

So sánh khả năng hấp phụ Cu(II) trong nước của hạt CS/SLES và hạt CS/SLES/NaOH

■ TS. TRẦN THÚY ANGA

Trường Đại học Giao thông vận tải

TÓM TẮT: Bài báo giới thiệu quá trình tổng hợp các vật liệu hấp phụ dạng hạt trên cơ sở Chitosan (CS) và so sánh khả năng hấp phụ của các hạt thu được. Quá trình tổng hợp hạt sử dụng phương pháp gel hóa Chitosan với natri lauryl ether sulfat (SLES) thu được hạt Chitosan Hydrogel CS/SLES và sau đó xử lý kiềm thu được hạt Chitosan Hydrogel CS/SLES/NaOH. Đặc tính và hình thái của các hạt chitosan hydrogel tổng hợp được nghiên cứu bằng kỹ thuật quang phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FT-IR), kính hiển vi quang học và kỹ thuật kính hiển vi điện tử quét (SEM). Kết quả cho thấy quá trình kiềm hóa đã thay đổi hoàn toàn khả năng hấp phụ Cu (II), từ 0,0 mg/g (hạt CS/SLES) lên đến 4489,6 mg/g (hạt CS/SLES/NaOH). Loại hạt Chitosan Hydrogel CS/SLES/NaOH sẽ là một vật liệu hấp phụ đầy hứa hẹn để loại bỏ các kim loại nặng trong nước thải.

TỪ KHÓA: Hấp phụ Cu(II), chitosan, chitosan hydrogel.

ABSTRACT: Chitosan beads were synthesized by sodium lauryl ether sulfate (SLES) gelation process and alkaline treatment to get the seeds: CS/SLES and CS/SLES/NaOH. The characterization and morphology of chitosan beads were investigated by Fourier-transform infrared spectroscopy technique (FT-IR), optical microscope and scanning electron microscope technique (SEM). The influence of NaOH concentration, reaction time and adsorption isotherm was studied. The alkalization process enhanced significantly Cu(II) adsorption capacity of CS/SLES/NaOH (from 0,0 mg/g to 4489,6 mg/g). The CS/SLES/NaOH beads would be a promising material to remove heavy metals in wastewater.

KEYWORDS: Adsorption of copper(II), chitosan, chitosan hydrogel.

1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Kinh tế thế giới tăng trưởng làm phát sinh một lượng lớn kim loại nặng độc hại, dẫn đến áp lực lớn đối với môi trường. Một số phương pháp xử lý kim loại nặng đã được báo cáo, trong đó, phương pháp hấp phụ được quan tâm

nhiều do có giá trị kinh tế, dễ ứng dụng và hiệu quả cao [1-2]. Việc xả lượng nước thải không nhỏ chưa qua xử lý của các nhà máy, xí nghiệp là nguồn gây ô nhiễm kim loại nặng trong nước. Sự có mặt của các kim loại nặng như đồng trong các nguồn nước mặt ở mức độ cao hơn giới hạn cho phép sẽ là nguồn gốc của các bệnh hiểm nghèo, đe dọa đến sức khỏe của con người, gây ô nhiễm môi trường. Vì vậy, việc tổng hợp vật liệu hạt Chitosan Hydrogel với nhiều đặc tính tốt như có diện tích bề mặt lớn, khả năng hấp phụ chất màu cao, ổn định hóa học, thân thiện với môi trường và con người sẽ có triển vọng trở thành một phương pháp hiệu quả, được ứng dụng rộng rãi, để loại bỏ các ion kim loại nặng trong nước thải của một số ngành công nghiệp [3-6].

Chitosan - một vật liệu polyme tự nhiên, được sử dụng rộng rãi để hấp phụ, là dạng khử oxy hóa của chitin và tồn tại trong tự nhiên với nhiều tính chất đặc biệt, chẳng hạn như không độc hại, tương hợp sinh học và phân hủy sinh học. Cấu trúc của chitosan chứa một lượng lớn nhóm amino và hydroxyl có thể hấp phụ thuốc nhuộm, ion kim loại và protein. Tuy nhiên, chitosan nguyên chất có giá thành cao, độ bền hóa học kém, tạo gel ở pH thấp nên đã hạn chế ứng dụng của nó trong hấp phụ. Để cải thiện độ bền cơ học và độ hấp phụ cũng như khắc phục các nhược điểm của chitosan, tác giả nghiên cứu việc sử dụng hạt chitosan bằng quá trình gel hóa hoạt động bề mặt [7-10].

2. THỰC NGHIỆM VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Hóa chất

Chitosan (CS) (bột mịn, màu trắng ngà, 97% axetyl hóa, Công ty Thiên Nguyên, Việt Nam), axit axetic (>99,5%) (d = 1,05 g/ml), $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, KH_2PO_4 (>99,5%) (dạng tinh thể), 4-(2-pyridylazo)-rezoxin (PAR), NaOH (>96%), H_2SO_4 (95-98%), natri lauryl ether sulfat SLES (dạng gel, màu ngà, Trung Quốc).

2.2. Phương pháp nghiên cứu

Phổ FT-IR của các mẫu được ghi lại bằng máy quang phổ FT-IR Prestige-21 (Shimadzu, Nhật Bản) trong dải số sóng 4000 - 400 cm^{-1} . Hình ảnh hiển vi quang học của các hạt chitosan được chụp bằng kính hiển vi quang học (Olympus, Nhật Bản). Hình thái chung của các hạt được đặc trưng bởi kính hiển vi điện tử quét (SEM, Hitachi S-4800, Nhật Bản). Độ hấp phụ của dung dịch Cu(II) được xác định bằng máy quang phổ Biochrom S60 (Anh).

2.3. Tổng hợp hạt hấp phụ CS/SLES và CS/SLES/NaOH

2.3.1. Chuẩn bị

- Dung dịch chitosan: Khuấy tan hoàn toàn 1,5g chitosan trong 80 mL dung dịch acid acetic 0,2 N. Định mức dung dịch thành 100 mL, sau đó để dung dịch ổn định trong vòng 6h để chắc chắn thu được hỗn hợp đồng nhất.

- Dung dịch SLES: Hòa tan hoàn toàn lần lượt 25 g; 30 g; 40 g SLES trong 500 mL nước cất trong vòng 4h. Định mức dung dịch thành 1L và để dung dịch ổn định trong vòng 2h để chắc chắn thu được hỗn hợp đồng nhất.

- Dung dịch NaOH: Hòa tan hoàn toàn 4 g NaOH trong 500 mL nước cất trong vòng 1h, sau đó chuyển dung dịch vào bình định mức 1 L và thêm nước cất đến vạch, thu được dung dịch NaOH 0,1 N. Từ dung dịch NaOH 0,1 N, lần lượt pha loãng thành các dung dịch khác nhau với nồng độ NaOH 0,01; 0,02; 0,03; 0,04 N.

2.3.2. Tổng hợp hạt CS/SLES

- Khuấy nhẹ 20 mL dung dịch SLES; nhỏ từ từ từng giọt dung dịch CHITOSAN vào dung dịch SLES với tỉ lệ: cứ 20 mL dung dịch SLES thì nhỏ 20 giọt dung dịch chitosan).

- Giữ hạt CS/SLES trong dung dịch SLES 15 phút;
- Rửa hạt CS/SLES vừa tổng hợp được bằng nước cất 3 lần;
- Bảo quản trong nước cất để tiếp tục sử dụng.

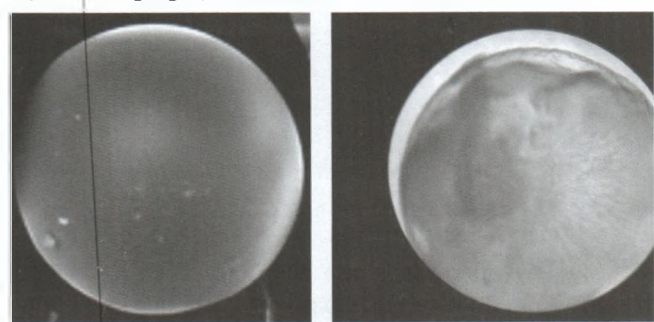
2.2.3. Tổng hợp hạt CS/SLES/NaOH

- Khuấy 20 mL dung dịch NaOH với tốc độ 160 vòng/phút;
- Thêm 20 hạt CS/SLES vào dung dịch NaOH;
- Nồng độ dung dịch NaOH thay đổi từ 0,006 N đến 0,04 N;
- Giữ hạt CS/SLES/NaOH trong dung dịch NaOH trong khoảng 4h ở 25°C;
- Rửa kĩ hạt CS/SLES/NaOH vừa hình thành được bằng nước cất đến khi không thấy bọt nổi trong dung dịch;
- Bảo quản hạt CS/SLES/NaOH trong nước cất để tiếp tục sử dụng.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Khảo sát đặc trưng của hạt chitosan hydrogel CS/SLES và CS/SLES/NaOH bằng phổ hồng ngoại (FT-IR) và phương pháp kính hiển vi điện tử quét (SEM)

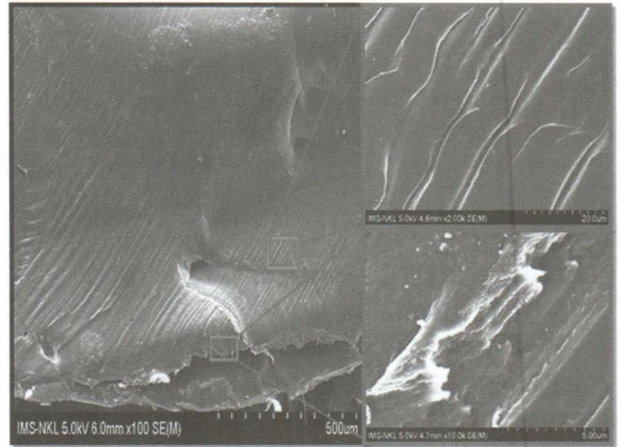
Hạt chitosan hydrogel CS/SLES và CS/SLES/NaOH được đo bằng kính hiển vi điện tử quét phân giải cao Hitachi S-4800 của Viện Khoa học Vật liệu, thuộc Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.



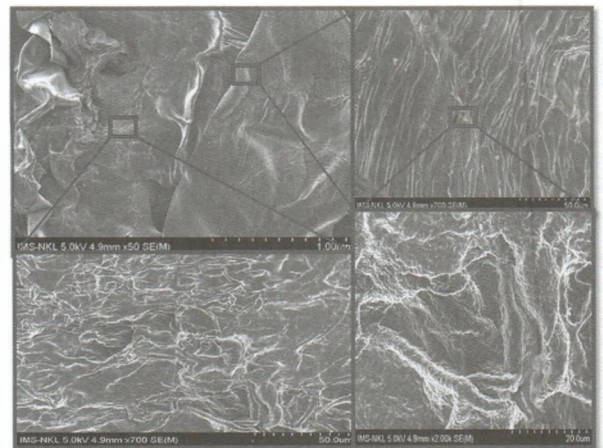
Hình 3.1: Hình ảnh các hạt a) CS/SLES và b) CS/SLES/NaOH được chụp bằng kính hiển vi quang học (độ phóng đại 40)

Hình ảnh quan sát dưới kính hiển vi quang học (độ phóng đại x40) (Hình 3.1) cho thấy các hạt chitosan hydrogel

(CS/SLES/NaOH) có cấu trúc xốp, phẳng và rỗng hơn nhiều so với các hạt CS/SLES.



a)

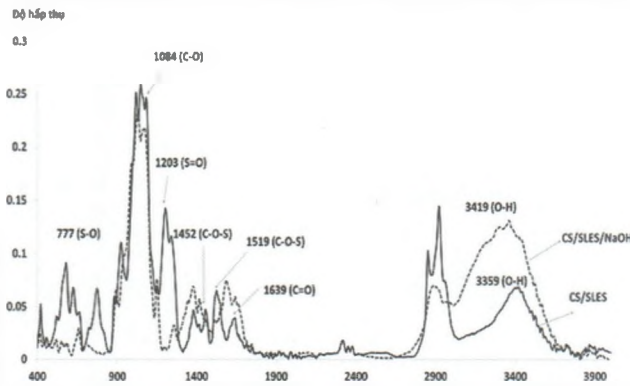


b)

Hình 3.2: Hình ảnh SEM của các hạt a) CS/SLES và b) CS/SLES/NaOH

Hình ảnh SEM của hạt hấp phụ CS/SLES/NaOH (Hình 3.2b) chỉ ra rằng, không gian bên trong của màng tăng đáng kể khi tổng hợp có mặt dung dịch NaOH. Như vậy, có thể sơ bộ đánh giá rằng trong dung dịch NaOH, hạt hấp phụ CS/SLES/NaOH có khả năng làm tăng khả năng hấp phụ ion Cu(II) hơn nhiều so với màng CS/SLES không có mặt NaOH.

Phổ hồng ngoại FTIR cho thấy có sự thay đổi của các đỉnh hấp thụ giữa mẫu hạt CS/SLES (trước khi được xử lí bằng NaOH) và mẫu hạt CS/SLES/NaOH (sau khi được xử lí bằng NaOH) (Hình 3.3). Sự có mặt của nhiều nhóm chức quan trọng, trên hạt CS/SLES thể hiện ở đỉnh 3419 cm⁻¹ và trên hạt CS/SLES/NaOH thể hiện ở đỉnh 3359 cm⁻¹ (nhóm O-H), 2920 cm⁻¹ và 2854 cm⁻¹ (nhóm C-H), 1639 cm⁻¹ (nhóm C = O), 1519 cm⁻¹ và 1452 cm⁻¹ (nhóm C-O-S), 1203 cm⁻¹ (nhóm S = O), 1084 cm⁻¹ (nhóm C-O), 777 cm⁻¹ (nhóm S-O). Rõ ràng, sự có mặt của các phân tử SLES được xác định ở một số đỉnh tương ứng trong phổ ở 1519 cm⁻¹, 1452 cm⁻¹, 1203 cm⁻¹, 777 cm⁻¹, cho thấy điểm đặc trưng của đầu ưa nước của phân tử SLES. Phổ hồng ngoại của mẫu CS/SLES/NaOH sau khi xử lí bằng dung dịch NaOH không còn xuất hiện các đỉnh này, điều này chứng tỏ SDS đã được loại bỏ hoàn toàn ra khỏi cấu trúc hạt CS/NaOH.



Hình 3.3: Phổ FT-IR của hạt CS/SLES và CS/SLES/NaOH

3.2. Nghiên cứu khả năng hấp phụ ion Cu²⁺ trong nước của các hạt CS/SLES và hạt CS/SLES/NaOH

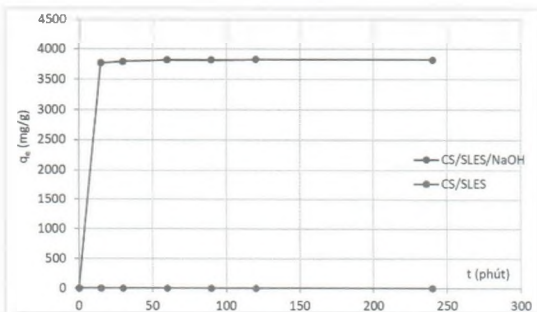
Tiến hành thí nghiệm để khảo sát ảnh hưởng của thời gian đến khả năng hấp phụ ion Cu²⁺ của hạt CS/SLES với nồng độ chất hoạt động bề mặt SLES được lựa chọn là 25 g/L. Kết quả dung lượng hấp phụ (q_e) ion Cu²⁺ của hạt CS/SLES được thể hiện trong Bảng 3.1 và Hình 3.4.

Bảng 3.1. Sự phụ thuộc của dung lượng hấp phụ ion Cu²⁺ của hạt CS/SLES vào thời gian hấp phụ

t (phút)	q _e (mg/g) của hạt CS/SLES
15	0,0
30	0,0
60	0,0
90	0,0
120	0,0
240	0,0

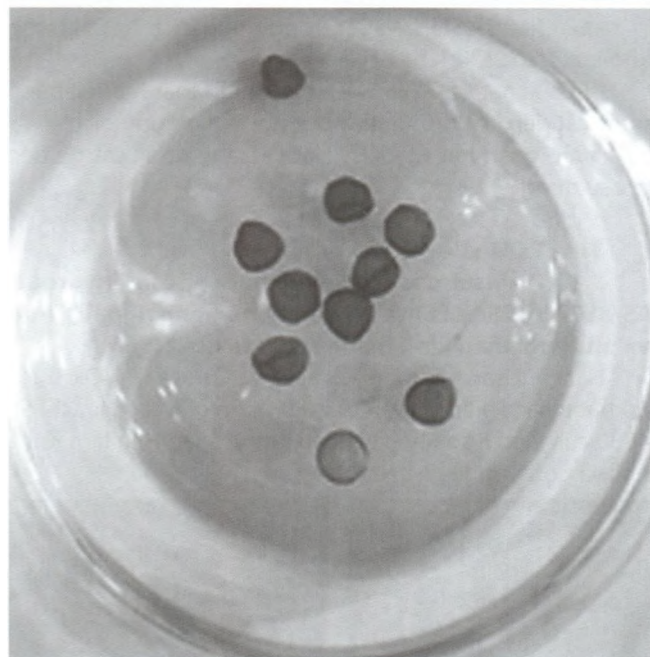
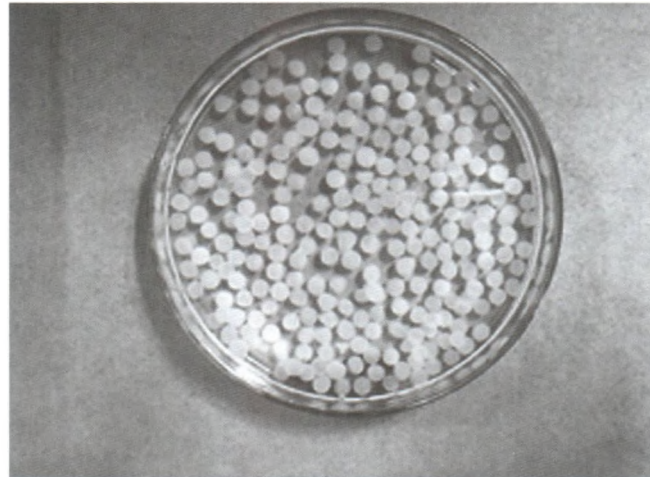
Dung lượng hấp phụ ion q_e (Cu²⁺) của hạt CS/SLES là 0,0 mg/g sau 240 phút hấp phụ. Điều này có thể được giải thích là do tương tác tĩnh điện giữa các phân tử SLES với các nhóm chức của chitosan. Chính sự tương tác này đã gây cản trở không gian, làm cho ion Cu²⁺ khó tiếp cận bề mặt chitosan. Ngoài ra, các bằng chứng cho thấy, nếu ion Cu²⁺ tiếp cận đến được bề mặt chitosan thì các gốc hydroxyl đã liên kết với các phân tử SLES, khó có khả năng kết hợp cùng với nhóm amin để tạo phức với Cu²⁺. Thực tế trên phổ IR (Hình 3.3), xuất hiện pic đặc trưng liên kết C-O-S và gần như không xuất hiện pic đặc trưng cho liên kết N-O-S.

Tiến hành thí nghiệm để khảo sát ảnh hưởng của thời gian đến khả năng hấp phụ ion Cu²⁺ của hạt CS/SLES/NaOH, kết quả được thể hiện trong Hình 3.4.



Hình 3.4: Sự phụ thuộc của dung lượng hấp phụ ion Cu²⁺ của hạt CS/SLES và CS/SLES/NaOH vào thời gian hấp phụ

Hình 3.4 cho thấy sự hấp phụ xảy ra rất nhanh trong 5 phút đầu tiên, thể hiện qua độ dốc của đồ thị rất lớn. Khi thời gian hấp phụ tăng lên, độ dốc của đồ thị giảm đi. Đó là do trong khoảng thời gian đầu, diện tích bề mặt chất hấp phụ còn rất lớn, sau đó giảm dần theo thời gian đến bão hòa. Sự hấp phụ đạt cân bằng sau thời gian khoảng 60 phút, lúc này dung lượng hấp phụ ion Cu²⁺ của vật liệu CS/SLES/NaOH đạt 3754,1 mg/g và hiệu suất hấp phụ đạt đến 84,07%. Sau thời gian 60 phút, dung lượng hấp phụ Cu²⁺ của vật liệu thay đổi rất nhỏ. Vì vậy, thời gian tối ưu được lựa chọn là 60 phút.



Hình 3.5: Hình ảnh hạt CS/SLES/NaOH trước và sau khi hấp phụ ion Cu²⁺ trong dung dịch

Như vậy, dung lượng hấp phụ Cu(II) đã có sự thay đổi rất lớn. Giá trị dung lượng hấp phụ ion Cu²⁺ gần như không đáng kể của hạt CS/SLES đã tăng lên đến 3754,1 mg/g đối với hạt CS/SLES/NaOH sau khi được xử lý trong dung dịch NaOH (hạt CS/SLES/NaOH). Sau khi xử lý qua NaOH, bề mặt, hình thái đã trở nên xốp hơn vì các phân tử SLES đã bị trích xuất ra khỏi mạng polymer làm bề mặt của hạt trở nên xốp hơn. Chính

điều này khiến cho không gian hấp phụ ion Cu^{2+} của hạt CS/SLES/NaOH trở nên rộng hơn. Do đó, khả năng hấp phụ của hạt CS/SLES/NaOH hiệu quả hơn so với hạt CS/SLES.

4. KẾT LUẬN

Trong bài báo này, tác giả tập trung vào việc so sánh khả năng hấp phụ của hai loại hạt hấp phụ là CS/SLES và CS/SLES/NaOH của ion Cu(II) trong dung dịch. Kết quả SEM đã chỉ ra hình thái học bề mặt của hai loại hạt này tương đối khác nhau, ở hạt CS/SLES/NaOH có vẻ xốp hơn, màng mỏng hơn so với hạt CS/SLES và cũng trùng với kết quả của phổ FT-IR. Dung lượng hấp phụ của hạt CS/SLES/NaOH rất lớn, điều này mở ra một triển vọng sử dụng vật liệu này để xử lý ion kim loại nặng như Cu(II) cũng nhưng các ion kim loại nặng khác trong nước.

Lời cảm ơn: Nghiên cứu này được tài trợ bởi Trường Đại học GTVT trong Đề tài mã số T2021-CB-003. Tác giả xin chân thành cảm ơn Bộ môn Hóa học, Khoa Khoa học cơ bản và Trường Đại học GTVT cùng các cộng sự đã hỗ trợ trong quá trình thực hiện thực nghiệm.

Tài liệu tham khảo

- [1]. Lại Thị Hoan, Hồ Phương Hiền, Đoàn Ngọc Mỹ Duyên (2018), *Nghiên cứu khả năng hấp phụ ion Cu(II) trong nước bằng vật liệu diatomite phủ chitosan*, Tạp chí Hóa học ứng dụng, Số chuyên đề 04, 18-22.
- [2]. PGS. TS. Đặng Đình Kim, PGS. TS. Lê Văn Cát và các cộng sự (2000), Đề tài: "*Nghiên cứu công nghệ xử lý nước thải công nghiệp chứa kim loại nặng (Pb, Cu, Hg, Ni, Cr) bằng phương pháp hóa học và sinh học*".
- [3]. Bomou Ma, Meng Zhang, Chunju He, Junfen Sun (2009), *New binary ionic liquid system for the preparation of chitosan/cellulose composite fibers*, Carbohydrate Polymers, 88(1):347-351.
- [4]. Casarett & Doull's Toxicology, The Basic Science of Poisons, Fifth Edition, Edited by Curtis D. Klassen, Ph.D., McGraw-Hill, New York, p.715.
- [5]. Chatterjee, S.; Chatterjee, T.; Woo, S. H. (2011), *Adsorption of Congo Red from aqueous solutions using chitosan hydrogel beads formed by various anionic surfactants*, Sep. Sci. Technol., 46(6), 986-996.
- [6]. Guoyuan Zhang, Rongjun qu, Changmei Sun, Chunyan Ji, Hou Chen, Chunhua Wang, Yuzhong Niu (2008), *Adsorption for metal ions of chitosan coated cotton fiber*, Journal of Applied Polymer Science, 110(4):2321-2327.
- [7]. Islem Younes; Marguerite Rinaudo (Mar. 2015), *Chitin and Chitosan Preparation from Marine Sources, Structure, Properties and Applications*. Mar Drugs, 13(3): 1133-1174.
- [8]. Rashid, T. U.; Islam, M. S.; Sharmeen, S.; Biswas, S.; Zaman, A.; Khan, M. N.; Mallik, A.K.; Haque, P.; Rahman, M. M. (2017), *Applications of chitosan derivatives in wastewater treatment*, in handbook of composites from renewable materials, John Wiley & Sons, Inc. p. 471-517.
- [9]. S. Chatterjee, H. N. Tran, *Ohemeng-Boahen Godfred and S. H. Woo. Supersorption capacity of anionic dye by newer*

chitosan hydrogel capsules via green surfactant exchange method, ACS Sustainable Chem. Eng.

[10]. S. Chatterjee.; Chatterjee, T.; Woo, S. H. (2010), *A new type of chitosan hydrogel sorbent generated by anionic surfactant gelation*. Bioresour, Technol, 101(11), 3853-3858.

Ngày nhận bài: 20/12/2021

Ngày chấp nhận đăng: 17/01/2022

**Người phản biện: TS. Khuất Quang Sơn
TS. Bùi Thị Mai Anh**