Tạp chí Hóa học, T. 47 (2), Tr. 203 - 206, 2009

BIẾN TÍNH GHÉP AXIT ACRYLIC LÊN CHITIN BẰNG PHƯƠNG PHÁP CHIẾU XẠ ĐỂ HẤP PHỤ ION Zn^{2+} VÀ Cu^{2+}

Đến Tòa soạn 7-10-2008

TRƯƠNG THỊ HẠNH[1], NGUYỄN QUỐC HIẾN[1], HÀ THÚC HUY[2]

[1]*Trung tâm Nghiên cứu và Triển khai Công nghệ bức xạ, Viện Năng lượng Nguyên tử Việt nam*

[2] *Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG TPHCM*

ABSTRACT

Partially deacetylated chitin (PD/chitin) was modified by irradiation grafting with acrylic acid (AAc) for various concentrations of 5, 10, 15, 20% at dose up to16 kGy and dose rate of 1.6 kGy/h. The dependence of the grafting rate (Vg) onto monomer concentration (M) was determined to be $Vg = k[M]^{1.09}$. *Equilibrium isotherms for the adsorption of heavy metal ions* (Zn^{2+}, Cu^{2+}) *onto grafted PD/chitin have been also investigated.*

I — MỞ ĐẦU

Cho đến nay biến tính vật liệu polyme bằng kỹ thuật bức xạ đã tạo được nhiều sản phẩm có giá trị thực tiễn cao. Đặc biệt, các polyme sinh học tự nhiên như alginat, chitin/chitosan, tinh bột, xenlulo□đang được nghiên cứu và ứng dụng trong nhiều lĩnh vực như nông nghiệp, y tế, mỹ phẩm, dược phẩm□và gần đây là trong lĩnh vực xử lý môi trường [1 - 4]. So với các polyme tổng hợp, polyme tự nhiên có nhiều ưu điểm như không độc, có khả năng phân hủy sinh học và là nguồn nguyên liệu phong phú, nhất là với các nước Châu Á-Thái Bình Dương. Khi nhu cầu sử dụng các polyme này ngày càng lớn thì công nghệ bức xạ cũng được áp dụng nhằm nâng cao vai trò ứng dụng của chúng.

Vấn đề sử dụng các polyme tự nhiên cho mục đích hấp phụ được đặc biệt quan tâm bởi các nhà khoa học của các nước trong khu vực, do nguồn nguyên liệu của các polyme này rất phong phú. Kim và cộng sự đã sử dụng chitin có độ deaxetyl từ 11 - 67% cho việc tách các chất màu thuốc nhuộm và crom trong nước thải nhà máy dệt nhuộm [2]. Đặc tính hấp phụ màu và kim loại là do khả năng tạo phức chelat của các phân tử chitin/chitosan với các ion chất màu và kim loại. Điều này phụ thuộc rất nhiều vào hàm lượng các nhóm amin trong phân tử, cũng có nghĩa là độ deaxetyl có ảnh hưởng đến quá trình hấp phụ. Tuy nhiên, độ deaxetyl cao liên quan đến độ tan của chitin/chitosan, vì thế không thể sử dụng chitosan có độ deaxetyl cao cho mục đích hấp phụ. Trong công trình này, chúng tôi sử dụng chitin có độ deaxetyl thấp, biến tính ghép bức xạ với dung dịch axit acrylic (AAc) cho mục đích hấp phụ ion kim loại.

II — THỰC NGHIỆM

1. Biến tính ghép dung dịch AAc lên chitin có độ deaxetyl thấp

Ngâm mẫu chitin có độ deaxetyl ~ 40% (PD/chitin) vào dung dịch AAc với các nồng độ từ 5 - 20%, chứa muối Mohr 1% trong thời gian 2 ngày, ở nhiệt độ phòng. Muối Mohr được thêm vào để ngăn ngừa quá trình tạo homopolyme. Mẫu chitin đã trương được chiếu xạ ở các liều 4, 8, 12, 16 kGy trên nguồn gamma Co-60, suất liều 1,6 kGy/g. Mẫu chitin đã ghép AAc (PD/chitin-g-AAc) được rửa bằng axeton để loại monome và homopolyme rồi sấy

ở nhiệt độ 60°C. Hàm lượng ghép được xác định theo phương pháp trọng lượng và tính theo công thức:

Hàm lượng ghép, % = 100(Wg-Wo)/Wo

Trong đó: Wg và Wo là trọng lượng mẫu đã ghép và trọng lượng mẫu ban đầu tương ứng.

2. Hấp phụ các ion kim loại nặng của chitin ghép

Cân 0,5 gam mẫu PD/chitin-g-AAc cho vào 100 ml các dung dịch muối chứa ion kim loại Zn^{2+} hoặc là Cu^{2+} với các nồng độ ban đầu (Co) khác nhau từ 0,01 đến 0,1 mol/L. Hỗn hợp được lắc trong 2 giờ, sau đó để yên khoảng 48 giờ. Nồng độ ion kim loại được xác định bằng phổ hấp thụ nguyên tử (Shimadzu Model AA-6300). Dung lượng hấp phụ được tính theo phương trình đẳng nhiệt Langmuir [5]:

$$Ye = Q \times b \times Ce/(1+b \times Ce)$$

Với Ce là nồng độ của ion trong dung dịch sau khi hấp phụ (mol/L).

Ye là nồng độ ion đã được hấp phụ (mol/g).

Q là dung lượng hấp phụ bão hòa (mol/g).

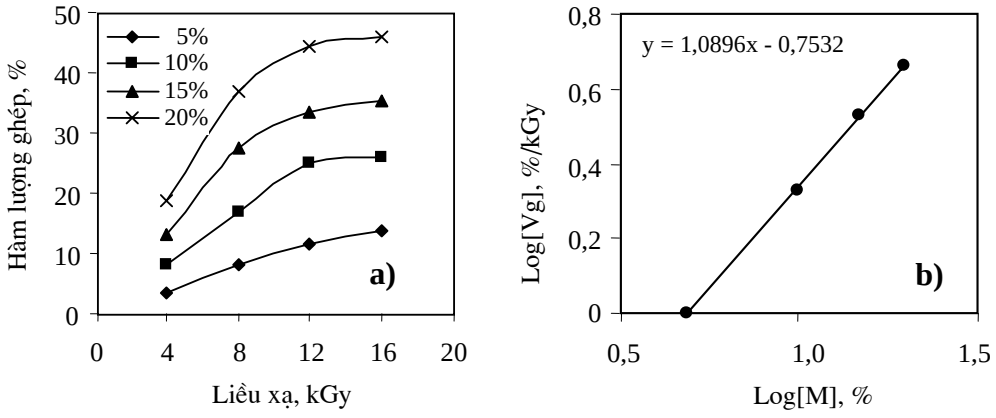
B là hằng số Langmuir (L/mol).

III - KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

1. Ảnh hưởng của nồng độ monome đến hàm lượng ghép

Mối liên hệ giữa hàm lượng ghép và liều xạ với các nồng độ AAc khác nhau được biểu thị trong hình 1a. Kết quả cho thấy, mức độ ghép đã tăng theo liều xạ ở tất cả các nồng độ monome trong vùng từ 5 đến 20% và đạt giá trị bão hòa ở liều xạ 12 kGy. Điều này liên quan đến sự khuếch tán của momome vào trong giá thể polyme. Tuy nhiên, nếu sử dụng nồng độ monome cao hơn nữa thì mức độ ghép cũng chỉ đạt tới giá trị giới hạn (~50%) như khi nồng độ của AAc là 20%. Nguyên nhân do độ trương bão hòa của polyme và quá trình tạo homopolyme ở nồng độ monome cao.

Tốc độ ghép ban đầu của phản ứng được biểu thị bằng phần trăm ghép trên đơn vị liều xạ khi các điều kiện suất liều, nhiệt độ và điều kiện chiếu xạ được cố định. Sự phụ thuộc giữa tốc độ ghép (Vg) và nồng độ monome (M) xác định được là $Vg = k[M]^{1,09}$ (hình 1b). Kết quả này cũng khá phù hợp với kết quả của Tasher khi ghép AAc lên màng polypropylen bằng phương pháp ghép chiếu xạ trực tiếp [6].

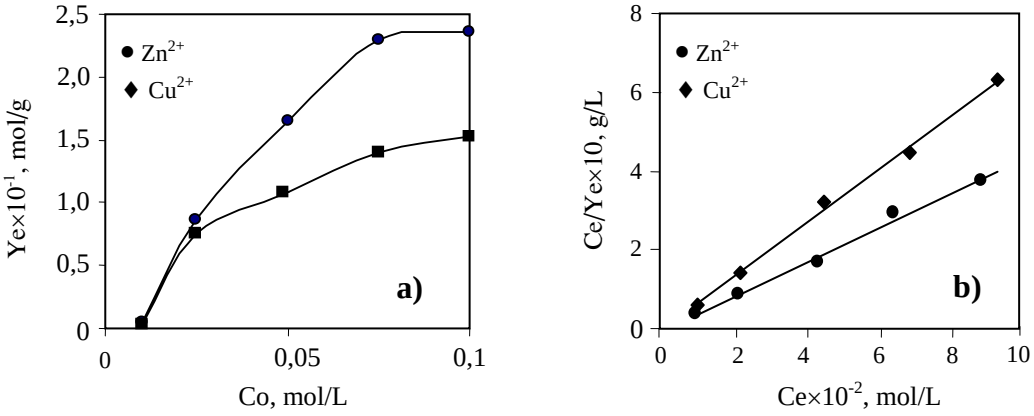


Hình 1: (a) Sự phụ thuộc hàm lượng ghép AAc theo liều xạ trong vùng nồng độ từ 5-20%
(b)Mối liên hệ giữa tốc độ ghép và nồng độ AAc

2. Khả năng hấp phụ những ion kim loại nặng của chitin ghép

Hình 2 biểu thị dung lượng hấp phụ Zn^{2+}, Cu^{2+} trên các mẫu PD/chitin-g-AAc. Quá trình hấp phụ đã xảy ra nhờ khả năng tạo vòng chelat của những nhóm amin ($-NH_2$), hydroxyl (-OH)

và cacboxyl (-COOH) trên chitin với ion kim loại, đồng thời ái lực của ion kim loại khác nhau với các nhóm này là khác nhau. Hơn nữa, khả năng hấp phụ kim loại của chitin lại phụ thuộc vào mức độ deaxetyl. Maruca đã chứng minh dung lượng hấp phụ Cr(III) của chitin là nhỏ hơn chitosan [7]. Tuy nhiên, chitin có độ deaxetyl cao lại dễ tan trong môi trường pH thấp, vì vậy trong thí nghiệm này chitin được lựa chọn có độ deaxetyl ~ 40%. Để tăng cường khả năng hấp phụ chúng tôi biến tính ghép AAc vào khung cấu trúc của chitin bằng phương pháp chiếu xạ trực tiếp.



Hình 2: (a) Sự hấp phụ các ion kim loại của PD/chitin-g-AAc
(b) Sự phụ thuộc Ce/Ye vào Ce

Hình dạng và kích thước mẫu là những yếu tố ảnh hưởng đến quá trình hấp phụ. Vì vậy, tất cả các thí nghiệm trong nghiên cứu này đều được thực hiện với chitin dạng vảy kích thước từ 1 - 3 mm, trong môi trường pH ~ 6 - 7 ở 30^{o}C. Kết quả trên hình 2a cho thấy độ hấp phụ đối với Zn^{2+} lớn hơn Cu^{2+} trong cùng điều kiện thực nghiệm.

Hình 2b biểu thị mối liên hệ giữa nồng độ của các ion kim loại trong dung dịch sau khi hấp phụ (Ce) và lượng kim loại đã được hấp phụ (Ye). Các giá trị Ce/Ye tương ứng với Ce là tuyến tính. Kết quả này xác nhận sự thích hợp của công thức Langmuir trong hấp phụ đơn lớp của chitin. Dung lượng hấp phụ (Q) đạt giá trị bão hòa tại $2,28\times10^{-2}$ và $1,47\times10^{-2}$ mol/g tương ứng đối với ion Zn^{2+} và Cu^{2+}. Những giá trị này là khá cao so với dung lượng hấp phụ của các vật liệu khác [8, 9]. Từ đây có thể xác nhận về khả năng sử dụng PD/chitin-g-AAc cho xử lý nước có chứa ion kim loại. Sự cải tiến về kích thước và hình dạng của vật liệu hấp phụ PD/chitin-g-AAc để tăng cường khả năng hấp phụ là cần thiết.

IV- KẾT LUẬN

Đã chế tạo được chitin biến tính ghép AAc bằng phương pháp chiếu xạ trực tiếp. Mối liên hệ giữa tốc độ ghép và nồng độ được xác định là $Vg = [M]^{1,09}$.

Khả năng hấp phụ kim loại của vật liệu đã được khảo sát với các ion Zn^{2+}và Cu^{2+}.

Dung lượng hấp phụ bão hòa (Q) được xác định là $2,28\times10^{-2}$ và $1,47\times10^{-2}$ mol/g tương ứng đối với ion Zn^{2+}và Cu^{2+}.

Kết quả cho thấy rằng, vật liệu chitin ghép có nhiều triển vọng ứng dụng để hấp phụ ion kim loại trong xử lý nước.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. L. Y. Lim et al. J. Biomed. Mater. Res. (Appl. Biomater.), 43, 282 -290 (1998).

2. C. Y. Kim et al. J. Appl. Polym. Sci., 63, 725 - 736 (1997).
3. T. M. Don et al. Polym. J., 34, 418 - 425 (2002).
4. M. Tamada. IAEA-TECDOC, 1422, 17 - 20 (2004).
5. G. Mckay et al. J. Appl. Polym. Sci., 27, 3043 - 3057 (1982).
6. N. H. Tasher et al. Radiat. Phys. Chem., 36, 785 - 790 (1990).
7. R. Macura. J. Appl. Polym. Sci., 27, 4827 - 4937 (1982).
8. F. C. Wu et al. J. Hazard. Mater., B73, 63 - 75 (2000).
9. D. W. Kang. et al. J. Appl. Polym. Sci., 73, 469 - 476 (1999).