

GHÉP ACRYLONITRIL LÊN CHITIN BẰNG KỸ THUẬT BỨC XẠ ĐỂ HẤP PHỤ KIM LOẠI NẶNG ĐỘC (As(V), Cd²⁺)

Trương Thị Hạnh¹, Nguyễn Quốc Hiến¹, Hà Thúc Huy²

¹Trung tâm Nghiên cứu và Triển khai Công nghệ Bức xạ, VAEC

²Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQGTP.HCM

Đến Tòa soạn ngày: 7/9/2010

1. MỞ ĐẦU

Các nguồn thải công nghiệp đã gây ô nhiễm kim loại nặng, vì vậy nước thải phải được xử lý trước khi xả ra môi trường. Tuy nhiên, với những nước đang phát triển như Việt Nam quy mô công nghiệp chủ yếu ở mức vừa và nhỏ, việc xử lý thải gặp khó khăn do chi phí xử lý cao. Các ion kim loại nặng độc như: As, Pb, Cd, Zn, Hg, Cu, Cr ... là tác nhân ô nhiễm nguy hiểm. Nếu tích lũy với nồng độ cao sẽ gây độc hại đối với con người và động vật, thực vật cũng không phát triển được. Theo Cục bảo vệ môi trường Mỹ ở những vùng công nghiệp, khai thác mỏ các dòng sông đều bị nhiễm bẩn với các chất độc kim loại nặng. Trong các mẫu cá tôm của vịnh Giacacta (Indonesia) lượng chì, thủy ngân, lượng cadimi đều vượt quá mức cho phép [1].

Hiện tại cũng đã có một số phương pháp để xử lý thải kim loại như: sinh học, trao đổi ion, lọc, điện phân... Tuy nhiên, phương pháp hấp phụ được đánh giá là có hiệu quả để xử lý thải lỏng, cả về phương diện vật lý và hóa học. Phương pháp hấp phụ có thể loại hầu hết các chất bản hòa tan vào nước mà các phương pháp khác không loại bỏ được với hàm lượng rất nhỏ. Các chất hấp phụ thường dùng là: than hoạt tính, silicagel, keo nhôm, zeolit sắt oxit. Gần đây, các phụ phẩm nông nghiệp, thủy hải sản cũng được nghiên cứu để xử lý nước vì chúng có ưu điểm là giá thành rẻ, là vật liệu có thể tái tạo được và thành phần chính của chúng chứa các polyme dễ biến tính và có tính chất hấp phụ hoặc trao đổi ion [2, 3].

Trường hợp chitin/chitosan được ứng dụng rộng rãi làm chất hấp phụ cho việc tách kim loại từ nước và nước thải do cấu trúc linh động của chuỗi polyme chitin/chitosan. Hơn nữa, sự có mặt một số lượng lớn nhóm chức hấp phụ -OH, -NH mà trong đó các nguyên tử O và N còn cặp electron chưa sử dụng nên chúng có khả năng tạo phức chelat với các ion kim loại nặng hoặc chuyển tiếp. Đặc trưng hấp phụ của vật liệu chitin/chitosan phụ thuộc rất nhiều vào hình dạng, cấu trúc, pH... Do đó biến tính chitin/chitosan tạo vật liệu hấp phụ kim loại một cách hiệu quả đang là đề tài hấp dẫn nhiều nhà khoa học trên thế giới [4, 5]. Một trong những phương pháp nhằm tăng cường khả năng hấp phụ kim loại của chitin/chitosan là biến tính ghép các monome chức năng lên giá thể chitin/chitosan. Trong công trình này, chúng tôi ghép monome acrylonitril lên chitin có độ deacetyl thấp bằng kỹ thuật bức xạ, sau đó chuyển hóa nhóm cyan (-CN) thành nhóm amidoxim (-C(NH₂)=N-OH), nhờ tác nhân hydroxylamin (NH₂OH). Vật liệu này được sử dụng để hấp phụ kim loại nặng độc như arsen, cadimi.

2. PHẦN THỰC NGHIỆM

2.1. Ghép acrylonitril lên chitin đã chiếu xạ

Chitin (vỏ tôm) dạng vảy với độ deacetyl (DDA)~ 40% được chiếu xạ trước trên nguồn gamma Co-60 trong khoảng liều từ 4 đến 30 kGy. Acrylonitril (AN) với các nồng độ khác nhau từ 10% - 70% (V/V), trong dung môi dimethylformamide (DMF) được sử dụng để ghép lên chitin đã chiếu xạ. Nhằm hạn chế sự tạo homopolyme, muối Mohr's được cho vào hỗn hợp phản ứng. Nhiệt độ thực hiện phản ứng ghép được điều chỉnh ở 70°C, trong khoảng thời gian là 8 giờ. Sau khi phản ứng đã hoàn tất, mẫu được rửa bằng tetrahydrofuran, rồi được sấy ở nhiệt độ 60°C. Xác định mức độ ghép (%) bằng phương pháp trọng lượng.

Phản ứng amidoxim nhằm chuyển hóa nhóm cyan (-CN) của acrylonitril thành nhóm amidoxim (-C(NH₂)=NOH) đạt được bằng tác nhân hydroxylamin trong môi trường NaOH, với tỉ lệ 7 : 3 (V/V) NH₂OH.HCl 0,1 M và NaOH 0,1 M ở nhiệt độ phản ứng 80°C.

2.2. Xác định các đặc trưng của chitin đã biến tính

Các đặc trưng của vật liệu đã ghép AN (chitin-g-AN) cũng như đã chuyển hóa được khảo sát bằng phổ hồng ngoại FTIR và kính hiển vi lực nguyên tử (AFM).

Động học hấp phụ arsen và cadimi của chitin đã chuyển hóa amidoxim (chitin-g-AN-A) được khảo sát bằng phương pháp tĩnh. Một lượng 3 gam chitin-g-AN-A lắc với 200 ml dung dịch muối disodiumhydro arsenat (Na₂HAsO₄) và muối cadimi chloride (CdCl₂) nồng độ từ 10 - 80 mg/l trong 24 giờ. Khả năng hấp phụ arsen và cadimi từ mẫu nước ngầm cũng được đánh giá khi cho mẫu nước chảy qua cột nhồi chitin-g-AN-A. Hàm lượng arsen và cadimi được xác định bằng phổ phát xạ nguyên tử (ICP-AES Model Optimal 5300DV, USA).

Dung lượng hấp phụ arsen được xác định theo phương trình đẳng nhiệt Langmuir và Freundlich [6]:

Phương trình Langmuir:

$$Ce/Ye = 1/Qb + Ce/Q$$

với Ce: Nồng độ của ion kim loại trong dung dịch sau khi hấp phụ (mg/l) ; Ye: Dung lượng kim loại đã được hấp phụ (mg/g); Q: Dung lượng hấp phụ cực đại (mg/g); b: Hằng số Langmuir (l/mg).

Phương trình Freundlich:

$$X/m = KC^{1/n}$$

hoặc

$$\log (X/m) = \log K + 1/n \log C$$

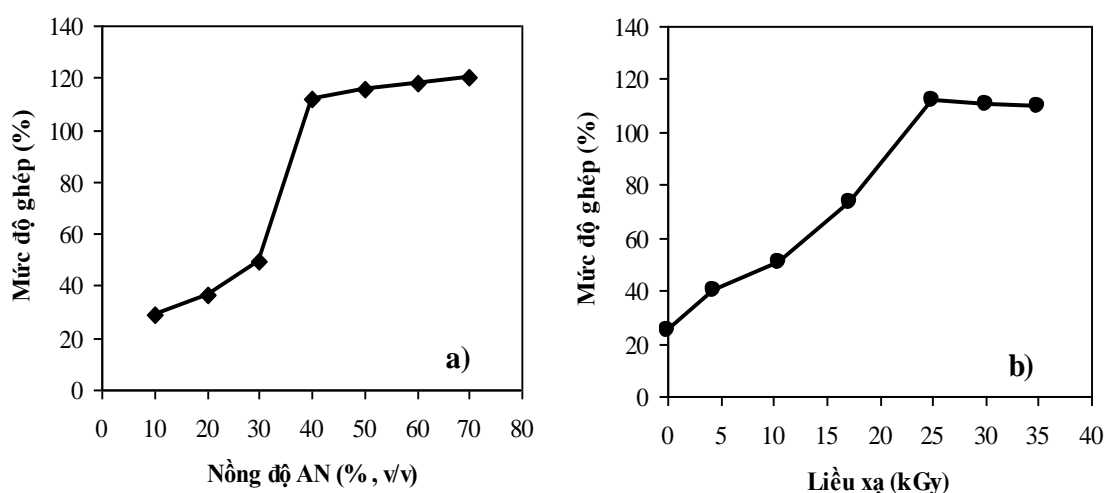
với X: Lượng chất bị hấp phụ (mg); m: khối lượng chất hấp phụ (g); C: Nồng độ của ion kim loại sau khi hấp phụ (mg/l); K, n: Hằng số.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Biến tính chitin

3.1.1. Polyme hóa ghép acrylonitril lên chitin đã chiếu xạ

Ảnh hưởng của nồng độ acrylonitril đến mức độ ghép đã được khảo sát (hình 1a) nhằm lựa chọn một nồng độ tối ưu cho quá trình ghép. Trong nghiên cứu này, nồng độ acrylonitril từ 10 - 70% được sử dụng để ghép lên chitin đã được chiếu xạ tại liều 25,4 kGy. Kết quả cho thấy rằng với nhiệt độ phản ứng 70°C, thời gian ghép là 8 giờ, mức độ ghép đã tăng dần theo nồng độ monome AN và đạt một giá trị tối ưu 114% tại nồng độ 40%. Nếu tiếp tục tăng nồng độ monome cho đến 70% thì mức độ ghép không thay đổi đáng kể (119%). Sự khuếch tán vào sâu bên trong của màng vẩy chitin sẽ thuận lợi hơn với nồng độ monome cao hơn. Tuy nhiên, sự khuếch tán đó cũng “bão hòa” ở một nồng độ nhất định. So sánh với phương pháp ghép hóa học thì ghép bức xạ hiệu quả hơn [7]. Ngoài ra, với phương pháp ghép chiếu xạ trước nồng độ gốc peoxit khơi mào cho phản ứng ghép cũng đóng một vai trò quan trọng. Do vậy, mức độ ghép trong hình 1b đã tăng theo liều xạ khi phản ứng được thực hiện ở điều kiện nồng độ AN là 40% và tại nhiệt độ 70°C. Theo Chapiro, khi chiếu xạ polyme trong điều kiện có oxy, tại các liều xạ cao sẽ có sự xạ ly của peoxit điều đó ảnh hưởng đến nồng độ gốc peoxit trong phản ứng ghép [8]. Đó là lí do vì sao mức độ ghép đã không thay đổi nhiều khi liều xạ lớn hơn 25 kGy trong thí nghiệm này.



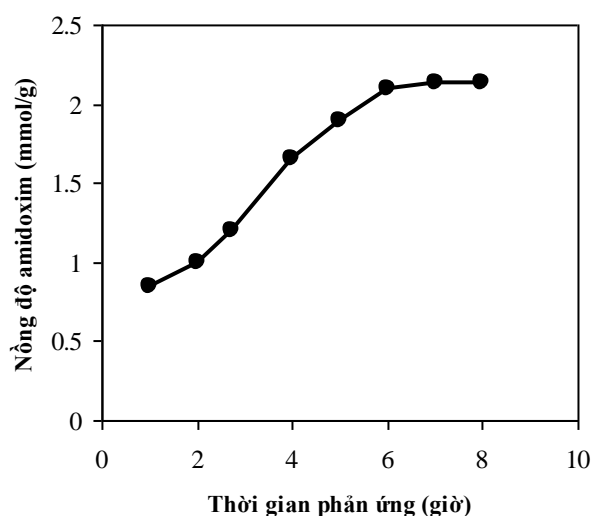
Hình 1.

3.1.2. Amidoxim hóa nhóm cyan trên chitin ghép acrylonitril

Sự chuyển hóa nhóm cyan (-CN) thành amidoxim (-C(NH₂)=N-OH) được thực hiện khi cho mẫu chitin ghép acrylonitril có mức độ ghép 114% phản ứng với NH₂OH.HCl : NaOH (tỉ lệ 7 : 3, v/v). Biến tính hóa học trên mẫu chitin ghép tăng lượng nhóm NH₂ và OH vừa tăng cường khả năng tạo phức chelat giữa chitin với kim loại nặng và chuyển tiếp. Hơn nữa, tăng đặc tính trương của vật liệu nhờ các nhóm chức ưa nước cũng cải tiến được dung lượng hấp phụ. Theo một số tác giả, hấp phụ kim loại của chitin còn tuân theo cơ chế trao đổi ion phụ thuộc vào pH của môi trường cũng như tác nhân chuyển hóa [9].

Trong hình 2 lượng amidoxim thay thế trên chitin đã tăng theo thời gian phản ứng và đạt giá trị tối ưu 2,13 mmol/g sau 6 giờ phản ứng ở nhiệt độ 80°C. Vì vậy, mẫu này được lựa chọn cho các thí nghiệm hấp phụ asen và cadimi. Hàm lượng amidoxim được tính bằng phương pháp chuẩn độ, khi ngâm mẫu chitin biến tính trong dung dịch muối NaCl bão hòa. Sau đó chuẩn độ

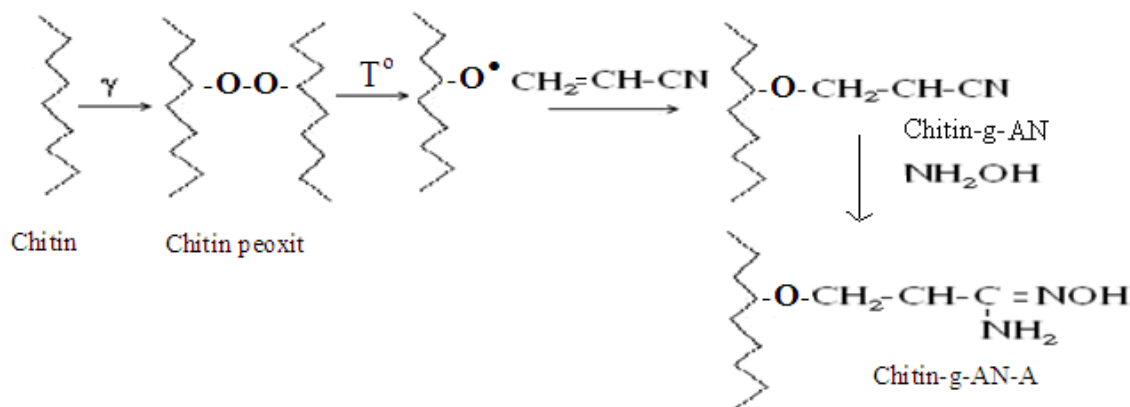
dung dịch bằng NaOH 0,05 N. Sự chuyển hóa amidoxim cũng có thể được tính tương đối dựa trên cường độ đỉnh của nhóm chức $-CN$ trong phổ hồng ngoại [10].

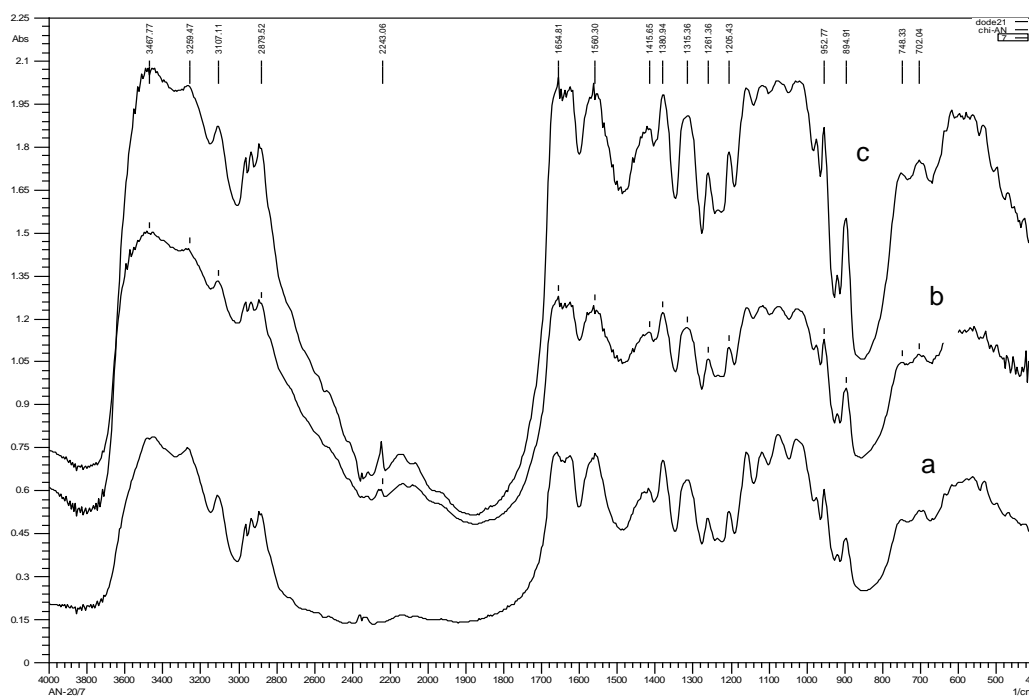


Hình 2. Sự phụ thuộc nồng độ amidoxim trên chitin ghép vào thời gian phản ứng

3.2. Đặc trưng về cấu trúc của chitin đã biến tính

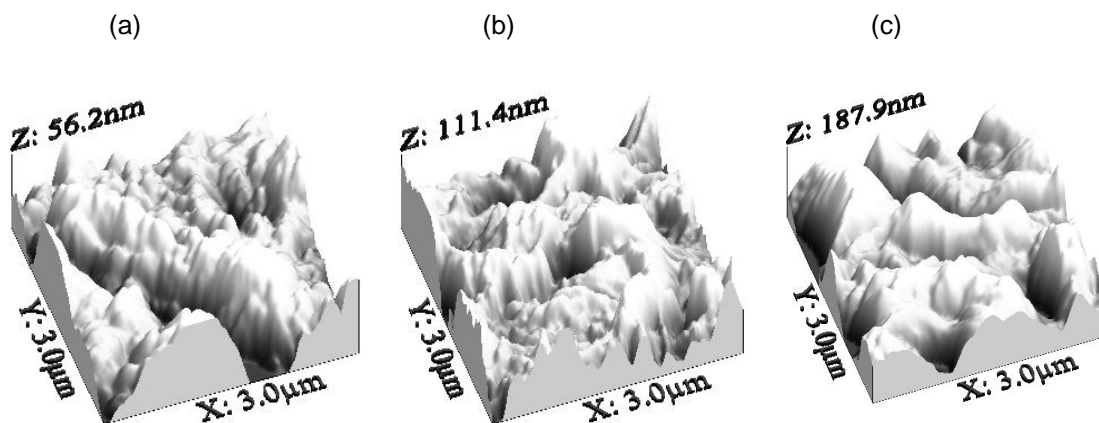
Quá trình chế tạo chitin amidoxim từ chitin ghép acrylonitril bằng phương pháp chiếu xạ trước (pre-irradiation) được thể hiện bằng sơ đồ 1. Sự ghép và chuyển hóa được xác nhận bằng phổ hồng ngoại. Hình 3a cho thấy các đỉnh đặc trưng của phổ chitin ở 3500 , $3200 - 3100$ và $2800 - 2900 \text{ cm}^{-1}$ tương ứng với các nhóm chức $-OH$, NH_2 và $-CH_2-$. Những đỉnh khác tại các bước sóng 1700 , 1600 cm^{-1} đặc trưng cho các nhóm chức $C=O$ và NH . Ngoài ra, sau khi ghép AN một đỉnh mới xuất hiện ở 2200 cm^{-1} là của liên kết ba $C\equiv N$ (hình 3c). Sau khi chuyển hóa đỉnh $C\equiv N$ giảm cường độ và đỉnh OH thì rộng hơn (hình 3b).





Hình 3. (a) Phổ FT-IR của chitin, (b) chitin-g-AN-A (c) chitin-g-AN

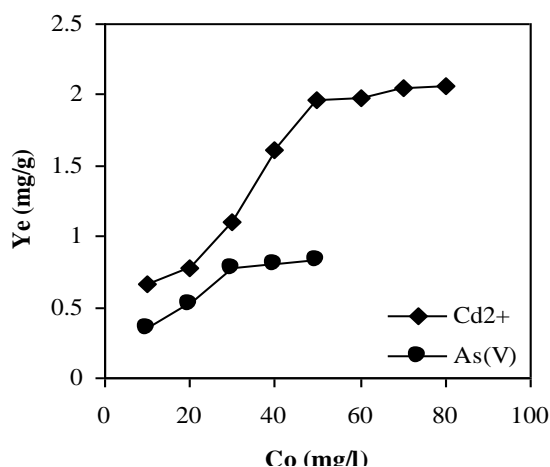
Ảnh AFM-3D của các mẫu đều có cấu trúc bề mặt “lồi lõm”, đồng thời mẫu ghép và chuyển hóa cũng có sự khác biệt so với mẫu chitin (hình 4). Bề mặt của mẫu chitin ghép gồ ghề hơn và có độ dày lớn hơn mẫu chitin. Mẫu đã chuyển hóa có bề mặt bằng phẳng hơn và chiều cao Z gấp 1,7 lần so với chitin ghép.



Hình 4. Ảnh AFM của (a) chitin, (b) chitin-g-AN, (c) chitin-g-AN-A

3.3. Động học hấp phụ kim loại của chitin amidoxim

Sở dĩ chitin/chitosan hấp phụ tốt là nhờ tính ưa nước cao với một số lượng lớn nhóm hydroxyl, nhóm amino của chitosan từ quá trình deacetyl và khả năng tạo phức kim loại nhờ cấu trúc linh động của chuỗi polyme chitin/chitosan [11].



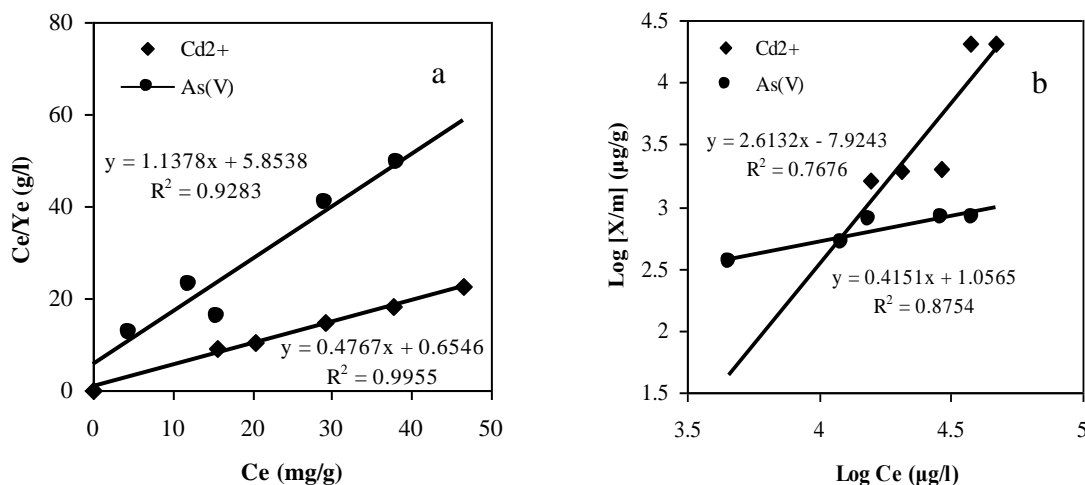
Hình 5. Hấp phụ As (V) và Cd²⁺ của mẫu chitin amidoxim

Một trong những hướng ứng dụng hữu hiệu của chitin/chitosan là biến tính ghép nhằm đưa thêm các nhóm chức mới trên sườn chitin/chitosan để tăng mật độ vùng hấp phụ và trao đổi ion. Trong nghiên cứu này, mẫu chitin và chitin biến tính có nhóm amidoxim $-C(NH_2)=NOH$ được phản ứng với các ion kim loại của muối Na_2HAsO_4 và $CdCl_2$ ở môi trường pH = 7. Kết quả ở bảng 1 đã cho thấy, với cùng nồng độ As(V) và Cd²⁺ là 30 mg/l, cùng một lượng mẫu ban đầu là 3gam và thời gian phản ứng 24 giờ, thì dung lượng hấp phụ của chitin biến tính cao hơn chitin ban đầu. Với các mẫu thử là nước ngầm thì mẫu chitin amidoxim cũng đã hấp phụ hết As và Cd, như vậy ứng dụng vật liệu này cho xử lí nước ngầm là rất khả thi.

Bảng 1. Sự hấp phụ As(V) và Cd²⁺ của các mẫu chitin

Vật liệu	Mẫu thử	Nồng độ của ion kim loại trước hấp phụ (mg/l)		Nồng độ của ion kim loại sau hấp phụ (mg/l)	
		As (V)	Cd ²⁺	As (V)	Cd ²⁺
Chitin	Na ₂ HAsO ₄ CdCl ₂	30	30	28,7	13,2
Chitin amidoxim	Na ₂ HAsO ₄ CdCl ₂	30	30	15,5	9,22
Chitin amidoxim	Nước ngầm	0,002	0,005	Không phát hiện	Không phát hiện

Sự hấp phụ của chitin có mức độ ghép 114% và lượng chuyển hóa amidoxim là 2,13 mmol/g cũng được biểu thị trong hình 5, theo đó dung lượng hấp phụ Ye của Cd²⁺ là cao hơn As(V). Đặc tính hấp phụ asen có tính chọn lọc cao hơn cadimi được minh chứng bởi một số tác giả khác. Rayakumar đã cho nhựa chitosan hấp phụ với ion kim loại ở pH 7, trong số các ion dễ hấp phụ bởi chitosan có Cd²⁺ trong khi As(V) thì hầu như không hấp phụ được [12].



Hình 6. Động học hấp phụ Langmuir a) và Freundlich b)

Động học hấp phụ là cơ sở để hiểu cơ chế hấp phụ của vật liệu. Sự phân bố của phân tử chất bị hấp phụ trong pha dung dịch trên pha rắn, một khi đạt tới trạng thái cân bằng, có thể được làm sáng tỏ dựa trên động học hấp phụ [13]. Trong công trình này, động học hấp phụ Langmuir và Freundlich lần lượt được thể hiện trong hình 6. Mọi liên hệ giữa tỉ số nồng độ ion kim loại sau hấp phụ và dung lượng hấp phụ Ce/Ye (g/l) với nồng độ Ce (mg/l) được mô tả bởi phương trình Langmuir (Hình 6a), hệ số tương quan cả hai ion đều lớn hơn 0,92. Dung lượng hấp phụ cực đại được xác định từ hai phương trình là 0,88 và 2,09 mg/g tương ứng cho As (V) và Cd²⁺. Trong khi ở hình 6b biểu thị cân bằng Freundlich giữa log Ce và log (X/m) có hệ số tương quan tuyến tính R² thấp. Vậy động học hấp phụ kim loại của chitin thích hợp với phương trình Langmuir hơn là Freundlich. Kết quả này cũng phù hợp với kết quả của Kamari khi nghiên cứu động học hấp phụ của Pb²⁺ và Cu²⁺ trên chitosan [14].

4. KẾT LUẬN

Biến tính ghép monome acrylonitril lên chitin có độ deacetyl thấp đã được thực hiện bằng phương pháp chiếu xạ trước, peoxit hóa chitin. Quá trình chuyển hóa nhóm cyan (-CN) thành nhóm amidoxim -C(NH₂)=NOH nhằm tăng khả năng hấp phụ trên chitin cũng đã được thực hiện bằng tác nhân hydroxyl amin. Đặc trưng về cấu trúc và hình thái bề mặt của các mẫu chitin được xác nhận bằng phổ IR và ảnh AFM.

Qua kết quả xác định dung lượng hấp phụ As(V) và Cd²⁺ lần lượt là 0,88 và 2,09 mg/g, cũng như khả năng hấp phụ As và Cd trong mẫu nước ngầm, đã cho thấy vật liệu chitin amidoxim rất triển vọng để làm sạch các mẫu nước nhiễm As và Cd. Khảo sát động học hấp phụ As và Cd đã thể hiện hấp phụ kim loại của chitin thích hợp với phương trình Langmuir.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Văn Thái – Môi trường và con người, NXB Giáo dục, 1999.

2. D. W. O'Connell, C. Birkinshaw, T.F. O'Dwyer – J. Appl. Polym. Sci. **99** (2006) 2888-2897.
3. X. Yun, L. Dong, Z. Li-ping – Desalination **259** (2010) 187-191.
4. C. Gre'gorio – Prog. Polym. Sci. **30** (2005) 38-70.
5. M. Jalal Zohuriaan Mehr – Iranian Polym. J. **14** (2005) 235-265.
6. Mai Hữu Khiêm – Hóa keo, NXB ĐHQGTP.HCM, 2009.
7. S. Aly, B. D. Jeon, Y. H. Park – J. Appl. Polym. Sci. **65** (1997) 1939-1946.
8. Chapiro, Radiation Chemistry of Polymeric Systems **II**, Wiley, New York, 1962.
9. F. C. Wu, R. L. Tseng, R. S. Juang – Ind. Eng. Chem. Res. **38** (1999) 270-275.
10. P. A. Kavakli, C. Uzun, O. Guven – React. Funct. Polym. **61** (2004) 245-254.
11. K. Inoeu, Y. Baba, K. Yoshizuka – Bull. Chem. Soc. Jpn **66** (1993) 2915-2921.
12. R. Jayakumar, M. Prabakaran, R.L. Reis, J.F. Mano – Carbohydr. Polym. **62** (2005) 142-158
13. W. S. Wan Ngah, S. Fatinathan – J. Environ. Manag. **91** (2010) 958-969.
14. A. Kamari, W.S. Ngah – Colloids and Surfaces B: Biointerfaces **73** (2009) 257-266.

SUMMARY

GRAFTING ACRYLONITRIL ONTO CHITIN BY PRE-IRRADIATION METHOD FOR ADSORPTION OF TOXIC HEAVY METAL IONS (As(V), Cd²⁺)

Chitin with low deacetylation degree was obtained by partial deacetylation of chitin. Grafting for incorporation as well as modification of functional groups onto chitin prepared hybrid adsorbents aiming enhancement for adsorption of metal ions was carried out by irradiation technology. In this research, acrylonitril was used to graft onto chitin by pre-irradiation method. The maximal value of grafting degree was found to be 114% at acrylonitril concentration of 40% and the absorbed dose of 25 kGy. The conversion of the cyano group to amidoxime group with reactive agent of hydroxylamine in NaOH at 80°C may attain up 2.13 mmol/g for 6 hours.

The As (V) and Cd²⁺ adsorption equilibrium onto AN-g-chitin-A fits with the Langmuir isotherm better than the Freundlich one. The adsorption capacities were determined to be 0.88 and 2.09 mg/g for As and Cd respectively. From removing Arsenic and Cadmium in groundwater sample, the chitin-g-AN-A has proved to be a promising material for cleanup of contaminated water by toxic metal ions.

Liên hệ với tác giả:

Trương Thị Hạnh,

Email: truongthihanh05@yahoo.com