

## CHẾ TẠO VẬT LIỆU HẤP PHỤ ARSEN TỪ CHITIN BẰNG KỸ THUẬT POLYME HÓA GHEP BUC XẠ

Đến Tòa soạn 17-11-2009

TRƯỜNG THỊ HẠNH<sup>1</sup>, NGUYỄN QUỐC HIẾN<sup>1</sup>, HÀ THỨC HUY<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Trung tâm Nghiên cứu và Triển khai Công nghệ Bức xạ, VAEC

<sup>2</sup>Trường Đại học khoa học Tự nhiên, ĐHQG Tp. Hồ Chí Minh

### ABSTRACT

*Chitin with deactivation degree about 30-40% was irradiated up to dose of 28 kGy. Grafting 2,3-epoxypropyl methacrylate (EPMA) onto peroxidized chitin (EPMA-g-chitin) has been carried out at 80°C. The grafting was confirmed by Fourier transform infrared spectroscopy (IR) and scanning electron microscopy (SEM). The grafting degree was found to be dependent on the pre-irradiation dose and leveled off above 20 kGy. EPMA-g-chitin was treated with phosphoric acid (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) to open epoxy rings. Arsenic adsorption from solutions of Arsenate (Na<sub>2</sub>HAsO<sub>4</sub>) and groundwater samples onto phosphonated EPMA-g-chitin has been investigated.*

### I - MỞ ĐẦU

Biến tính vật liệu bằng kỹ thuật ghép bức xạ đã tạo được nhiều sản phẩm có giá trị thực tiễn cao. Đây là một phương pháp thuận lợi nhằm gắn kết các monome chức năng lên các giá thể polyme bằng những liên kết hóa học giữa phân tử ghép và vật liệu gốc. Chính nhờ sự tạo thành các phân tử copolyme hóa ghép đã cải tiến các đặc tính của polyme ban đầu như: tăng độ bền cơ lý, độ bền nhiệt, dung lượng hấp phụ.... Quá trình polyme hóa ghép bức xạ có nhiều ưu điểm hơn so với kỹ thuật hóa học thông thường.

Hiện tại đã có nhiều công trình biến tính vật liệu bằng kỹ thuật ghép bức xạ cho nhiều mục đích khác nhau, chế tạo màng điện phân ứng dụng trong pin nhiên liệu, chế tạo màng chữa bỏng, vật liệu hấp thụ nước.... Một số công trình nghiên cứu biến tính polyme cho mục đích hấp phụ kim loại nặng, độc cũng như hấp phụ màu cũng đã được công bố [1 - 3]. Riêng đối với các polyme tự nhiên như chitin/chitosan đặc tính hấp phụ màu và kim loại là do khả năng tạo

phức chelat của phân tử polyme này với các ion chất màu và kim loại. Khả năng hấp phụ liên quan đến hàm lượng nhóm -NH<sub>2</sub> trên phân tử. Tuy nhiên, với độ deacetyl cao chitosan có thể tan trong môi trường pH thấp. Vì vậy, biến tính chitin/chitosan cho mục đích hấp phụ thích ứng với điều kiện môi trường là đề tài hấp dẫn của nhiều nhà khoa học và có ý nghĩa thực tiễn rất lớn. Các kim loại nặng, độc như arsen (As), chì (Pb), thủy ngân (Hg), cadmi (Cd)... trong các nguồn nước ngầm hoặc nước thải công nghiệp đã gây ô nhiễm nặng. Ở nước ta nhiều vùng nước ngầm đã bị nhiễm arsen (thạch tín) gây ảnh hưởng đến sức khỏe con người. Có một số phương pháp được sử dụng để xử lý Arsen như oxi hóa, lọc, kết tủa... Tuy nhiên, hấp phụ Arsen từ chitin có độ deacetyl thấp đã được biến tính ghép là một phương pháp hoàn toàn mới chưa có một công trình khoa học nào công bố.

Trong công trình này, chúng tôi ghép monome 2,3-epoxypropyl metacrylat (EPMA) lên giá thể chitin có độ deaxetyl ~30 - 40% đã được chiếu xạ. Sau đó, sử dụng tác nhân H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>

để mở vòng epoxi tạo nhóm chức hấp phụ nhằm tăng dung lượng hấp phụ của các ion kim loại trên giá thể chitin.

## II - THỰC NGHIỆM

### 1. Ghép EPMA lên chitin đã chiếu xạ

Sử dụng EPMA nồng độ 5% (V/V) trong metanol ghép lên chitin DD~30 - 40% đã chiếu xạ trên nguồn gamma  $^{60}\text{Co}$ , suất liều 1,4 kGy/h, trong khoảng liều 4, 12, 16, 20, 28 kGy, nhiệt độ của phản ứng ghép là 80°C. Hàm lượng ghép được tính theo phương pháp trọng lượng, dựa trên sự gia tăng khối lượng của mẫu sau khi ghép so với khối lượng ban đầu. Mẫu được tách homopolyme bằng tetrahydrofuran, rồi được photpho hóa để mở vòng epoxy bằng dung dịch axit photphoric với nồng độ 50% (V/V) ở nhiệt độ 70°C. Hàm lượng nhóm photphoric ( $-\text{PO}_3\text{H}$ ) thay thế trên EPMA được xác định bằng phương pháp chuẩn độ.

### 2. Đặc trưng của vật liệu đã biến tính

Xác định sự hiện diện của các nhóm chức trên sườn chitin bằng phổ hồng ngoại, sự thay đổi hình thái bề mặt qua ảnh SEM.

Động học hấp phụ arsen bởi chitin đã biến tính (EPMA-g-chitin-P) được khảo sát khi cho các mẫu phản ứng với dung dịch muối disodium hydro arsenat ( $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) với nồng độ arsen ban đầu (Co) từ 1-5 mg/l. Khả năng hấp phụ arsen từ những mẫu nước ngầm cũng được đánh giá khi cho các mẫu nước chảy qua cột lọc có nhồi EPMA-g-chitin-P. Hàm lượng arsen được xác định bằng phổ phát xạ nguyên tử (ICP-AES Model Optima 5300 DV, USA).

Dung lượng hấp phụ arsen trên chitin đã xử lý được xác định theo phương trình đẳng nhiệt Langmuir [4]:

$$C_e/Y_e = 1/Q_b + C_e/Q$$

Với  $C_e$ : Nồng độ của ion kim loại trong dung dịch sau khi hấp phụ (mg/l),

$Y_e$ : Nồng độ ion kim loại đã được hấp phụ (mg/g),

$Q$ : Dung lượng hấp phụ bão hòa (mg/g),

$b$ : Hằng số Langmuir (l/mg).

## III - KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

### 1. Biến tính ghép EPMA lên chitin chiếu xạ trước

Mẫu chitin có độ deacetyl ~30 - 40% được chiếu xạ trong sự có mặt của không khí, sẽ tạo chitin peoxit. Nếu monome được khuếch tán vào trong chất nền polyme có gốc peoxit khơi mào thì phản ứng ghép sẽ xảy ra. Với phương pháp này hàm lượng homopolyme tạo thành sẽ hạn chế hơn so với chiếu xạ trực tiếp. Tuy nhiên muối Mohr's cũng được sử dụng trong suốt quá trình ghép.

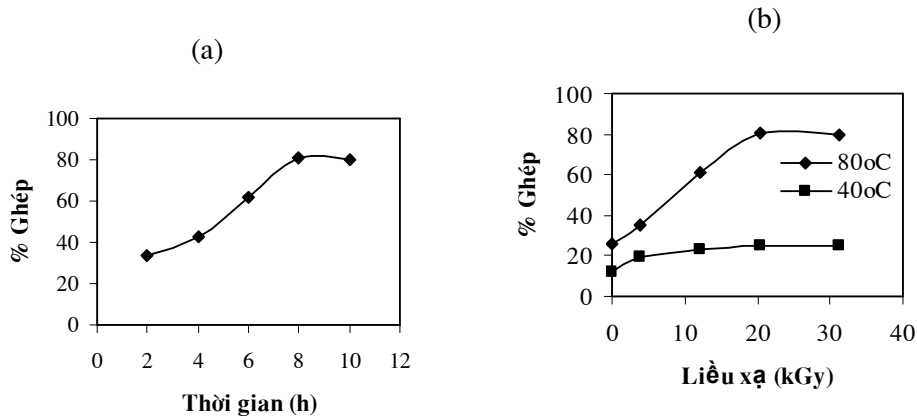
Hình 1(a) biểu thị sự phụ thuộc của mức độ ghép monome EPMA (5%) lên chitin đã chiếu xạ tại liều 20,5 kGy vào thời gian phản ứng. Kết quả cho thấy mức độ ghép tăng dần khi kéo dài thời gian phản ứng và đạt giá trị bão hòa tại 8 giờ, sau thời điểm này nếu kéo dài thời gian phản ứng thì mức độ ghép vẫn không gia tăng. Điều này liên quan đến độ trương giới hạn của chitin trong metanol ở 80°C và đã ảnh hưởng đến sự khuếch tán của EPMA lên giá thể chitin. Đó cũng là lý do vì sao ở nhiệt độ thấp mức độ ghép bị giới hạn. Hơn nữa, đối với phương pháp ghép chiếu xạ trước, nhiệt độ là một trong những điều kiện có liên quan đến quá trình tạo gốc peoxit. Trong hình 1(b), ở nhiệt độ 80°C mức độ ghép có giá trị cao hơn hẳn ở nhiệt độ 40°C và tăng một cách đáng kể theo liều xạ. Tuy nhiên, với liều xạ cao, sẽ có sự xạ ly đáng kể của peoxit và làm giảm toàn bộ tốc độ peoxit hóa khi chiếu xạ [5]. Ngoài ra, đối với chitin còn do ảnh hưởng của quá trình cắt mạch bức xạ. Trong nghiên cứu này, mẫu có mức độ ghép 81% tại liều xạ 20,5 kGy là mẫu tối ưu được lựa chọn cho các quá trình thực nghiệm tiếp theo.

### 2. Sự chuyển đổi nhóm epoxi trên chuỗi ghép EPMA-g-chitin

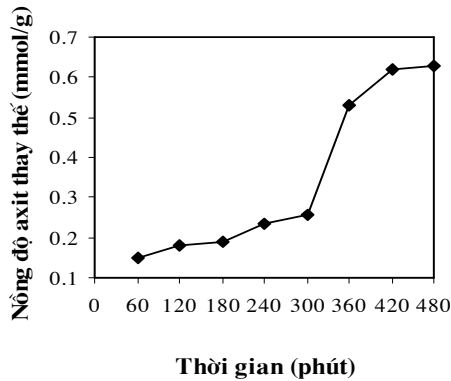
Hình 2 trình bày sự phụ thuộc giữa lượng axit  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (50% V/V) đã thay thế trên chitin biến tính ghép vào thời gian phản ứng ở nhiệt độ 70°C. Hàm lượng  $\text{H}_3\text{PO}_4$  đã thay thế trên vòng epoxi của EPMA trên chitin biến tính đã tăng khi kéo dài thời gian phản ứng từ 60 phút đến 480 phút và đạt giá trị bão hòa là 0,62 mmol/g tại thời điểm 420 phút. Các kết quả dựa trên sự

phân tích định lượng từ phép chuẩn độ trung hòa protôn của NaOH, khi ngâm mẫu trong dung dịch muối bão hòa. Trong vật liệu đã photpho hóa, ngoài khả năng tạo các “ligan” với ion kim loại, sự chuyển đổi nhóm epoxi thành các nhóm

-OH và -PO<sub>3</sub>H đã cải tiến đặc tính “hydrophobicity” của chitin, nhờ vậy mà tăng cường khả năng khuếch tán các monome vào giá thể chitin.



Hình 1: Mối liên hệ giữa mức độ ghép với thời gian phản ứng (a) và sự phụ thuộc mức độ ghép vào liều xạ (b)



Hình 2: Ảnh hưởng của thời gian photpho hóa đến hàm lượng axit thay thế

### 3. Đặc trưng của chitin biến tính qua phép đo phổ FTIR và ảnh SEM

Sự thay đổi cấu trúc từ quá trình ghép copolyme của EPMA lên chitin và phản ứng photpho hóa tiếp theo trên chitin ghép được thể hiện qua kết quả đo phổ FTIR. Hình 3 biểu thị

phổ FTIR của các mẫu: 1-chitin, 2-chitin ghép EPMA (chi-g-EPMA), 3-chitin photpho hóa (chi-g-EPMA-P). Mẫu chitin ban đầu có các đỉnh hấp thụ ở các bước sóng 3265 cm<sup>-1</sup>, 3477 cm<sup>-1</sup>, 1568cm<sup>-1</sup>, 1674 cm<sup>-1</sup>, đặc trưng tương ứng cho các nhóm chức -NH<sub>2</sub>, -OH, liên kết đôi C=C và nhóm chức C=O. Các đỉnh hấp thụ mới chứng tỏ sự ghép thành công ở 1151 cm<sup>-1</sup> và 751 cm<sup>-1</sup> đặc trưng cho các dao động của vòng epoxi. Phổ đồ 3 sau khi photpho hóa không có đỉnh thể hiện sự tồn tại của nhóm epoxi và đỉnh 3463 cm<sup>-1</sup> của nhóm -OH thì rất rộng.

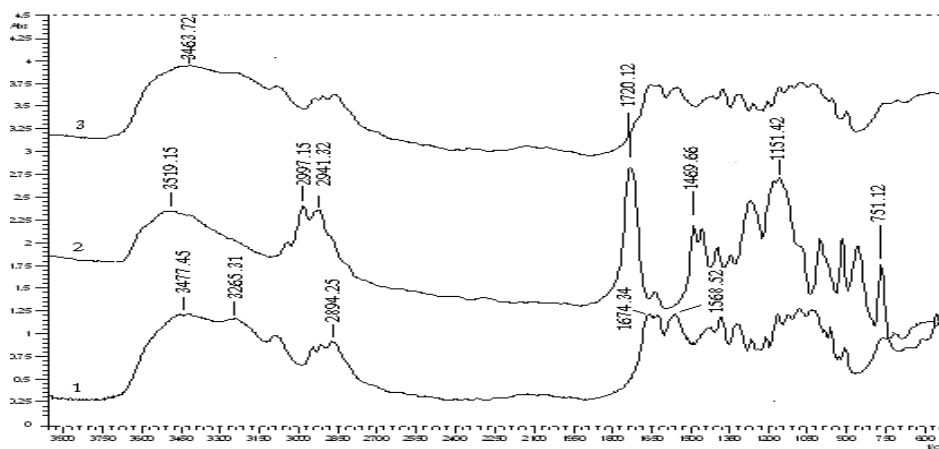
Ảnh SEM được sử dụng để kiểm tra hình thái bề mặt của mẫu chitin và chitin ghép. Ảnh SEM cho thấy bề mặt chitin trước khi ghép trơn, phẳng. Trong khi mẫu chitin sau khi ghép EPMA có sự thay đổi, toàn bộ bề mặt trông gồ ghề khác hẳn bề mặt chitin.

### 4. Khảo sát khả năng hấp phụ arsen của các mẫu chitin

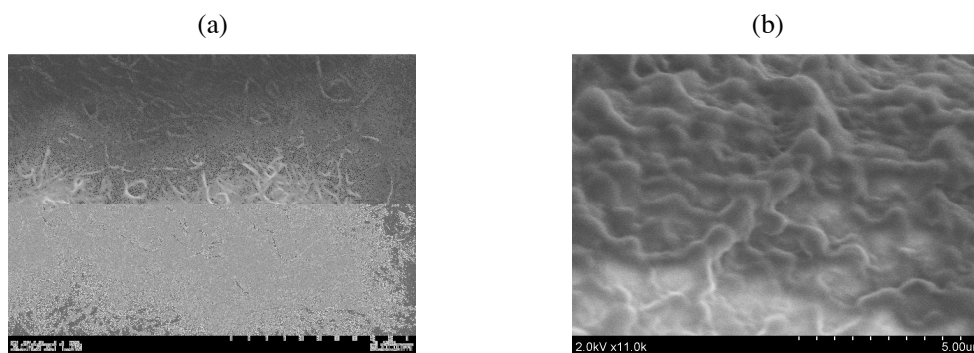
Động học hấp phụ arsen được đánh giá với mẫu EPMA-g-chitin-P. Dung lượng hấp phụ được xác định theo nồng độ Arsen ban đầu (Co)

từ 1-5 mg/l. Trong hình 5(a) dung lượng hấp phụ của các mẫu đã tăng theo nồng độ của arsen và đạt giá trị bão hòa  $Y_e$  tại giá trị 0,12 mg/g. Trong thí nghiệm này, dung lượng hấp phụ của arsen phụ thuộc vào sự khuếch tán của arsen vào màng chitin và khả năng “chelating” của arsen với những vùng hoạt hóa. Đối với chitin biến tính (EPMA-g-chitin-P), sau khi phot pho hóa ngoài nhóm  $-NH_2$  trên mạch chitin còn có thêm

các nhóm  $-PO_3H$  và  $-OH$  vừa tăng khả năng trương của màng vừa tăng ái lực đối với arsen. Đây cũng là sự giải thích vì sao EPMA-g-chitin-P có khả năng hấp phụ arsen cao hơn chitin (bảng 1). Hình 5(b) thể hiện sự phụ thuộc giữa tỉ số  $C_e/Y_e$  với nồng độ arsen sau hấp phụ  $C_e$  là tuyến tính. Kết quả này xác nhận sự thích hợp của công thức Langmuir trong hấp phụ đơn lớp của chitin.

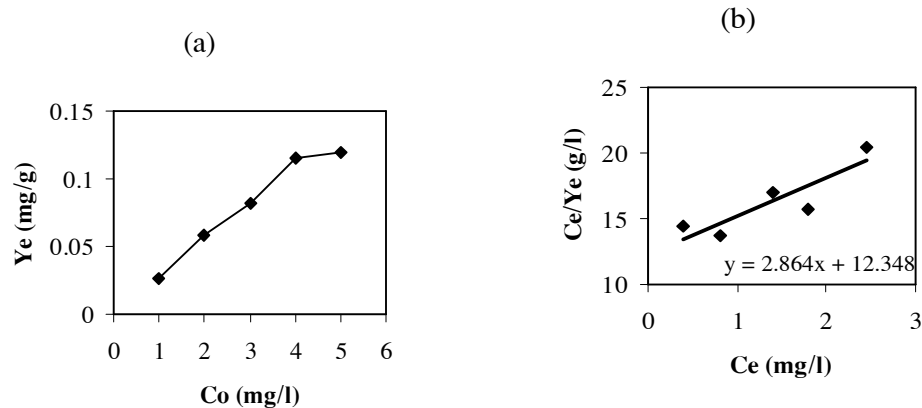


Hình 3: Phổ IR của Chitin (1), EPMA-g-chitin (2), EPMA-g-chitin-P(3)



Hình 4: Ảnh SEM của mẫu chitin (a) và chitin biến tính ghép (b)

Sự hấp phụ arsen trong các mẫu nước ngầm cũng được khảo sát trong bảng 1. Mặc dù hàm lượng arsen của các mẫu nước thử nghiệm chưa vượt quá mức cho phép của TCVN ( $50 \times 10^{-3}$  mg/l), nhưng sự hiện hữu của arsen trong nước sinh hoạt lâu ngày cũng là mối nguy hiểm cho sức khỏe con người. Với dung lượng hấp phụ  $Q = 0,35$  mg/g, giá trị này là khá cao so với vật liệu hấp phụ As từ tài liệu khác [6]. Như đã thực nghiệm, vật liệu cũng đã hấp phụ toàn bộ hàm lượng As trong các mẫu nước giếng khoan I và II.



Hình 5: Sự hấp phụ As của mẫu EPMA-g-chitin-P (a) và phương trình hấp phụ Langmuir (b)

Bảng 1: Sự hấp phụ arsen của vật liệu biến tính và chưa biến tính

Vật liệu	Dung dịch thử	Hàm lượng As trước hấp phụ, mg/l	Hàm lượng As sau hấp phụ, mg/l
1. Chitin	Na <sub>2</sub> HAsO <sub>4</sub>	0,92	0,73
2. Chi-g-EPMA-P	Na <sub>2</sub> HAsO <sub>4</sub>	0,92	0,39
3. Chi-g-EPMA-P	Nước giếng khoan I	0,004	Không phát hiện
4. Chi-g-EPMA-P	Nước giếng khoan II	0,01	Không phát hiện

#### IV - KẾT LUẬN

Quá trình ghép EPMA lên chitin có độ deacetyl thấp (30 - 40%) đã thực hiện thành công bằng phương pháp chiếu xạ. EPMA-g-chitin được mở vòng epoxi khá thuận lợi với tác nhân axit photphoric để tăng cường các nhóm chức hấp phụ. Vật liệu đã biến tính có dung lượng hấp phụ Arsen khá cao ( $Q = 0,35$  mg/g), rất triển vọng cho ứng dụng làm chất hấp phụ để xử lý As trong nước ngầm.

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. T. M. Dong et al. Polym. J., 34 (6), 418 - 425 (2002).
2. N. Seko et al. Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B, 236, 21 - 29 (2005).
3. Trương Thị Hạnh, Nguyễn Quốc Hiến, Hà Thúc Huy. Tạp chí Hóa học, T. 47 (2), 203 - 206 (2009).
4. F. C. Wu et al. J. Hazard. Mater., B77, 63-75 (2000).
5. A. Chapiro. Rad. Chem. Polym. Systems, Vol. II, P. 610 - 633, Wiley, NewYork (1962).
6. W. Shao et al. Hydrometallurgy, 91, 138 - 143 (2008).

Liên hệ: **Nguyễn Thị Hạnh**

Trung tâm Nghiên cứu và Triển khai Công nghệ Bức xạ, VAEC  
202A, Linh Xuân, Thủ Đức, Tp. Hồ Chí Minh

**CHẾ TẠO VẬT LIỆU HẤP PHỤ ARSEN TỪ CHITIN BẰNG KỸ THUẬT POLYME HÓA  
GHÉP BÚC XẠ**

**PREPARATION OF ADSORBENT MATERIAL FOR ARSENIC FROM CHITIN BY  
RADIATION-INDUCED GRAFT POLYMERIZATION**

TRƯỜNG THỊ HẠNH<sup>1</sup>, NGUYỄN QUỐC HIẾN<sup>1</sup>, HÀ THỨC HUY<sup>2</sup>