

Nghiên cứu chế tạo và đánh giá khả năng hấp phụ một số ion kim loại nặng của vật liệu hydrogel copolyme ghép khâu mạch bức xạ

Nguyễn Trọng Hoàng Phong*, Nguyễn Hồng Hoàng, Võ Hà Tuyết Hạnh,
Lê Văn Toàn, Lê Xuân Cường, Phạm Bảo Ngọc, Nguyễn Thanh Bình

Viện Nghiên cứu Hạt nhân, Viện Năng lượng Nguyên tử Việt Nam, 1 Nguyễn Tử Lực, phường 8, TP Đà Lạt, tỉnh Lâm Đồng, Việt Nam

Ngày nhận bài 29/6/2021; ngày chuyển phản biện 2/7/2021; ngày nhận phản biện 20/7/2021; ngày chấp nhận đăng 26/7/2021

Tóm tắt:

Trong nghiên cứu này, kỹ thuật chiếu xạ được sử dụng để chế tạo vật liệu hydrogel copolyme AAc-g-PVP với các tỷ lệ axit acrylic (AAc) và polyvinyl pyrrolidone (PVP) khác nhau. Kết quả nghiên cứu cho thấy, vật liệu hydrogel copolyme với thành phần AAc/PVP=3:1 (w/w) cho hàm lượng gel tạo thành cao nhất (94,88%) và độ trương nước 4 g/g khi chiếu xạ với liều xạ 20 kGy. Khả năng hấp phụ các ion kim loại Pb^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} và Cd^{2+} của copolyme cũng đã được khảo sát. Kết quả cho thấy, sự hấp phụ các ion kim loại của vật liệu copolyme phù hợp với mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir với hệ số tương quan cao ($R^2 > 0,99$). Dung lượng hấp phụ cực đại (q_{max}) của vật liệu copolyme đối với Pb^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} và Cd^{2+} lần lượt là 222, 244, 167 và 170 mg/g. Vật liệu hydrogel copolymer AAc-g-PVP chế tạo được có tiềm năng ứng dụng để hấp phụ xử lý ion kim loại nặng trong nước.

Từ khóa: AAc-g-PVP, copolyme, ghép bức xạ.

Chỉ số phân loại: 2.4

1. Đặt vấn đề

Một trong những nhu cầu thiết yếu cho sự sống còn của con người là nước. Chất lượng nguồn nước là vô cùng quan trọng đối với sức khỏe và sự phát triển của con người. Các hợp chất đồng, cadmium, chì và các ion kim loại nặng thuộc loại độc tố tích lũy sinh học bền [1], được duy trì trong môi trường ở dạng các hợp chất hữu cơ, vô cơ, ion đều là các độc tố nguy hiểm. Làm sạch nguồn nước bằng cách tách các ion kim loại nặng theo phương pháp hấp phụ là phương pháp đơn giản, hiệu quả cao so với các phương pháp thông dụng như kết tủa hóa học, lọc cơ học, trao đổi ion, điện phân và thẩm thấu ngược. Phương pháp hấp phụ có nhiều ưu điểm như chi phí thấp, dễ vận hành, ứng dụng được cho nhiều nguồn nước ô nhiễm. Vấn đề cải tiến chất lượng vật liệu hấp phụ là cốt lõi, có tính chất quyết định đến chất lượng nguồn nước và giá thành.

Những năm gần đây, các loại vật liệu hấp phụ bản chất polyme chức năng như: polyme y sinh, polyme phân hủy sinh học, polyme bền nhiệt, polyme áp điện, polyme hấp phụ đang được tập trung nghiên cứu. Định hướng chế tạo và ứng dụng vật liệu copolyme bằng kỹ thuật bức xạ trong xử lý nước thải chứa kim loại nặng đang rất được quan tâm vì hiệu quả và sự thân thiện môi trường. Phương pháp điều chế copolyme bằng kỹ thuật chiếu xạ được cho là hiệu quả nhất do có tính ưu việt sau: tốc độ phản ứng nhanh, có thể kiểm soát tốc độ phản ứng, và đặc biệt là không cần sử dụng chất xúc tác nên sản phẩm thu được có độ sạch cao [2-4]. Trong công trình này, các tác giả trình bày kết quả nghiên cứu về khả năng hấp phụ các ion kim loại và khả năng kháng khuẩn của vật liệu copolyme chứa nano bạc điều chế bằng kỹ thuật chiếu xạ gamma Co-60 từ AAc và PVP.

2. Vật liệu và phương pháp nghiên cứu

2.1. Nguyên vật liệu và hóa chất

PVP khối lượng phân tử trung bình ~360.000 g/mol (Sigma, Mỹ); AAc độ tinh khiết 99,9% (Merck, Đức). Các hóa chất tinh khiết dùng cho phân tích sử dụng trực tiếp không tinh chế lại: $CuCl_2$, $MnCl_2$, $PbCl_2$, $CdCl_2$, HNO_3 , $NaOH$.

2.2. Điều chế copolyme AAc-g-PVP bằng kỹ thuật ghép bức xạ

Copolyme AAc-g-PVP được tổng hợp bằng phản ứng trùng hợp gốc tự do dưới tác dụng của bức xạ gamma Co-60: hòa tan 10 g PVP trong 90 ml nước cất, khuấy đều bằng máy khuấy cơ với tốc độ 250 vòng/phút. Dung dịch được khuấy liên tục trong 5 giờ rồi làm nguội đến nhiệt độ phòng. Sau đó thêm từ từ một lượng AAc vào để đạt các tỷ lệ AAc:PVP (w/w) là 0:1, 1:1, 2:1 và 3:1. Khuấy đều bằng máy khuấy cơ với tốc độ 500 vòng/phút trong 60 phút. Hỗn hợp sau khi khuấy được chia nhỏ vào các túi PE, sau đó chiếu xạ trên thiết bị chiếu xạ gamma chamber 5000 ở khoảng liều xạ 0-25 kGy. Mẫu sau khi chiếu xạ được sấy khô ở 40°C đến khối lượng không đổi [5, 6].

2.3. Khảo sát ảnh hưởng của liều chiếu xạ đến hàm lượng gel tạo thành của copolyme AAc-g-PVP

Các mẫu copolyme khô được ngâm trong nước cất trong 12 giờ ở 80°C, lấy ra và rửa bằng nước nóng để loại bỏ phần hòa tan, sau đó sấy khô đến khối lượng không đổi ở nhiệt độ 40°C [7]. Hàm lượng gel tạo thành được tính theo công thức sau:

$$\text{Gel (\%)} = \frac{W_d}{W_0} \times 100 \quad (1)$$

trong đó W_d và W_0 lần lượt là khối lượng mẫu khô sau và trước khi chiết.

*Tác giả liên hệ: Email: sharahio@yahoo.com

Research on synthesis and evaluation of heavy metal ions adsorption capacity of radiation crosslinked graft copolymer hydrogel

Trong Hoanh Phong Nguyen*, Hong Hoang Nguyen,
Ha Tuyet Hanh Vo, Van Toan Le, Xuan Cuong Le,
Bao Ngoc Pham, Thanh Binh Nguyen

Dalat Nuclear Research Institute, Vinatom,
1 Nguyen Tu Luc Street, Ward 8, Dalat City, Lam Dong Province, Vietnam

Received 29 June 2021; revised 20 July 2021; accepted 26 July 2021

Abstract:

In this study, irradiation technique was used to produce copolymer AAc-g-PVP with different ratios of acrylic acid (AAc) and polyvinyl pyrrolidone (PVP). The results showed that copolymer hydrogel with AAc/PVP ratio 3:1 (w/w) had the highest gel content (94.88%) and water swelling degree was found to be 4 g/g at an adsorbed dose of 20 kGy. The ability to adsorb Pb^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , and Cd^{2+} ions of copolymer have been carried out. Results on adsorption isotherm models show that the adsorption of ions of the copolymer is consistent with the Langmuir adsorption model with a high correlation coefficient ($R^2 > 0.99$). The maximum adsorption capacities are 244, 222, 167, and 170 mg/g for Pb^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , and Cd^{2+} , respectively. The AAc-g-PVP copolymer hydrogel material has potential applications for adsorbing heavy metal ions in water.

Keywords: AAc-g-PVP, copolymer, radiation crosslinked.

Classification number: 2.4

2.4. Khảo sát ảnh hưởng của liều xạ đến độ trương nước của copolyme theo thời gian

Độ trương nước bão hòa (TNBH) được xác định bằng phương pháp Tea Bag [7]: cân 1 lượng copolyme đã tinh sạch M_1 cho vào túi vải không thấm nước có khối lượng là M_0 , ngâm trương trong nước 24 giờ. Sau đó để ráo nước hoặc thấm nước bằng giấy thấm cho tới khi không còn thấy nước nhỏ giọt và cân khối lượng (M_2). Thí nghiệm lặp lại 3 lần, lấy kết quả trung bình. Độ TNBH của vật liệu được tính theo công thức:

$$TNBH(\%) = \frac{M_2 - M_0}{M_1} \times 100 \quad (2)$$

2.5. Khảo sát khả năng hấp phụ ion kim loại của copolyme ở các liều chiếu xạ khác nhau

Cân 0,1 g copolyme rồi cho vào bình tam giác 250 ml chứa 100 ml dung dịch ion Cu^{2+} nồng độ 300 mg/l, khuấy với tốc độ 250 vòng/phút, thời gian khuấy 150 phút. Dung dịch sau khi khuấy được lọc và xác định nồng độ Cu^{2+} còn lại trong dung dịch

bằng phương pháp AAS trên máy quang phổ hấp thụ nguyên tử Shimadzu A4-6800 (Nhật Bản). Tiến hành thí nghiệm tương tự với các ion Pb^{2+} , Mn^{2+} , Cd^{2+} .

Hiệu suất hấp phụ được tính theo công thức:

$$H\% = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100 \quad (3)$$

trong đó C_0 là nồng độ ion kim loại ban đầu trong dung dịch (mg/l), C_e là nồng độ ion kim loại còn lại trong dung dịch (mg/l).

Dung lượng hấp phụ được tính theo công thức:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{W} \quad (4)$$

trong đó q_e là lượng ion kim loại bị hấp phụ (mg/g); C_0 là nồng độ ion kim loại ban đầu trong dung dịch (mg/l); C_e là nồng độ ion kim loại còn lại trong dung dịch (mg/l), W là khối lượng chất hấp phụ đã dùng (g); V là thể tích dung dịch (l).

2.6. Khảo sát ảnh hưởng của thời gian và pH đến khả năng hấp phụ các ion kim loại của copolyme

Cân 0,1 g copolyme AAc-g-PVP rồi cho vào bình tam giác 250 ml chứa 100 ml dung dịch ion Cu^{2+} nồng độ 300 mg/l, khuấy ở tốc độ 250 vòng/phút, thí nghiệm với thời gian khuấy khác nhau 30, 60, 90, 120, 150, 180 và 240 phút. Dung dịch sau khi khuấy được lọc và xác định nồng độ Cu^{2+} còn lại trong dung dịch bằng phương pháp AAS. Tiến hành thí nghiệm tương tự với các ion Pb^{2+} , Mn^{2+} , Cd^{2+} .

Cân 0,1 g copolyme khô vào bình tam giác có chứa 100 ml dung dịch Cu^{2+} nồng độ 300 mg/l. Khuấy trên máy khuấy từ với tốc độ 250 vòng/phút, chỉnh pH dung dịch nằm trong khoảng 2-6, tiếp tục khuấy trong 180 phút. Dung dịch sau đó được lọc tách hydrogel copolyme và xác định nồng độ Cu^{2+} còn lại trong dung dịch bằng phương pháp AAS. Tiến hành thí nghiệm tương tự với các ion Pb^{2+} , Mn^{2+} , Cd^{2+} . Các dung dịch HNO_3 0,1 và 0,01 M; $NaOH$ 0,1 và 0,01 M được dùng để hiệu chỉnh pH.

2.7. Nghiên cứu mô hình đẳng nhiệt hấp phụ giữa copolyme với các ion kim loại nặng

Để hiểu rõ sự tương tác giữa vật liệu hấp phụ và chất bị hấp phụ, mô hình đẳng nhiệt Langmuir [8, 9] được sử dụng nhằm làm rõ hơn các thông tin của quá trình hấp phụ giữa copolyme với các ion kim loại Pb^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} và Cd^{2+} .

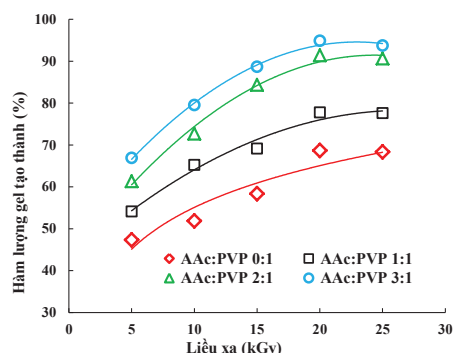
2.8. Xử lý số liệu thực nghiệm

Kết quả đánh giá và xử lý số liệu bằng phần mềm SPSS 16.0. Sử dụng phân tích phương sai một yếu tố với mức tin cậy là 95% ($p < 0,05$).

3. Kết quả và bàn luận

3.1. Ảnh hưởng của liều xạ tới hàm lượng gel tạo thành

Ảnh hưởng của liều hấp thụ bức xạ đến hàm lượng gel tạo thành với các tỷ lệ AAc:PVP khác nhau được trình bày ở hình 1.

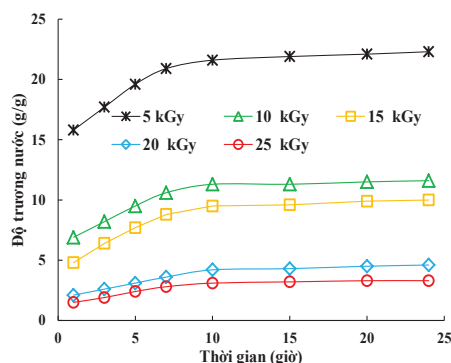


Hình 1. Ảnh hưởng của liều xạ tới hàm lượng gel tạo thành.

Kết quả cho thấy, liều xạ có ảnh hưởng rất lớn đến hàm lượng gel tạo thành. Hàm lượng gel tạo thành tăng theo liều xạ trong khoảng 5-20 kGy và hàm lượng AAc sử dụng. Tuy nhiên, khi ở khoảng liều xạ trên 20 kGy mức độ hình thành gel có xu hướng bão hòa, thậm chí có trường hợp suy giảm. Nguyên nhân có thể được lý giải là khi ở khoảng liều xạ 5-20 kGy quá trình khâu mạch bức xạ diễn ra và hàm lượng gel tạo thành bắt đầu tăng, nhưng ở khoảng liều xạ trên 20 kGy quá trình khâu mạch bức xạ và cắt mạch bức xạ copolymer xảy ra đồng thời với mức độ khác nhau, dẫn đến hàm lượng gel tạo thành bị hạn chế và có thể suy giảm. Cụ thể, trong khoảng liều xạ từ 5-20 kGy hàm lượng gel tạo thành tăng dần, đạt 94,88% tại liều xạ 20 kGy đối với mẫu copolymer có tỷ lệ AAc:PVP là 3:1 (w/w) và khi tăng liều xạ lên 25 kGy hàm lượng gel tạo thành suy giảm, chỉ đạt 93,75%. Điều này cũng phù hợp với nghiên cứu của N.C. Dafader và cs (2012) [10].

3.2. Ảnh hưởng của liều xạ tới độ trương nước của copolymer

Ảnh hưởng của liều xạ đến độ trương nước của vật liệu copolymer tỷ lệ AAc:PVP 3:1 (w/w) theo thời gian được trình bày ở hình 2.

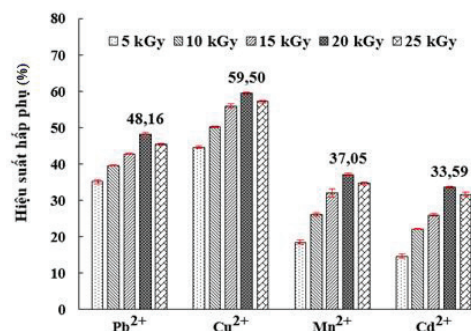


Hình 2. Ảnh hưởng của liều xạ đến độ trương nước của copolymer theo thời gian.

Kết quả hình 2 cho thấy, độ TNBH của vật liệu copolymer giảm khi liều xạ tăng, tăng theo thời gian trương và đạt trạng thái bão hòa sau 15 giờ. Cụ thể, độ TNBH của vật liệu copolymer chiếu xạ 5, 10, 15, 20 và 25 kGy sau 15 giờ lần lượt là 22, 11, 9, 4 và 3 g/g. Điều này cho thấy, khi chiếu xạ ở liều xạ cao mức độ khâu mạch càng lớn và làm hạn chế khả năng trương nước của vật liệu.

3.3. Hiệu suất hấp phụ ion kim loại của copolymer ở các liều xạ khác nhau

Hiệu suất hấp phụ các ion kim loại Pb^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} và Cd^{2+} nồng độ 300 ppm của copolymer chiếu xạ với các liều xạ khác nhau trong 150 phút được trình bày ở hình 3.

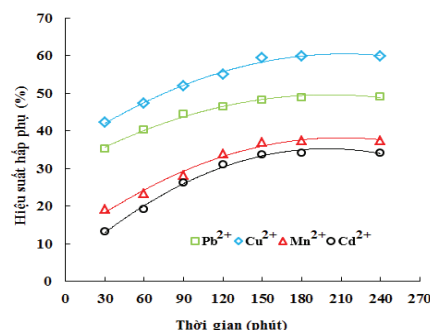


Hình 3. Hiệu suất hấp phụ ion kim loại của copolymer.

Kết quả hình 3 cho thấy, khi liều xạ tăng từ 5 lên 20 kGy thì hiệu suất hấp phụ các ion kim loại của vật liệu copolymer tăng. Kết quả nghiên cứu cũng cho thấy, copolymer chiếu xạ ở liều xạ 20 kGy có hiệu suất hấp phụ cao nhất đối với các ion kim loại Pb^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} và Cd^{2+} lần lượt là 48,16, 59,50, 37,05 và 33,59%. Mặt khác, copolymer chiếu xạ ở liều xạ 25 kGy cho hiệu suất hấp phụ thấp hơn. Nguyên nhân có thể là ở liều xạ cao hơn 20 kGy mật độ khâu mạch cao, độ trương nước giảm làm hạn chế sự hấp phụ các ion kim loại của vật liệu.

3.4. Ảnh hưởng của thời gian tiếp xúc đến khả năng hấp phụ của vật liệu

Ảnh hưởng của thời gian tiếp xúc đến khả năng hấp phụ các ion kim loại Pb^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} và Cd^{2+} nồng độ 300 ppm của vật liệu copolymer tỷ lệ AAc:PVP 3:1 (w/w), liều xạ 20 kGy được trình bày ở hình 4.

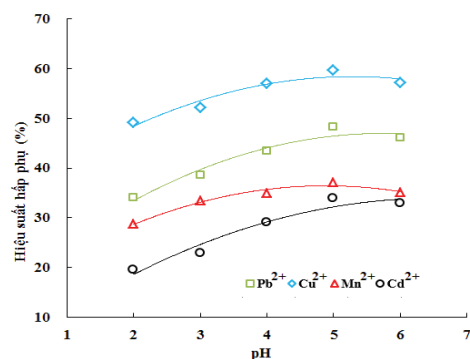


Hình 4. Ảnh hưởng của thời gian tiếp xúc đến khả năng hấp phụ của vật liệu.

Kết quả hình 4 cho thấy, hiệu suất hấp phụ của vật liệu copolymer tăng theo thời gian tiếp xúc và đạt trạng thái bão hòa ở 180 phút, sau khoảng thời gian này hiệu suất hấp phụ của vật liệu có tăng nhưng không đáng kể. Cụ thể, hiệu suất hấp phụ các ion kim loại sau 180 phút của copolymer tương ứng với các ion kim loại Pb^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} và Cd^{2+} lần lượt là 48,96, 59,78, 37,32 và 34,11%.

3.5. Ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ của vật liệu

Ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ của vật liệu copolyme tỷ lệ AAc:PVP 3:1 (w/w), liều xạ 20 kGy, thời gian hấp phụ 180 phút trong khoảng pH 2-6 được trình bày ở hình 5.

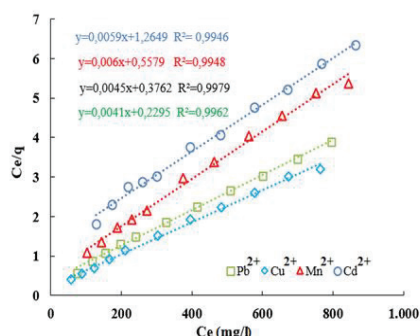


Hình 5. Ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ của vật liệu.

Kết quả hình 5 cho thấy, hiệu suất hấp phụ các ion kim loại của vật liệu tăng khi pH tăng trong khoảng 2-5. Khi tăng pH lên 6 thì hiệu suất hấp phụ của hầu hết copolyme có xu hướng giảm nhẹ. Nguyên nhân có thể là, khi pH thấp thì ion H⁺ trên bề mặt chất hấp phụ gia tăng, điều này gây nên tương tác tĩnh điện mạnh giữa bề mặt chất hấp phụ tích điện dương làm cản trở sự tương tác tĩnh điện giữa các nhóm chức trong phân tử copolyme với các ion kim loại Pb²⁺, Cu²⁺, Cd²⁺ và Mn²⁺. Ngược lại, khi pH ≥ 6 thì có sự cạnh tranh hấp phụ giữa ion OH⁻ diễn ra ở bề mặt chất hấp phụ và trong dung môi, làm giảm khả năng hấp phụ của copolyme. Như vậy, pH ~ 5 là thích hợp cho quá trình hấp phụ các ion kim loại của vật liệu copolyme.

3.6. Mô hình đẳng nhiệt Langmuir

Trên cơ sở các điều kiện: tỷ lệ AAc:PVP, liều xạ, thời gian hấp phụ và pH tối ưu đã xác định được, tiến hành khảo sát quá trình hấp phụ các ion kim loại Pb²⁺, Cu²⁺, Mn²⁺ và Cd²⁺ với nồng độ ban đầu khác nhau lên copolyme. Dạng tuyến tính của phương trình Langmuir đối với các ion kim loại được biểu diễn ở hình 6.



Hình 6. Dạng tuyến tính của phương trình Langmuir đối với các ion kim loại.

Từ các kết quả khảo sát ở phương trình đẳng nhiệt Langmuir, xây dựng được đồ thị quan hệ giữa (C_e/q) và nồng độ đầu C_e (hình 6), đồng thời từ các phương trình tuyến tính, xác định được hấp

phụ cực đại q_{max} của copolyme đối với các ion Pb²⁺, Cu²⁺, Mn²⁺ và Cd²⁺ lần lượt là 222, 244, 167 và 170 mg/g. Với giá trị hệ số tương quan cao (R² > 0,99) cho thấy sự hấp phụ các ion kim loại của vật liệu copolyme phù hợp với mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir.

4. Kết luận

Sử dụng kỹ thuật ghép bức xạ và khâu mạch đồng thời AAc lên phân tử PVP được thực hiện trong khoảng liều xạ 5-25 kGy. Hàm lượng gel tạo thành phụ thuộc vào liều xạ và đạt 94,88% tại liều xạ 20 kGy. Độ trương nước bão hòa của vật liệu copolyme ~ 4 g H₂O/g copolyme. Sự hấp phụ các ion của vật liệu copolyme phù hợp với mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir với hệ số tương quan cao (R² > 0,99). Kết quả nghiên cứu cũng xác định được dung lượng hấp phụ cực đại q_{max} của vật liệu copolyme đối với Pb²⁺, Cu²⁺, Mn²⁺ và Cd²⁺ lần lượt là 222, 244, 167 và 170 mg/g. Chế tạo vật liệu copolyme AAc-g-PVP bằng kỹ thuật chiếu xạ sử dụng để hấp phụ ion kim loại nặng trong nước có tính khả thi ứng dụng cao.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] L.H. Ba (2008), *Basic Environmental Toxicology*, Ho Chi Minh City National University Press, 639pp (in Vietnamese).
- [2] M.A. Barakat (2011), "New trends in removing heavy metals from industrial wastewater", *Arabian Journal of Chemistry*, **4**(4), pp.361-377, DOI: 10.1016/j.arabjc.2010.07.019.
- [3] M.A.Q. Bhuiya, M.S. Rahman, M.S. Rahaman, et al. (2015), "Improvement of swelling behaviour of poly (vinyl pyrrolidone) and acrylic acid blend hydrogel prepared by the application of gamma radiation", *Organic Chemistry Current Research*, **4**(2), pp.1-8, DOI: 10.4172/2161-0401.1000138.
- [4] V.V. Tran, D. Park, Y.C. Lee (2018), "Hydrogel applications for adsorption of contaminants in water and wastewater treatment", *Environmental Science and Pollution Research*, **25**(25), pp.24569-24599, DOI: 10.1007/s11356-018-2605-y.
- [5] S.E.A.E. Aal, S.E.A. Hegazy, A.M. Dessouki (2005), "Radiation synthesis of copolymers for adsorption of dyes from their industrial wastes", *Journal of Applied Polymer Science*, **96**(3), pp.753-763, DOI: 10.1002/app.21514.
- [6] J. Vukovic, S.I.D. Brankovic, J. Filipovic, et al. (2011), "Swelling, mechanical and antimicrobial studies of Ag/P(HEMA/IA)/PVP semi-IPN hydrogel hybrids", *Acta Physica Polonica*, **120**, pp.279-283, DOI: 10.12693/APhysPolA.120.279.
- [7] K.R. Park, Y.C. Nho (2003), "Preparation and characterization by radiation of poly (vinyl alcohol) and poly (N-vinylpyrrolidone) hydrogels containing aloe vera", *Journal of Applied Polymer Science*, **90**(6), pp.1477-1485, DOI: 10.1002/app.12656.
- [8] Y.S. Ho, G. McKay (1998), "A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents", *Process Safety and Environmental Protection*, **76**(4), pp.332-340, DOI: 10.1205/095758298529696.
- [9] V.N. Ban (2007), *Physical Chemistry Internship Textbook*, Hanoi National University Press, 101pp (in Vietnamese).
- [10] N.C. Dafader, T. Akter, M. Haque, et al. (2012), "Effect of acrylic acid on the properties of polyvinylpyrrolidone hydrogel prepared by the application of gamma radiation", *African Journal of Biotechnology*, **11**(66), pp.13049-13057, DOI: 10.5897/AJB-11-2333.