	85,04
PA/RH21	10,0	5,0	13,040	80,40

3.1.2. Phổ hồng ngoại (FT-IR)

Dựa vào phổ đồ FT-IR (Hình 1a) của vỏ trấu (RH), chỉ ra các tín hiệu dao động đặc trưng tương ứng với cellulose, hemicellulose, lignin và silica (SiO_2) có trong vỏ trấu [29]. Dữ liệu phổ của PANi (Hình 1b) thể hiện các đặc điểm đặc trưng của cấu trúc của PANi như vòng benzoid, vòng quinoid và các liên kết $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}-\text{N}$, $\text{N}-\text{H}$,... [21]. Đặc biệt, phổ của PA/RH (Hình 1c) cho thấy tín hiệu của các nhóm chức đặc trưng của PANi và vỏ trấu, có nhiều nhóm xuất hiện dưới dạng tín hiệu yếu hoặc không nhìn thấy được trong phổ. Sự thay đổi này có thể do các tương tác

các nhóm chức của vật liệu với nhau như liên kết hydrogen giữa $-OH$ (vỏ trấu) và $-NH$ hoặc $-NH^+$ (PANi), tương tác $\pi-\pi$ giữa các vòng thơm của PANi và lignin trong vỏ trấu, hoặc có thể do tương tác tĩnh điện giữa PANi và nhóm $Si-O^-$ của vỏ trấu. Kết quả này có thể khẳng định rằng quá trình tổng hợp vật liệu giữa PANi lên chất nền là vỏ trấu đã được hình thành. Các tín hiệu của các nhóm chức năng đặc trưng cho các vật liệu này được trình bày chi tiết trong Bảng 2.



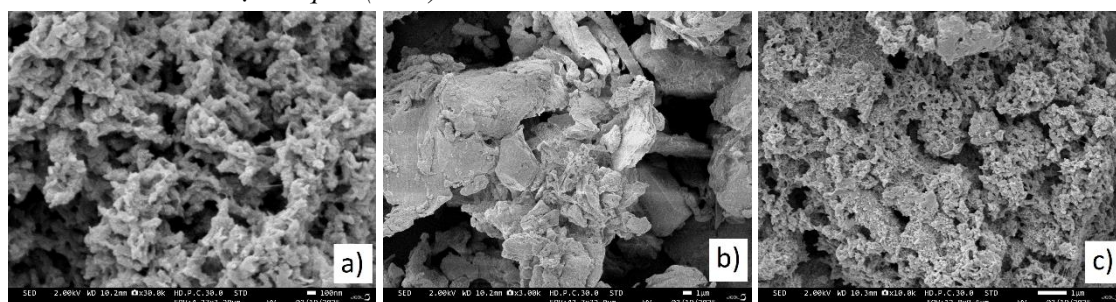
Hình 1. Phổ IR của vỏ trấu (RH-1a), polyaniline (PA-1b) và polyaniline/vỏ trấu (PA/RH-1c)

Bảng 2. Quy kết nhóm chức của các vật liệu trong phổ IR

Wavenumber, ν (cm ⁻¹)			Nhóm chức ^{a,b}
RH	PANi	PA/RH	
789,23			Si-H
1033,99	1098,03	1089,07	Si-O-Si
1423,71; 1430,38		yếu	C-H của lignin (-CH ₃ và -OCH ₃)
1603,56			C=C của lignin thơm
1730,30		1638,92	>C=O của lignin và hemicellulose
2903,78			C-H
3333,26			OH
	3450,28	3455,70	>N-H
	1643,69	1638,92	quinoid
	1480,33	1490,68	benzoid
	1298,31	1296,10	-N=quinoid=N-
	1098,03	1089,07	C-N ⁺

^acác nhóm chức của vỏ trấu [29], ^bcác nhóm chức PANi [21]

3.1.3. Kính hiển vi điện tử quét (SEM)



Hình 2. Hình ảnh SEM của PANi (a), vỏ trấu (b) và PANi/vỏ trấu (c)

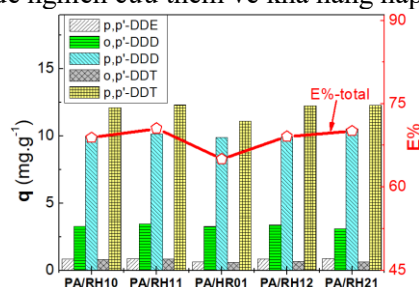
Hình ảnh SEM của các vật liệu vỏ trấu, PANi và PANi/vỏ trấu, chụp bằng kính hiển vi điện tử quét trong Hình 2. Vật liệu PANi (Hình 2a) xuất hiện dưới dạng sợi, chồng lên nhau và xoắn, với đường kính sợi nano dao động từ khoảng 60÷100 nm. Vỏ trấu (Hình 2b) nghiền nhỏ có cấu trúc dạng sợi, vảy hoặc các tấm chồng lên nhau. Hình ảnh của vật liệu hấp phụ gốc PANi tổng hợp

trên vỏ trấu (Hình 2c) tương tự với hình thái của vỏ trấu, từ đó có thể xác nhận rằng vật liệu PANi đã được tổng hợp thành công trên chất nền vỏ trấu.

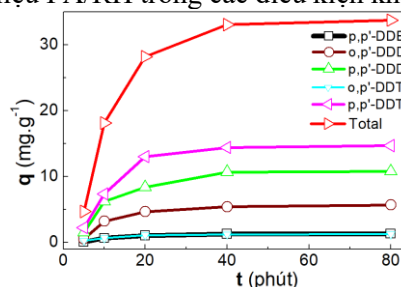
3.2. Đánh giá khả năng hấp phụ của vật liệu PANi/RH

3.2.1. Ảnh hưởng của vật liệu hấp phụ

Khả năng hấp phụ của các vật liệu PANi/vỏ trấu với các tỷ lệ khối lượng khác nhau của monomer ANi và vỏ trấu được thể hiện trong Hình 3. Kết quả cho thấy tất cả các vật liệu đều có khả năng hấp phụ được các hợp chất DDE, DDD và DDT, đạt hiệu suất từ 65,02÷70,55%, các vật liệu tổ hợp là PA/RH11, PA/RH12 và PA/RH21 ($q_{\text{total}} = 26,95 \div 27,78$ mg/g) thể hiện khả năng hấp phụ tốt hơn so với vật liệu đơn lẻ như PA/RH10 (polyaniline) và PA/RH01 (vỏ trấu). Chứng minh sự kết hợp của PANi và vỏ trấu trong quá trình tổng hợp dẫn đến hiệu quả hấp phụ tốt hơn so với vật liệu đơn lẻ. Để giảm chi phí, mẫu vật liệu có tỷ lệ vỏ trấu cao hơn là PA/RH12 được chọn để nghiên cứu thêm về khả năng hấp phụ của vật liệu PA/RH trong các điều kiện khác nhau.



Hình 3. Ảnh hưởng của các vật liệu khác nhau



Hình 4. Ảnh hưởng của thời gian

3.2.2. Ảnh hưởng của thời gian hấp phụ

Nghiên cứu về ảnh hưởng của thời gian hấp phụ có thể xác định thời gian đạt trạng thái cân bằng cho quá trình hấp phụ (Hình 4), cho thấy hiệu suất hấp phụ tăng theo thời gian hấp phụ từ 5 ÷ 40 phút. Trong thời gian từ 40 ÷ 80 phút, khả năng hấp phụ tăng không nhiều, cho thấy quá trình hấp phụ dần đạt trạng thái cân bằng ở khoảng phút thứ 80 ($q_{\text{total}} = 33,07 \div 33,78$ mg/g). Điều này cho thấy thời gian tiếp xúc giữa các hợp chất DDE, DDD và DDT với vật liệu hấp phụ ảnh hưởng đến khả năng hấp phụ của vật liệu. Ban đầu, khi có nhiều vị trí lỗ trống có sẵn trong vật liệu, các phân tử DDE, DDD và DDT có thể dễ dàng tương tác và được giữ lại trên bề mặt vật liệu. Khi thời gian hấp phụ tăng, khả năng hấp phụ giảm do các lỗ trống giảm và quá trình đạt trạng thái cân bằng khi hầu hết bề mặt vật liệu được bao phủ bởi các phân tử DDE, DDD và DDT. Do đó, việc kéo dài thời gian hấp phụ cũng không làm tăng thêm nhiều khả năng hấp phụ của vật liệu.

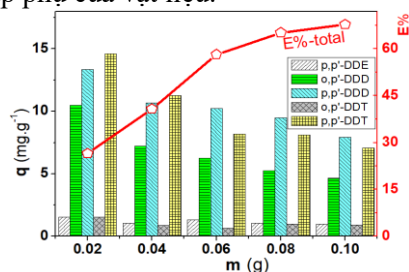
3.2.3. Ảnh hưởng của khối lượng vật liệu hấp phụ

Ảnh hưởng của khối lượng vật liệu PA/RH (0,02 ÷ 0,10 gam) đến khả năng hấp phụ các hợp chất DDE, DDD và DDT (Hình 5) cho thấy khả năng hấp phụ của các hợp chất này giảm, nhưng hiệu suất hấp phụ tăng khi khối lượng tăng. Điều này được giải thích là việc tăng khối lượng của vật liệu PA/RH làm tăng số lượng các vị trí hấp phụ, do đó khả năng giữ lại các phân tử chất hấp phụ của vật liệu dễ dàng hơn, kết quả này phù hợp với biểu thức (2) và (3). Khả năng hấp phụ ổn định và không thay đổi nhiều khi khối lượng vật liệu tăng từ 0,08 gam ($E\% = 65,15\%$) lên 0,10 gam ($E\% = 67,78\%$). Điều này chỉ ra rằng, trong điều kiện hấp phụ được tiến hành, khối lượng 0,10 gam vật liệu hấp phụ được coi là tối ưu cho quá trình hấp phụ.

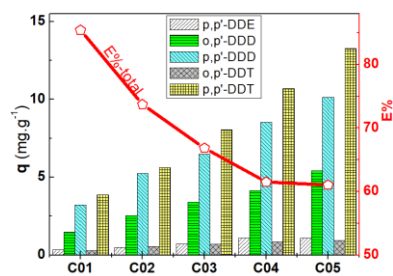
3.2.4. Ảnh hưởng của nồng độ các hợp chất DDE, DDD và DDT

Khả năng hấp phụ với các nồng độ khác nhau của hợp chất DDE, DDD và DDT khi sử dụng vật liệu PA/RH được mô tả trong Hình 6. Cụ thể cho thấy, khi hiệu suất hấp phụ lớn nhất (85,39%) tương ứng với dung lượng hấp phụ và nồng độ (DDE, DDD, DDT) nhỏ nhất, và ngược

lại. Điều này chỉ ra rằng, ở nồng độ thấp hơn, các phân tử DDE, DDD và DDT có nhiều vị trí lỗ trống hơn và điều kiện tốt hơn để tương tác với vật liệu hấp phụ tại các vị trí hấp phụ có sẵn của nó nên có hiệu suất cao. Tuy nhiên, khi tăng nồng độ chất hấp phụ ($m_{PA/RH}$ không đổi) làm giảm tỷ lệ giữa các vị trí hấp phụ có sẵn với số lượng phân tử chất bị hấp phụ, dẫn đến làm giảm hiệu quả hấp phụ của vật liệu.



Hình 5. Ảnh hưởng của khối lượng vật liệu



Hình 6. Ảnh hưởng của nồng độ chất bị hấp phụ

3.3. Mô hình hấp phụ đẳng nhiệt

Các mô hình đẳng nhiệt Langmuir và Freundlich được sử dụng để mô tả quá trình hấp phụ các hợp chất DDE, DDD và DDT của vật liệu PANi/vỏ trấu ở nhiệt độ phòng không đổi là 25 °C. Phương trình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir (4) và Freundlich (5) được sử dụng để mô tả quá trình hấp phụ, kết quả áp dụng được thể hiện trong Bảng 3.

$$\frac{C}{q} = \frac{C}{q_{\max}} + \frac{1}{q_{\max} \cdot K_L} \quad (4) \quad \ln q = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C \quad (5)$$

Trong đó: $q_{\max}$ (mg/g) là khả năng hấp phụ tối đa trên một đơn vị khối lượng của chất hấp phụ;

K_L (L/mg) là hằng số đặc trưng cho mô hình hấp phụ Langmuir;

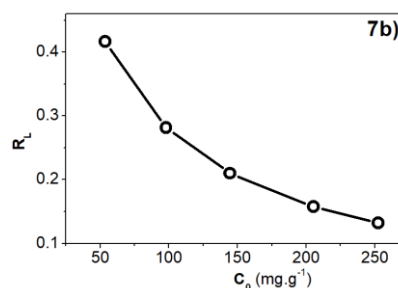
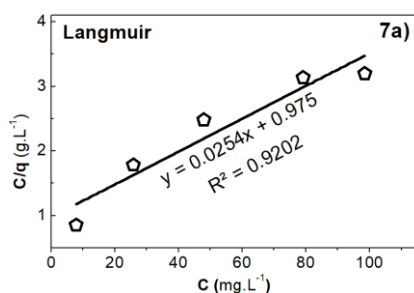
K_F (mg/g) và n là các hằng số đặc trưng cho mô hình hấp phụ Freundlich.

Bảng 3. Kết quả áp dụng mô hình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir và Freundlich

Langmuir ($y = 0,0254 + 0,975$)			Freundlich ($y = 0,465 + 1,213$)		
R^2	$q_{\max}$ (mg/g)	K_L (L/mg)	R^2	K_F (mg/g)	n
0,9202	39,41	0,026	0,9780	3,366	2,15

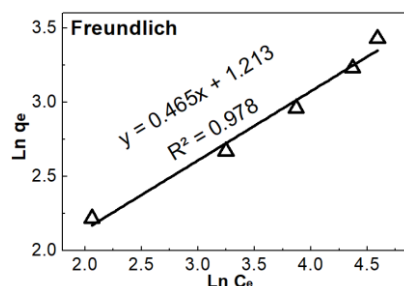
Kết quả hấp phụ của các hợp chất DDE, DDD và DDT được thể hiện trong Hình 7a và Bảng 3 theo mô hình đẳng nhiệt Langmuir cho thấy kết quả phù hợp với quá trình hấp phụ. Điều này được chứng minh bằng các tham số mô hình Langmuir: $q_{\max} = 39,41$ mg/g và $K_L = 0,026$ L/mg (K_L nằm trong phạm vi thuận lợi từ 0÷1) và có giá trị R^2 tương đối cao. Đáng chú ý, hệ số phân tách R_L (tham số cân bằng), đặc trưng cho đẳng nhiệt Langmuir được tính bằng phương trình (6) và phụ thuộc vào nồng độ ban đầu C_0 và K_L . Giá trị của R_L cho biết quá trình hấp phụ sử dụng mô hình Langmuir là bất lợi nếu $R_L > 1$, tuyến tính nếu $R_L = 1$, thuận lợi nếu $0 < R_L < 1$ hoặc không thuận nghịch nếu $R_L = 0$.

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \cdot C_0} \quad (6) \quad \text{Trong đó: } K_L \text{ là hằng số đặc trưng cho mô hình hấp phụ Langmuir (L/mg); } C_0 \text{ là nồng độ ban đầu của các hợp chất DDT, DDD và DDE.}$$



Hình 7. Mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir

Nghiên cứu hệ số phân tách R_L (6) và sự ảnh hưởng của R_L với C_0 (Hình 7b) cho thấy giá trị R_L nằm trong khoảng từ 0 đến 1, cho thấy sự hấp phụ thuận lợi theo mô hình Langmuir. Giá trị R_L giảm khi tăng nồng độ chất các chất DDE, DDD và DDT thể hiện quá trình hấp phụ trở nên thuận lợi hơn với nồng độ chất bị hấp phụ cao hơn. Điều này cho thấy sự hấp phụ các chất bị hấp phụ trên bề mặt vật liệu PA/RH xảy ra dưới dạng lớp đơn và đồng nhất, không có tương tác giữa các phân tử bị hấp phụ liên tiếp cho đến khi được giải hấp. Do đó, bề mặt chất hấp phụ PA/RH chỉ có thể hấp phụ một số lượng phân tử chất bị hấp phụ nhất định tại các vị trí hoạt động, với dung lượng hấp phụ cực đại được tính toán từ mô hình Langmuir là $q_{\max} = 39,41$ mg/g.



Hình 8. Mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Freundlich

Mô hình hấp phụ Freundlich mô tả sự hấp phụ nhiều lớp trên bề mặt không đồng nhất, khiến việc xác định dung lượng hấp phụ tối đa ($q_{\max}$) trở nên khó khăn. Kết quả từ việc áp dụng đường đẳng nhiệt Freundlich (Hình 8 và Bảng 3) mang lại các hằng số đặc trưng của $K_F = 3,366$ và $n = 2,15$ (với n nằm trong phạm vi thuận lợi từ 0÷10), cho thấy mô hình Freundlich mô tả đầy đủ quá trình hấp phụ. Tuy nhiên, giá trị K_F thấp hơn nhiều so với thực tế, nên quá trình hấp phụ sử dụng vật liệu PA/RH được mô tả theo Langmuir là phù hợp hơn. Nguyên nhân hấp phụ của vật liệu PA/RH với các hợp chất DDE, DDD, DDT có thể được giải thích do vật liệu có tính xốp nhiều vị trí lỗ trống hấp phụ và đây là quá trình hấp phụ vật lý bởi các tương tác tĩnh điện hoặc liên kết hydrogen giữa các nguyên tử chlorine của các hợp chất DDE, DDD, DDT với nhóm OH, NH, NH^+ của vật liệu.

Bảng 4. Kết quả hấp phụ của các vật liệu khác nhau đối với hợp chất DDT, DDD, DDE và PCBs

Vật liệu	Chất bị hấp phụ	Dung lượng (q)	Tham khảo
PANi/SD/TiO ₂	PCB 28	8,09 mg/g	[14]
PANi/SD/TiO ₂	PCB 52	4,85 mg/g	[14]
PANi/SD/TiO ₂	PCB 101	3,76 mg/g	[14]
Mùn cưa gỗ	<i>p,p'</i> -DDT	69,44 mg/g	[30]
Chất thải nút chai (Cork wastes)	<i>p,p'</i> -DDT	19,08 mg/g	[30]
PAC F400	<i>p,p'</i> -DDT	163,90 mg/g	[30]
Silica SBA-15	DDT	6,5 µg/mg	[31]
Than hoạt tính (AC)	DDT	10,04÷1,98 ppb	[32]
Ống nano carbon (MWNT)	DDT	47,0 mg/g	[33]
Ống nano carbon (MWNT)	PCB (2-chlorobiphenyl)	39,5 mg/g	[33]
Nano-clay	DDT	35,8 mg/g	[33]
Nano-clay	PCB (2-chlorobiphenyl)	32,9 mg/g	[33]
Nano-alumina	DDT	31,1 mg/g	[33]
Nano-alumina	PCB (2-chlorobiphenyl)	27,3 mg/g	[33]
GAC	dioxin	9,3 mg/g	[34]
GAC-Fe ₃ O ₄	dioxin	8,3 mg/g	[34]
PANi/ vỏ trấu	DDE, DDD, DDT	39,41 mg/g	Nghiên cứu này

Dựa vào kết quả nghiên cứu trước đây về khả năng hấp phụ của các vật liệu khác trong việc loại bỏ các hợp chất DDE, DDD, DDT và PCBs, khi so sánh với kết quả của vật liệu PA/RH trong nghiên cứu này (Bảng 4), cho thấy đa số vật liệu PA/RH trong nghiên cứu này có hiệu quả

cao trong việc hấp phụ các hợp chất DDE, DDD và DDT đối với các vật liệu đã nghiên cứu trước đây [14], [31] – [34]. Tuy nhiên, khi so với các vật liệu đã được thương mại hóa hoặc có giá thành cao hơn như PAC F400 [30], vật liệu PA/RH lại có hiệu quả thấp hơn. Điều này có thể được coi là một tín hiệu tích cực cho việc sử dụng các vật liệu dạng sinh khối (có sẵn và rẻ tiền) khi kết hợp với các vật liệu hấp phụ tiềm năng PANi để định hướng ứng dụng trong việc xử lý vấn đề ô nhiễm môi trường hiện nay.

4. Kết luận

Vật liệu hấp phụ hỗn hợp PANi/vỏ trấu được tổng hợp thông qua phương pháp hóa học và kết quả chứng minh rằng các vật liệu này có khả năng hấp phụ để loại bỏ các hợp chất DDE, DDD và DDT. Trong số các vật liệu tổng hợp, những vật liệu có sự kết hợp PANi với vỏ trấu (PA/RH) cho thấy hiệu suất hấp phụ tốt hơn so với các vật liệu PANi và vỏ trấu đơn lẻ. Thời gian hấp phụ cân bằng được xác định là 80 phút và khối lượng vật liệu hấp phụ tối ưu là 0,1 gam. Mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir mô tả quá trình hấp phụ phù hợp hơn Freundlich, với dữ liệu thu được và tính được $q_{\max} = 39,41$ mg/g. Kết quả nghiên cứu chỉ ra rằng vật liệu PANi/vỏ trấu có thể định hướng ứng dụng để hấp phụ các chất ô nhiễm hữu cơ khó phân hủy. Kết quả nghiên cứu này tạo tiền đề cho việc mở rộng định hướng nghiên cứu của vật liệu PANi/vỏ trấu đối với các chất ô nhiễm khác như kim loại nặng, thuốc trừ sâu gốc chlorine khác, PCBs và dioxin trong tương lai để đưa vật liệu vào ứng dụng thực tiễn làm vật liệu xử lý vấn đề ô nhiễm môi trường.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Quỹ Phát triển Khoa học và Công nghệ, Trường Đại học Sư phạm Hà Nội 2 thông qua đề tài mã số HPU2.UT-2021.12.

TÀI LIỆU THAM KHẢO/ REFERENCES

- [1] J. Beard, "DDT and human health," *Science of The Total Environment*, vol. 355, pp. 78-89, 2006.
- [2] O. Faroon, P. Ruiz, D. Jones, *et al.*, "Chapter 2. Health effects," in *Toxicological Profile for DDT, DDE and DDD*, Agency for Toxic Substances and Disease Registry (US), 2022, pp. 15-255.
- [3] Vietnam Prime Minister, *Decision No. 1598/QĐ-TTg dated October 17, 2017 on national plan for implementation of Stockholm Convention on persistent organic pollutants by 2025 with orientation to 2030*, 2017.
- [4] N. Gaur, K. Narasimhulu, and Y. Pydisetty, "Recent advances in the bio-remediation of persistent organic pollutants and its effect on environment," *Journal of Cleaner Production*, vol. 198, pp. 1602-1631, 2018.
- [5] H. Xiang, N. Gao, X. Lu, *et al.*, "Degradation of diuron by chlorination and UV/chlorine process: Degradation kinetics and the formation of disinfection by-products," *Separation and Purification Technology*, vol. 202, pp. 365-372, 2018.
- [6] F. Geneste, "Catalytic electrochemical pre-treatment for the degradation of persistent organic pollutants," *Current Opinion in Electrochemistry*, vol. 11, pp.19-24, 2018.
- [7] Q. T. Tran, Q. H. Nguyen, Q. H. Duong, *et al.*, "Decompose plant protection drugs extracted from contaminated soil," (in Vietnamese), *Vietnam Journal of Chemistry*, vol. 53, no. 5E3, pp. 99-102, 2015.
- [8] United States Environmental Protection Agency, "Bioremediation using DARAMEND® for treatment of POPs in soils and sediments," United States Environmental Protection Agency, 2006. [Online]. Available: <https://nepis.epa.gov/> [Accessed Mar. 6, 2023].
- [9] L. E. Rios, "Removal of DDT from Soil using Combinations of Surfactants. MSc," M. S. thesis, University of Waterloo, Waterloo, Ontario, Canada, 2010.
- [10] Q. H. Nguyen, T. T. D. Le, T. N. Phan, *et al.*, "Studying a separation of persistent insecticide residues in soils using water extraction with additive QH1," (in Vietnamese), *Vietnam Journal of Chemistry*, vol. 51, no. 6ABC, pp. 445-448, 2013.
- [11] Q. H. Nguyen, Q. T. Tran, Q. H. Duong, *et al.*, "Studying a separation of persistent insecticide residues in soils using water extraction with additive QH2," (in Vietnamese), *Vietnam Journal of Chemistry*, vol. 53, no. 4E1, pp. 1-4, 2015.
- [12] H. Zhang, Y. Xu, T. Kanyerere, *et al.*, "Washing Reagents for Remediating Heavy-Metal-Contaminated Soil: A Review," *Frontiers in Earth Science*, vol. 10, 2022, Art. no. 901570.

- [13] G. Resmi, S. G. Thampi, and S. Chandrakaran, "Heavy metal removal from contaminated soil using soil washing techniques," *Nature Environment and Pollution Technology*, vol. 22, no. 1, pp. 129-138, 2023.
- [14] F. Okumu, M. Matoetoe, and O. Fatoki, "A novel polyaniline titanium oxide sawdust composite adsorbent for polychlorinated biphenyls," *Science Journal of Chemistry*, vol. 1, no. 3, pp. 29-37, 2013.
- [15] B. Budak, and S. Demirel, "Synthesis and characterization of PANI and PANI/nanomaterial oxides, photocatalytic and adsorbent applications," *Turkish Journal of Chemistry*, vol. 47, pp. 346-363, 2023.
- [16] A. Samadi, M. Xie, J. Li, *et al.*, "Polyaniline-based adsorbents for aqueous pollutants removal: A review," *Chemical Engineering Journal*, vol. 418, 2021, Art. no. 129425.
- [17] P. R. Yaashikaa, P. S. Kumar, and S. Karishma, "Review on biopolymers and composites – Evolving material as adsorbents in removal of environmental pollutants," *Environmental Research*, vol. 212, 2022, Art. no. 113114.
- [18] T. H. Tran, Q. H. Nguyen, V. H. Hoang, *et al.*, "Assessment of the Absorption Efficiency of Aqueous Cu(II), Pb(II) and Cr(VI) Ions on Modified PANi Materials with *Rhodomyrtus Tomentosa* Extracts," (in Vietnamese), *VNU Journal of Science: Natural Sciences and Technology*, vol. 32, no. 4, pp. 299-304, 2016.
- [19] T. H. Tran, A. Q. Vo, Q. H. Nguyen, *et al.*, "Studying on the adsorption of chromium(VI) on polyaniline modified with activated tea residue," *Vietnam Journal of Chemistry*, vol. 56, no. 5, pp. 559-563, 2018.
- [20] T. T. Pham, T. T. T. Mai, M. Q. Bui, *et al.*, "Synthesis of adsorbent materials based on polyaniline and agriculture waste by soaking method for removal heavy metal ions from solution," *ChemXpress*, vol. 3, no. 1, pp. 1-10, 2014.
- [21] T. T. Pham, T. T. T. Mai, M. Q. Bui, *et al.*, "Nanostructured polyaniline rice husk composite as adsorption materials synthesized by different methods," *Advances in Natural Sciences, Nanoscience and Nanotechnology*, vol. 5, no. 1, 2014, Art. no. 0150101.
- [22] H. Hajjaoui, A. Soufi, W. Boumya, *et al.*, "Polyaniline/nanomaterial composites for the removal of heavy metals by adsorption: A review," *Journal of Composites Science*, vol. 5, no. 9, 2021, Art. no. 233.
- [23] Q. H. Nguyen, T. H. Tran, Q. H. Duong, *et al.*, "Studying synthesis of PANi/ sawdust material used for adsorption of DDT in contaminated soil extracts," (in Vietnamese), *Vietnam Journal of Chemistry*, vol. 54, no. 6e1, pp. 221-225, 2016.
- [24] Q. H. Nguyen and X. Q. Le, "Study on synthesis of PANi/coir material for adsorption of DDT in contaminated soil extracts," (in Vietnamese), *Vietnam Journal of Chemistry - International Edition*, vol. 55 no. 5, pp. 611-615, 2017.
- [25] P. Praipipat, P. Ngamsurach, and A. Sanghuayprai, "Modification of sugarcane bagasse with iron(III) oxide-hydroxide to improve its adsorption property for removing lead(II) ions," *Scientific Reports*, vol. 13, 2023, Art. no. 1467.
- [26] F. F. Severo, L. S. da Silva, J. Costa, *et al.*, "Chemical and physical characterization of rice husk biochar and ashes and their iron adsorption capacity," *SN Applied Sciences*, vol. 2, 2020, Art. no. 1286.
- [27] W. Bai, M. Qian, Q. Li, *et al.*, "Rice husk-based adsorbents for removing ammonia: Kinetics, thermodynamics and adsorption mechanism," *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 9, 2021, Art. no. 105793.
- [28] S. Yefremova, A. Kablanbekov, B. Satbaev, *et al.*, "Rice Husk-Based Adsorbents for Removal of Metals from Aqueous Solutions," *Materials*, vol. 16, no. 23, 2023, Art. no. 7353.
- [29] B. Satbaev, S. Yefremova, A. Zharmenov, *et al.*, "Rice Husk Research: From Environmental Pollutant to a Promising Source of Organo-Mineral Raw Materials," *Materials*, vol. 14, 2021, Art. no. 4119.
- [30] R. Boussahel, H. Irinislmane, H. Djamila, *et al.*, "Adsorption, kinetics, and equilibrium studies on removal of 4,4-DDT from aqueous solutions using low-cost adsorbents," *Chemical Engineering Communications*, vol. 196, no. 12, pp. 1547-1558, 2009.
- [31] H. Tian, J. Li, L. Zou, *et al.*, "Removal of DDT from aqueous solutions using mesoporous silica materials," *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, vol. 84, pp. 490-496, 2009.
- [32] A. Rajan, S. Sreedharan, and V. Babu, "Solvent extraction and adsorption technique for the treatment of pesticide effluent," *Civil Engineering and Urban Planning: An International Journal*, vol. 3, no. 2, pp. 155-165, 2016.
- [33] M. R. Taha and S. Mobasser, "Adsorption of DDT and PCB by nanomaterials from residual soil," *PLoS ONE*, vol. 10, no. 12, 2015, Art. no. e0144071.
- [34] Y. J. Tu, G. S. Premachandra, S. A. Boyd, *et al.*, "Synthesis and evaluation of Fe₃O₄-impregnated activated carbon for dioxin removal," *Chemosphere*, vol. 263, 2021, Art. no. 128263.