

Khả năng hấp phụ crom(III) bằng vật liệu compozit polyanilin-lignin

Nguyễn Ngọc Thanh¹, Bùi Thị Phương Thảo¹, Nguyễn Văn Hùng², Đường Khánh Linh²,
Đương Thị Huyền Hải², Nguyễn Thị Nga³, Trần Thị Thanh Vân⁴, Vũ Quốc Trung^{2*}

¹Khoa Công nghệ Hóa học, Trường Đại học Công nghiệp Hà Nội

²Khoa Hóa học, Trường Đại học Sư phạm Hà Nội

³Trường Cao đẳng Y tế Hà Nội

⁴Viện Kỹ thuật nhiệt đới, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

Đến Tòa soạn 9-6-2016; Chấp nhận đăng 21-10-2016

Abstract

Polyaniline-lignin composite were prepared by polymerization of aniline in the presence of lignin using $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ as oxidant. Properties of the obtained polyaniline-lignin composite were studied by FT-IR spectra, thermal gravimetric analysis (TGA) and scanning electron microscopy (SEM). Results on absorption of Cr(III) by polyaniline-lignin composite showed the optimal absorption conditions of Cr(III) were pH of solution 5,0 and contact time of one hour. Absorption of Cr(III) followed the Langmuir model as evidenced by a good coefficient of correlation value ($R^2 = 0.9986$). The maximum adsorption capacity, q_{max} from the Langmuir model was found to be 71.43 mg/g for Cr(III) and are higher than the separate polyaniline or lignin.

Keywords. Polyaniline, lignin, grafted copolymer, chromium absorption.

1. MỞ ĐẦU

Nền công nghiệp ngày càng phát triển thì nguy cơ ô nhiễm môi trường ngày càng cao, đặc biệt là vấn đề ô nhiễm kim loại nặng. Sự ô nhiễm kim loại nặng đã và đang trở thành một vấn đề cấp bách cần được giải quyết bởi tính chất độc hại của nó đối với các sinh vật sống nói chung và con người nói riêng [1, 5].

Ở Việt Nam đã có nghiên cứu ứng dụng lignin hoặc polyanilin làm vật liệu hấp phụ để xử lý môi trường [3, 4]. Tuy nhiên, việc chế tạo vật liệu hấp phụ compozit từ các polyme dẫn điện và lignin ứng dụng để xử lý ion kim loại nặng còn ít được quan tâm nghiên cứu [5]. Trên thế giới, đã có một số công trình nghiên cứu về khả năng hấp phụ ion Cr(III) và các ion kim loại bởi các vật liệu chứa lignin và polyanilin [6-10].

Bài báo này trình bày về kết quả tổng hợp, xác định các đặc trưng cấu trúc compozit polyanilin-lignin và khảo sát khả năng hấp phụ ion Cr(III) của các mẫu compozit tổng hợp được.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Hóa chất, thiết bị

Anilin ($d = 1,022$ g/ml); amoni persulfat; H_2SO_4

98 %; HNO_3 đặc; NaOH rắn; HCl 36 %; isopropanol; axeton; $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ nguyên chất; dung dịch đen Công ty giấy Bãi Bằng.

Hình thái bề mặt của các mẫu được nghiên cứu bằng việc chụp ảnh SEM chụp trên máy FE-SEM Hitachi S-4800 (Nhật Bản) tại Viện Khoa học Vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam. Cấu trúc hoá học của compozit được đánh giá bằng phổ hồng ngoại biến đổi Fourier FTIR (Prestige-21, Shimadzu tại Khoa Hóa học, Trường Đại học Sư phạm Hà Nội). Phép phân tích nhiệt được tiến hành phân tích trên máy Shimadzu TGA-50H, tại Khoa Hóa học, Trường Đại học Sư phạm Hà Nội, với tốc độ 5 °C/phút. Hàm lượng Cr(III) được xác định bằng phương pháp quang phổ hấp thụ nguyên tử, đo trên máy quang phổ Shimadzu 6300 (Nhật Bản) tại Khoa Hóa học, Trường Đại học Sư phạm Hà Nội.

2.2. Tổng hợp vật liệu compozit polyanilin-lignin

Lignin sau khi được tách từ dịch đen của Công ty giấy Bãi Bằng được tinh chế bằng quy trình sử dụng H_2SO_4 [11]. Compozit polyanilin-lignin được tổng hợp theo phương pháp trùng hợp tại chỗ có sử dụng chất khơi mào là $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ theo quy trình được trình bày ở [12]. Kết quả đã tổng hợp được 06 mẫu compozit với thành phần được trình bày trên

bảng 1.

Bảng 1: Thành phần của các mẫu composit tổng hợp được

Mẫu	Lignin (g)	Anilin (ml)	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ (g)	Isopropanol (ml)
A ₀	0	10	25,05	40
A ₁	20	4	10,02	40
A ₂	20	6	15,03	40
A ₃	20	8	20,04	40
A ₄	20	10	25,05	40
A ₅	20	12	30,06	40
A ₆	20	0	0	0

2.3. Nghiên cứu hấp phụ

Cân 0,01 gam vật liệu hấp phụ cho vào 100 ml dung dịch crom(III) 0,5 ppm, khuấy hỗn hợp bằng máy khuấy cơ ở nhiệt độ phòng, pH thay đổi từ 1 đến 7,5, thời gian khuấy từ 5 đến 150 phút, sau đó li tâm và lọc. Dung dịch sau khi lọc được đem phân tích nồng độ kim loại còn lại bằng máy hấp thụ nguyên tử AAS.

- Dung lượng hấp phụ được tính theo công thức

$$q = \frac{(C_0 - C)V}{a}$$

trong đó q là dung lượng hấp phụ ở thời điểm cân bằng (mg/g); C₀ là nồng độ ban đầu chất phân tích (mg/l hay ppm); C là nồng độ chất phân tích khi đạt cân bằng hấp phụ (mg/l hay ppm); a là lượng chất hấp phụ (g); V là thể tích dung dịch hấp phụ (l);

- Hiệu suất quá trình hấp phụ tính theo công thức

$$H = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100$$

trong đó H là hiệu suất quá trình hấp phụ (%); C₀ là nồng độ ban đầu chất phân tích (mg/l hay ppm); C là nồng độ chất phân tích khi đạt cân bằng hấp phụ (mg/l hay ppm).

- Mô hình đẳng nhiệt Langmuir được áp dụng

$$\text{theo phương trình } \frac{C_f}{q_e} = \frac{1}{q_{\max}} C_f + \frac{1}{b \cdot q_{\max}}$$

Đây là phương trình đường thẳng biểu thị sự phụ thuộc tuyến tính của C_f/q_e vào C_f. Đồ thị của phương trình có dạng y = ax + c với q_{max} = 1/a; b = 1/c.q_{max}, từ phương trình này ta có thể xác định được thông số q_{max}; q_e và R_L được tính theo công thức:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_f)V}{a}; R_L = \frac{1}{1 + bC_0}$$

trong đó q_e là dung lượng hấp phụ tại thời điểm cân bằng (mg/g); C_f là nồng độ cân bằng của chất bị hấp phụ còn lại trong dung dịch (mg/l); q_{max} là dung lượng hấp phụ cực đại (mg/g); C₀ là nồng độ của chất bị hấp phụ ban đầu (mg/l); b là hằng số năng lượng hấp phụ theo mô hình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir (mg⁻¹); V là

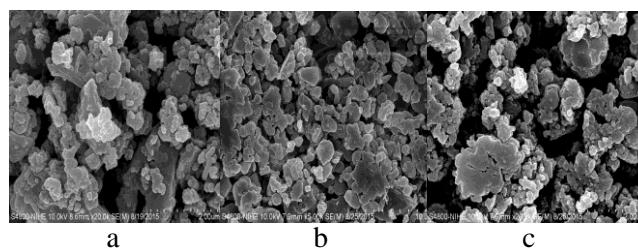
thể tích dung dịch crom trong mỗi thí nghiệm; a là khối lượng chất hấp phụ; R_L là hệ số tách không thứ nguyên.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Đặc trưng vật liệu composit polyanilin-lignin

3.1.1. Kết quả chụp ảnh SEM

Hình thái cấu trúc vật liệu composit được xác định bởi phương pháp chụp ảnh SEM. Ảnh SEM của các mẫu A₀, A₃ và A₆ được đưa ra ở hình 1.



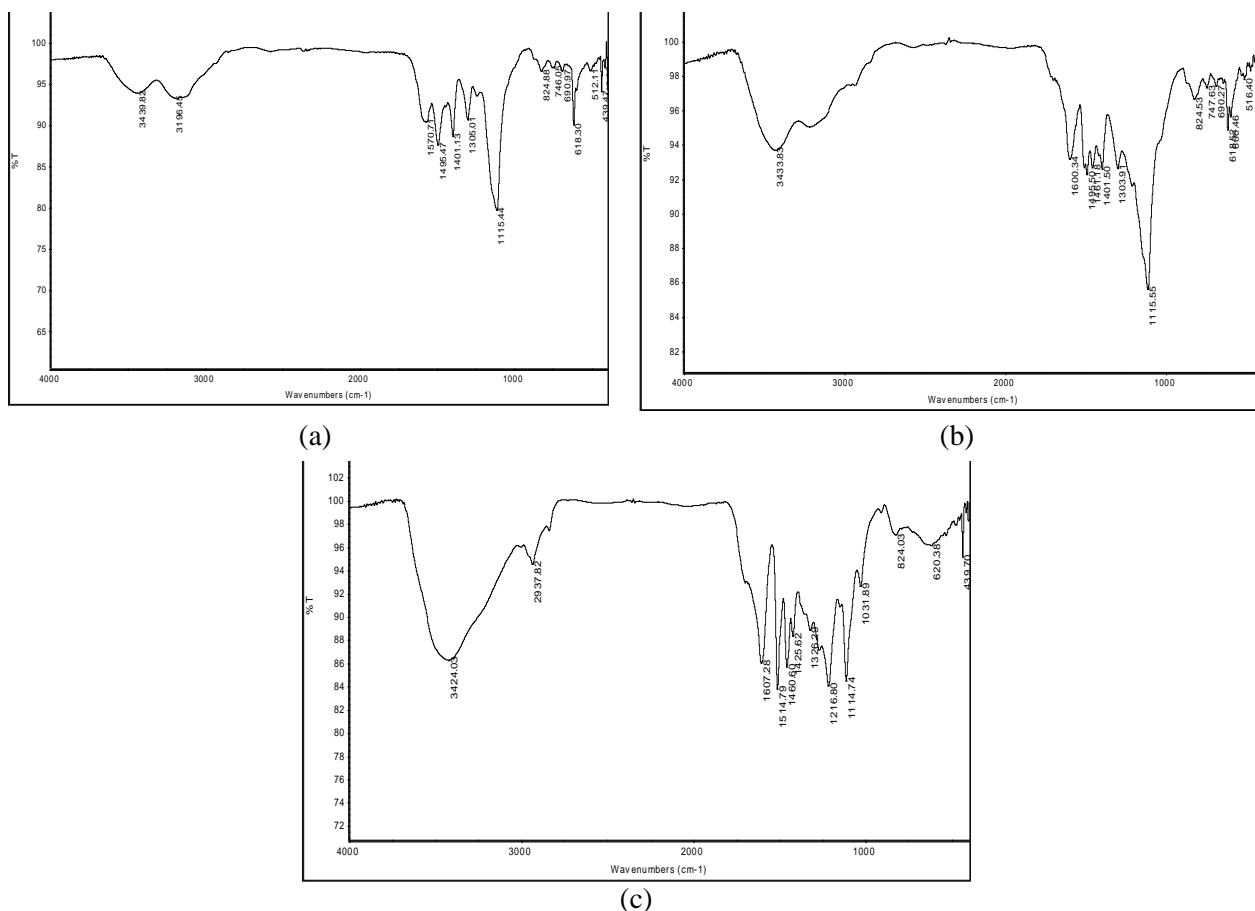
Hình 1: Ảnh SEM của A₀ (a), A₃ (b) và A₆ (c)

Kết quả phân tích ảnh SEM cho thấy, các mẫu A₀÷A₅ tồn tại ở dạng hạt, mẫu A₆ tồn tại ở dạng khối do các hạt kết dính lại với nhau.

3.1.2. Phân tích phổ hấp thụ hồng ngoại

Phổ hồng ngoại của các mẫu A₀, A₃ và A₆ được trình bày trên hình 2. Phổ của mẫu A₃ (hình 2b) cho thấy composit polyanilin-lignin tổng hợp được có các vân phổ đặc trưng cho cả polyanilin lẫn lignin. Tuy nhiên, dao động hóa trị nhóm cacbonyl trong lignin ở 1750 cm⁻¹ (vai phổ) không thấy xuất hiện hoặc xuất hiện với cường độ rất yếu trên phổ IR của các composit polyanilin-lignin tổng hợp được, điều này có thể được giải thích là do có sự tạo liên kết hidro của nhóm -NH của polyanilin với nhóm >C=O của lignin làm cho hấp thụ nhóm C=O suy yếu. Kết quả quy kết các vân hấp thụ hồng ngoại

chính trên phổ IR được đưa ra ở bảng 2.



Hình 2: Phổ IR của các mẫu A_0 (a), A_3 (b) và A_6 (c)

Bảng 2: Số liệu phổ IR của các mẫu composit (ν , cm^{-1})

Mẫu	$\nu_{\text{N-H, V}_{\text{OH}}}$	$\nu_{\text{C-H(thom)}}$	$\nu_{\text{C=C thom, V}_{\text{C=N}}}$	$\nu_{\text{C-O}}$	$\nu_{\text{C=O}}$
A_0	3440	3196	1571	1115	-
A_1	3420	3205	1602	1116	-
A_2	3424	3209	1599	1115	-
A_3	3433	3210	1600	1115	-
A_4	3431	3212	1585	1147	-
A_5	3432	3202	1581	1148	-
A_6	3424	3201	1607	1114	1750

3.1.3. Phân tích độ bền nhiệt của các polyme

Giản đồ phân tích nhiệt khối lượng TGA của các mẫu composit được trình bày trên hình 3.

Quan sát giản đồ phân tích nhiệt khối lượng TGA của các mẫu composit cho thấy các mẫu đều có độ bền nhiệt tương đối cao, độ bền nhiệt của lignin (mẫu A_6) kém hơn với so các composit polyanilin-lignin. Sự giảm khối lượng trong khoảng nhiệt độ từ 20-100 °C là do sự mất nước có mặt trong mẫu. Sự giảm khối lượng trong khoảng nhiệt độ 100-260 °C là do sự phân hủy của các oligome.

Trên 260 °C hai mẫu A_0 và A_3 có tốc độ phân hủy khá nhanh. Tại 600 °C thì hai mẫu polyme A_3 và A_6 gần như phân hủy hoàn toàn, mẫu A_0 vẫn chưa bị phân hủy hết, còn lại 29 %.

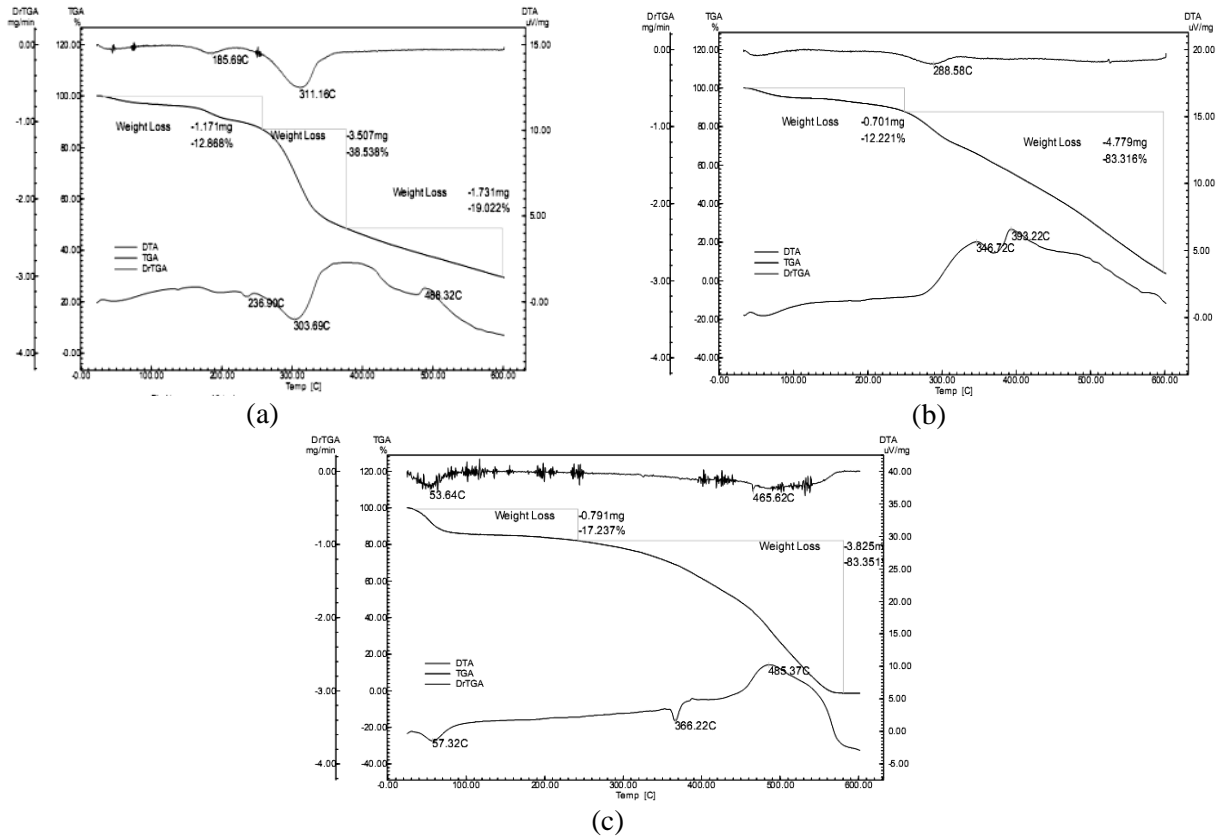
3.2. Tính chất hấp phụ Cr(III) của vật liệu composit polyanilin-lignin

3.2.1. Ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ Cr(III) của vật liệu

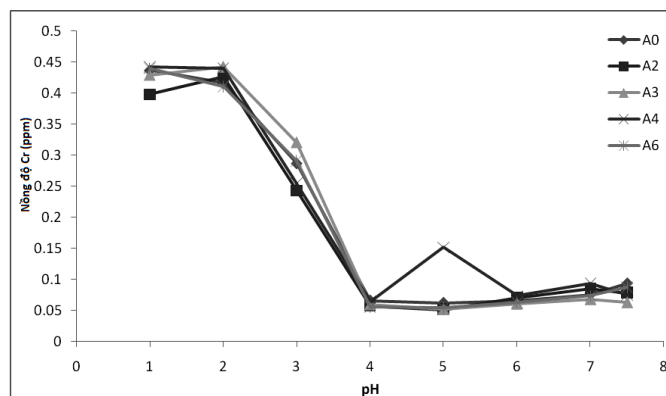
Kết quả xác định nồng độ còn lại của crom sau

khi được xử lý bởi vật liệu sau 20 phút khuấy trộn dung dịch chứa crom(III) với các mẫu composit được trình bày trên hình 4. Kết quả cho thấy ở khoảng pH = 1÷2 lượng crom mà vật liệu hấp phụ được không đáng kể, ở khoảng pH = 2÷4 lượng

crom tồn tại trong dung dịch giảm nhanh, tại giá trị pH = 5 khả năng hấp phụ crom(III) của các mẫu vật liệu là tốt nhất. Nguyên nhân có thể là do ở pH thấp (dư H⁺) hoặc pH cao (dư OH⁻) thì crom bị đẩy ra do nó có ái lực yếu hơn so với ion H⁺ hay OH⁻.



Hình 3: Giản đồ phân tích nhiệt của mẫu A₀ (a), A₃ (b) và A₆ (c)



Hình 4: Khảo sát sự ảnh hưởng của pH tới khả năng hấp phụ crom(III)

3.2.2. Ảnh hưởng của thời gian hấp phụ đến khả năng hấp phụ Cr(III) của vật liệu

Để đánh giá thời gian đạt cân bằng hấp phụ tối ưu (ở pH = 5), đã lựa chọn mẫu A₀, A₃ và A₆ để nghiên cứu. Kết quả được đưa ra ở hình 5. Kết quả cho thấy nồng độ crom giảm khá nhanh trong thời gian đầu đến phút thứ 60. Từ sau phút thứ 60 trở đi,

nồng độ crom tăng lên không đáng kể. Như vậy, chúng ta có thể coi thời gian hấp phụ tối ưu của vật liệu là 60 phút.

3.2.3. Khảo sát cân bằng hấp phụ bằng mô hình đẳng nhiệt Langmuir

Kết quả tính q_{max}, K và thông số Langmuir R_L

đối với mỗi vật liệu được thể hiện tại bảng 3 và 4.

Bảng 3: Các thông số trong mô hình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir

Vật liệu	A ₀	A ₃	A ₆
Dung lượng hấp phụ cực đại q _{max} (mg/g)	62,5	71,43	66,67
Hằng số Langmuir K	8,00	13,99	7,499

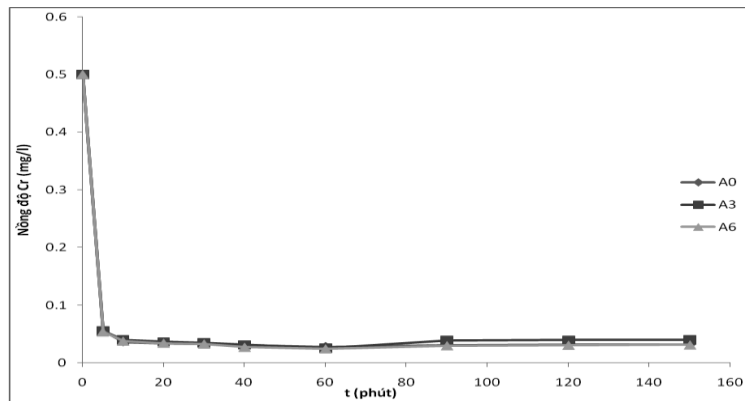
Kết quả xác định nồng độ còn lại của crom sau khi được xử lý bởi vật liệu trong 60 phút khuấy, ở pH = 5 được đưa ra hình 6.

Kết quả trình bày ở hình 6 cho thấy, dung lượng hấp phụ cực đại của composit polyanilin-lignin có

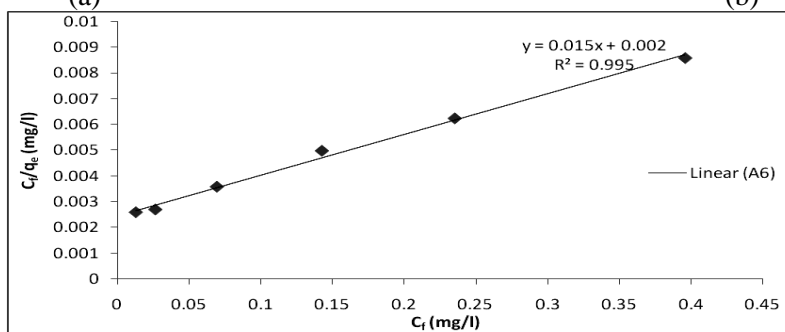
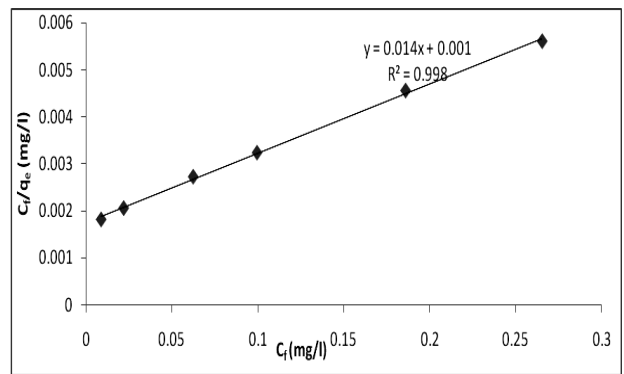
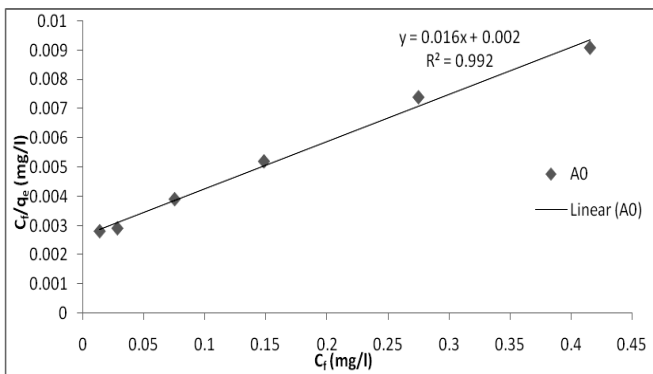
q_{max} = 71,43 mg/g đều cao hơn so với polyanilin (A₀) và lignin (A₆). Giá trị của R_L tìm được ở bảng 6 cho thấy sự hấp phụ Cr(III) trên các vật liệu nghiên cứu đều thuận lợi vì 0 < R_L < 1 [13].

Bảng 4: Giá trị R_L ở các nồng độ và các mẫu vật liệu khác nhau

C ₀	R _L		
	A ₀	A ₃	A ₆
0,5	0,200	0,125	0,2105
1	0,111	0,067	0,1177
2	0,059	0,0345	0,0625
3	0,04	0,0232	0,0426
4	0,03	0,0187	0,0322
5	0,0244	0,0141	0,0260



Hình 5: Khảo sát sự ảnh hưởng của thời gian tới khả năng hấp phụ của Cr(III)



Hình 6: Đẳng nhiệt hấp phụ của A₀ (a), A₃ (b) và A₆ (c)

4. KẾT LUẬN

Xuất phát từ lignin tách ra từ dịch đen của Công ty giấy Bãi Bằng, đã tổng hợp và nghiên cứu hình thái cấu trúc của 4 mẫu vật liệu compozit polyanilin-lignin bằng phương pháp trùng hợp tại chỗ.

Đã khảo sát ảnh hưởng của giá trị pH và thời gian khuấy đến khả năng hấp phụ và tìm được giá trị pH hấp phụ tối ưu tại pH = 5; thời gian đạt cân bằng hấp phụ là t = 60 phút đối với sự hấp phụ Cr³⁺ trên các mẫu vật liệu đã tổng hợp được.

Khảo sát cân bằng hấp phụ theo mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir cho thấy dung lượng hấp phụ cực đại của các mẫu: q_{max} = 62,5 mg/g (A₀); q_{max} = 71,43 mg/g (A₃); q_{max} = 66,67 mg/g (A₆) và 0 < R_L < 1 chứng tỏ rằng các mẫu vật liệu tổng hợp được rất thuận lợi cho việc hấp phụ crom tại điều kiện được áp dụng trong thí nghiệm này.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Trịnh Thị Thanh. *Độc học, môi trường và sức khỏe con người*, Nxb. Đại học Quốc gia Hà Nội (2003).
2. Lê Văn Cát. *Cơ sở hóa học và kỹ thuật xử lý nước*, Nxb. Thanh niên, Hà Nội (1999).
3. Huỳnh Trung Hải, Nguyễn Hoàng Long, Võ Thị Lệ Hà, Lê Anh Tuấn. *Nghiên cứu ứng dụng các hợp chất lignin để xử lý kim loại nặng trong nước và nước thải*, Báo cáo, Viện KH&CNMT-ĐHBKHN (2010).
4. Dương Quang Huân. *Nghiên cứu chế tạo polyanilin dẫn điện, định hướng ứng dụng trong xử lý môi trường*, Luận án tiến sĩ (2012).
5. Bùi Minh Quý. *Nghiên cứu tổng hợp compozit PANi và các phụ phẩm nông nghiệp để xử lý các kim loại*

nặng Pb(II), Cr(VI) và Cd(II), Luận án tiến sĩ, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam (2015).

6. Yun Wu, Shuzhen Zhang, Xueyan Guo, Honglin Huang. *Adsorption of chromium(III) on lignin*, *Bioresource Technology*, **99(16)**, 7709-7715 (2008).
7. Xueyan Guo, Shuzhen Zhang, Xiao-quan Shan. *Adsorption of metal ions on lignin*, *Journal of Hazardous*, **151(1)**, 134-142 (2008).
8. Wilson S. Peternele, Ana A. Winkler-Hechenleitner, Edgardo A. Gómez Pineda. *Adsorption of Cd(II) and Pb(II) onto functionalized formic lignin from sugar cane bagasse*, *Bioresource Technology*, **68(1)**, 95-100 (1999).
9. Potsangbam Albino Kumar, Saswati Chakraborty, Manabendra Ray. *Removal and recovery of chromium from wastewater using short chain polyaniline synthesized on jute fiber*, *Chemical Engineering Journal*, **141(1-3)**, 130-140 (2008).
10. Zhi-Wei He, Qiu-Feng Lü, and Jia-Yin Zhang. *Facile Preparation of Hierarchical Polyaniline-Lignin Composite with a Reactive Silver-Ion Adsorbability*, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **4(1)**, 369-374 (2012).
11. Trần Anh Tuấn. *Nghiên cứu quy trình thu hồi lignin trong nước thải dịch đen của công nghiệp sản xuất giấy*, Tạp chí Khoa học Công nghệ Hàng hải, **24**, 72-75 (2010).
12. Vu Quoc Trung. *Preparation and study on the properties of the films formed from polianiline/DBSA solution*, *Vietnam Journal of Chemistry*, **49(2ABC)**, 775-780 (2011).
13. Dada A. O., Olalekan A. P., Olatunya A. M., Dada O. M. *Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin-Radushkevich, Isotherms studies of equilibrium sorption of Zn²⁺ onto phosphoric acid modified rice husk*, *IOSR Journal of Applied Chemistry*, **3(1)**, 38-45 (2012).

Liên hệ: **Vũ Quốc Trung**

Khoa Hóa học, Trường Đại học Sư phạm Hà Nội
Số 136, Xuân Thủy, Cầu Giấy, Hà Nội
E-mail: trungvq@hnue.edu.vn.