

ĐỒNG TRÙNG HỢP GHÉP ACRYLAMIT LÊN SỢI TRE VÀ SỬ DỤNG COPOLYME GHÉP ĐỂ HẤP PHỤ Cu(II)

GRAFT COPOLYMERIZATION OF ACRYLAMIT ONTO BAMBOO FIBER AND USING COPOLYME FOR ADSORPTION OF Cu(II)

TRẦN MẠNH LỤC

Trường Đại học Sư phạm, Đại học Đà Nẵng

TÓM TẮT

Đồng trùng hợp ghép acrylamit lên sợi tre trong môi trường nước được nghiên cứu với việc sử dụng cặp oxi hoá khử Fe^{2+}/H_2O_2 . Điều kiện tối ưu của quá trình ghép là: thời gian 150 phút, nhiệt độ $50^\circ C$, $[Fe^{2+}] = 0,004M$, $[H_2O_2] = 0,05M$, tỷ lệ khối lượng acrylamit/bột tre = 2, pH = 3. Sự tồn tại của sản phẩm ghép được xác nhận qua phổ hồng ngoại. Kết quả nghiên cứu các yếu tố ảnh hưởng và khả năng hấp phụ ion Cu^{2+} từ dung dịch nước của sản phẩm ghép cho điều kiện tối ưu tại: t = 150 phút, pH = 5, tải trọng hấp phụ cực đại = 15,625 mg/g. Chất hấp phụ có thể được sử dụng nhiều lần và giải hấp có hiệu quả bằng HCl 0,5M.

ABSTRACT

Graft copolymerization of acrylamit (AM) onto bamboo fiber using Fe^{2+}/H_2O_2 redox pair in aqueous medium has been studied. The optimal conditions for grafting AM onto bamboo fiber were 150 min time at $50^\circ C$, $[Fe^{2+}] = 0,004M$, $[H_2O_2] = 0,05M$, rate monome /bamboo powder = 2, pH = 3. Infrared (IR) spectroscopy was used to confirm the graft copolymer formation. Research results of effective factor and adsorption capacity ion Cu^{2+} from water solution of graft copolymer for optimal condition are as follows: t = 150 minute, pH = 5, maximum adsorption loading capacity = 15,625 mg/g. The used adsorbent materials were easily regenerated by HCl 0,5M.

1. Đặt vấn đề

Xenlulozơ là một trong những polyme tự nhiên phong phú nhất trên trái đất và có vai trò quan trọng trong sự phát triển các ứng dụng công nghiệp của polyme, dựa trên các tính chất đa dạng cùng với khả năng phân huỷ sinh học và có thể tái tạo của chúng. Tuy nhiên chúng cũng có một số nhược điểm như: tính chất cơ lý thấp, khả năng chống chịu với tác dụng của vi sinh vật kém. Phương pháp biến tính xenlulozơ bằng kỹ thuật đồng trùng hợp ghép cho phép cải thiện các tính chất được chọn lựa mà không làm thay đổi đáng kể các tính chất khác. Các tính chất cần quan tâm là: độ bền kéo đứt, khả năng bắt thuốc nhuộm, khả năng chống chịu tác động của vi khuẩn, khả năng chịu ma sát, chịu axit, khả năng tương hợp với các polyme khác, khả năng giữ ẩm, cố định enzym và đặc biệt là khả năng trao đổi ion. Trong công trình này, chúng tôi tiến hành nghiên cứu các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình đồng trùng hợp ghép acrylamit lên sợi tre.

2. Thực nghiệm

Các hoá chất sử dụng trong nghiên cứu gồm: NaOH, HCl, H_2SO_4 , H_2O_2 , $CuSO_4$, khí N_2 , muối Morh, acrylamit, etanol có mức độ tinh khiết phân tích, bột tre (đường kính 0,04 mm) và các hóa chất thông dụng khác.

Các thiết bị sử dụng: quang phổ kế hồng ngoại, máy khuấy từ điều nhiệt, cân phân tích, dụng cụ chiết soxlet, bình lọc hút chân không...

Bột tre khô nghiền nhỏ kích cỡ 0,04mm được xử lý bằng dung dịch NaOH 0,1N trong thời gian 90 phút, ở nhiệt độ $30^\circ C$, tỷ lệ rắn/lỏng = 1/50 (g/ml) để loại bỏ lignin.

sau đó rửa bằng HCl 1%, rồi rửa bằng nước cất cho đến môi trường trung tính. Trước khi bắt đầu quá trình ghép đem ngâm trong dung dịch muối Fe^{2+} có nồng độ nhất định, sục khí N_2 để đuổi oxy và khuấy ở $30^\circ C$ trong 1 giờ, tỷ lệ rắn/lỏng = 1/30 (g/ml). Lọc, rửa mẫu nhiều lần bằng nước cất, thấm bằng giấy lọc rồi chuyển mẫu vào dung dịch phản ứng đồng trùng hợp ghép. Sợi tre sau khi xử lý với Fe^{2+} được cho vào bình cầu 3 cổ chứa dung dịch monome và H_2O_2 , tỷ lệ rắn/lỏng = 1/20 (g/ml). Hỗn hợp được sục khí N_2 và khuấy ở nhiệt độ nhất định. Tại những thời điểm xác định, phản ứng được dừng lại bằng cách ngâm trong nước đá lạnh. Sản phẩm ghép được kết tủa trong etanol. Lọc kết tủa, sấy trong chân không ở $60^\circ C$ đến khối lượng không đổi. Để loại bỏ homopolyme, sản phẩm ghép được chiết soxlet bằng nước cất trong 24 giờ sau đó kết tủa lại trong etanol và sấy trong chân không ở $60^\circ C$ đến khối lượng không đổi thu được copolyme ghép. Hiệu suất ghép tính theo công thức sau:

$$\text{Hiệu suất ghép: GE\%} = \frac{W_2 - W_1}{W_1} \cdot 100$$

trong đó W_1 và W_2 lần lượt là khối lượng sợi tre và khối lượng copolyme ghép.

Tiến hành đo phổ hồng ngoại của sợi tre và của copolyme ghép trong vùng $4000-500 \text{ cm}^{-1}$ trên quang phổ kế hồng ngoại IMPAC 400- Nicolet tại Trung tâm Khí tượng Thủy văn khu vực Trung Trung bộ.

Khả năng hấp phụ: được đánh giá qua tải trọng hấp phụ q (tính bằng miligam chất bị hấp phụ/1gam vật hấp phụ). Nồng độ Cu^{2+} xác định bằng phương pháp von-ampe hoà tan trên máy cực phổ CPA-HH3 tại phòng thí nghiệm phân tích máy và bằng phương pháp quang phổ hấp thụ nguyên tử trên máy PYE-UNICAM SP9 tại Trung tâm Phân tích Tổng hợp Đại học Đà Nẵng.

Khảo sát thời gian đạt cân bằng hấp phụ: tiến hành quá trình hấp phụ ở $30^\circ C$ với dung dịch Cu^{2+} có nồng độ 50mg/l, tỉ lệ copolyme ghép/dung dịch = 1/125 (g/ml), pH = 5, khuấy đều, thời gian thay đổi 30 - 240 phút.

Khảo sát ảnh hưởng của pH đến quá trình hấp phụ: tiến hành quá trình hấp phụ như trên tại các pH khác nhau từ 2 - 6.

Xác định tải trọng hấp phụ cực đại: tiến hành quá trình hấp phụ tương tự như trên nhưng tại các nồng độ đầu khác nhau: 5, 50, 100, 125, 200, 250, 300 (mg/l). Từ các kết quả thu được, tiến hành hồi qui các số liệu thực nghiệm để xác định các hằng số của phương trình

hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir: $q = q_{\max} \frac{b \cdot C_f}{1 + b \cdot C_f}$

q - tải trọng hấp phụ tại thời điểm đạt cân bằng.

q_{\max} - tải trọng hấp phụ cực đại.

C_f - nồng độ lúc cân bằng.

b - hằng số đặc trưng cho tương tác của chất hấp phụ và chất bị hấp phụ.

Để xác định các hằng số trong phương trình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir, có thể chuyển phương trình trên thành phương trình đường thẳng:

$$\frac{C_f}{q} = \frac{1}{q_{\max}} \cdot C_f + \frac{1}{b \cdot q_{\max}}$$

Đây là phương trình đường thẳng biểu thị sự phụ thuộc C_f/q vào C_f . Từ phương trình đường thẳng này, ta xác định được q_{\max} và b theo độ dốc và đoạn cắt trục tung.

Khảo sát khả năng giải hấp và tái sử dụng chất hấp phụ: tiến hành 5 chu kỳ hấp phụ và giải hấp liên tiếp. Sau mỗi chu kỳ, xác định phần trăm kim loại bị hấp phụ, phần trăm kim loại được giải hấp.

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Khảo sát ảnh hưởng của thời gian tới hiệu suất ghép

Quá trình đồng trùng hợp ghép được tiến hành ở nhiệt độ 45°C, tỷ lệ khối lượng monome/bột tre = 1,5, $[H_2O_2] = 0,05M$, $[Fe^{2+}] = 0,004M$, pH = 3 với các khoảng thời gian khác nhau. Kết quả được trình bày trong bảng 1.

Bảng 1. Ảnh hưởng của thời gian đến quá trình ghép

Thời gian (phút)	60	90	120	150	180	210
GE%	9,2	13,9	16,3	22,5	22,7	22,8

Kết quả cho thấy hiệu suất ghép tăng nhanh theo thời gian. Tuy nhiên, thời gian ghép là 150 phút là thích hợp.

3.2. Khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ tới hiệu suất ghép

Phản ứng được tiến hành ở các nhiệt độ khác nhau với các điều kiện: thời gian 150 phút, tỷ lệ khối lượng monome/bột tre = 1,5, $[H_2O_2] = 0,05M$, $[Fe^{2+}] = 0,004M$, pH = 3. Kết quả được trình bày trên bảng 2.

Bảng 2. Kết quả khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ đến quá trình ghép

Nhiệt độ (°C)	30	35	40	45	50	55
GE (%)	11,2	13,3	16,5	22,5	25,8	24,9

Có thể thấy rằng hiệu suất ghép tăng khi nhiệt độ phản ứng tăng đến 50°C rồi giảm khi tiếp tục tăng nhiệt độ. Việc giảm hiệu suất ghép khi tăng nhiệt độ có thể là do tăng quá trình ngắt mạch của chuỗi polyme ghép, sự không bền của muối Fe^{2+} ở nhiệt độ cao cũng như quá trình homopolyme hoá chiếm ưu thế.

3.3. Khảo sát ảnh hưởng của tỷ lệ monome/bột tre

Phản ứng được tiến hành ở các điều kiện: Thời gian 150 phút, nhiệt độ 50°C, $[H_2O_2] = 0,05M$, $[Fe^{2+}] = 0,004M$, pH = 3, tỷ lệ monome/bột tre thay đổi từ 1 đến 3. Kết quả được trình bày trong bảng 3.

Bảng 3. Kết quả khảo sát ảnh hưởng của tỷ lệ monome/sợi đến quá trình ghép

Monome/bột tre (g/g)	1	1,5	2	2,5	3
GE%	19,5	25,8	26,6	25,9	24,0

Kết quả cho thấy hiệu suất ghép tăng khi tăng tỷ lệ monome/sợi đến 2, sau đó giảm. Điều này có thể giải thích là do khả năng kết hợp cao hơn của các phân tử monome ở vùng lân cận với gốc đại phân tử xenlulozơ. Tuy nhiên, nồng độ monome quá cao cũng làm tăng vận tốc phản ứng chuyển mạch sang monome tạo homopolyme làm cản trở sự khuếch tán của monome lên bề mặt sợi.

3.4. Khảo sát ảnh hưởng của nồng độ Fe^{2+}

Phản ứng tiến hành ở các điều kiện: thời gian 150 phút, nhiệt độ 50°C, tỷ lệ monome/bột tre = 1,5, $[H_2O_2] = 0,05M$, pH = 3, $[Fe^{2+}]$ thay đổi từ 0.002 đến 0.006M. Kết quả được trình bày trên bảng 4.

Bảng 4. Kết quả khảo sát ảnh hưởng của nồng độ Fe^{2+} đến quá trình ghép

Nồng độ $Fe^{2+}(M)$	0,002	0,003	0,004	0,005	0,006
GE%	16,9	20,5	26,6	24,5	18,6

Có thể thấy rằng hiệu suất ghép tăng khi tăng nồng độ Fe^{2+} tới 0,004M và hiệu suất ghép giảm khi nồng độ Fe^{2+} tiếp tục tăng. Điều này là do khi tăng nồng độ ion Fe^{2+} làm tăng quá trình tạo gốc tự do đại phân tử xenlulozo, làm tăng hiệu suất ghép. Tuy vậy, khi tăng nồng độ ion Fe^{2+} lên quá cao (>0,004M) lại làm giảm hiệu suất ghép do giảm sự tạo thành gốc hydroxyl OH^- .

3.5. Khảo sát ảnh hưởng của nồng độ H_2O_2 đến quá trình ghép

Phản ứng được tiến hành ở các điều kiện: thời gian 150 phút, nhiệt độ 50°C , tỷ lệ monome/bột tre = 1,5, $[\text{Fe}^{2+}] = 0.004\text{M}$, $\text{pH} = 3$, $[\text{H}_2\text{O}_2]$ thay đổi từ 0.02M đến 0.06M. Kết quả được trình bày trên bảng 5.

Bảng 5. Kết quả khảo sát ảnh hưởng của nồng độ H_2O_2 đến quá trình ghép

$[\text{H}_2\text{O}_2]$ (M)	0,02	0,03	0,04	0,05	0,06
GE%	15,5	18,6	24,3	26,6	22,8

Có thể thấy rằng hiệu suất ghép tăng dần khi tăng nồng độ H_2O_2 tới 0,05M và sau đó giảm nếu tiếp tục tăng nồng độ H_2O_2 . Điều này có thể giải thích là do khi tăng nồng độ H_2O_2 thì số gốc hydroxyl tạo thành tăng, khơi mào phản ứng ghép làm cho hiệu suất ghép tăng. Nếu tăng nồng độ H_2O_2 quá cao làm lượng Fe^{2+} bị cạn kiệt nên hiệu suất ghép giảm.

3.6. Khảo sát ảnh hưởng của pH đến quá trình ghép

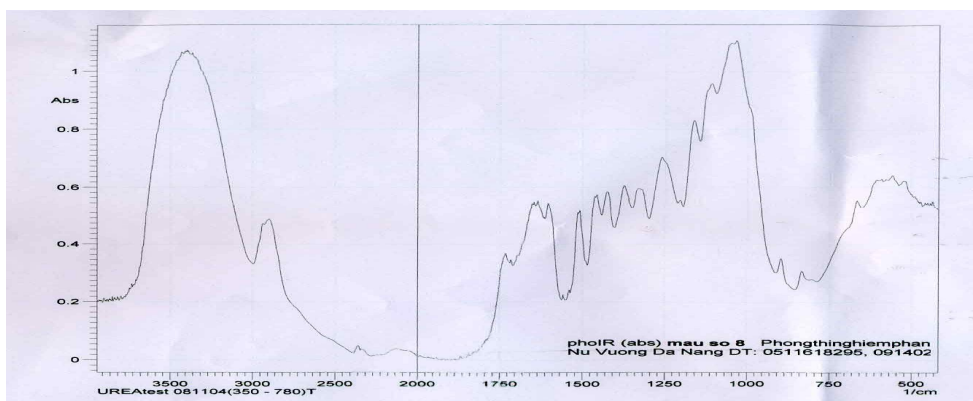
Phản ứng đồng trùng hợp ghép được tiến hành ở các điều kiện: thời gian 150 phút, nhiệt độ 50°C , tỷ lệ monome/bột tre = 1,5, $[\text{Fe}^{2+}] = 0.004\text{M}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,05\text{M}$, thay đổi pH từ 1 đến 5. Kết quả được trình bày trên bảng 6.

Bảng 6. Kết quả khảo sát ảnh hưởng của pH đến quá trình ghép

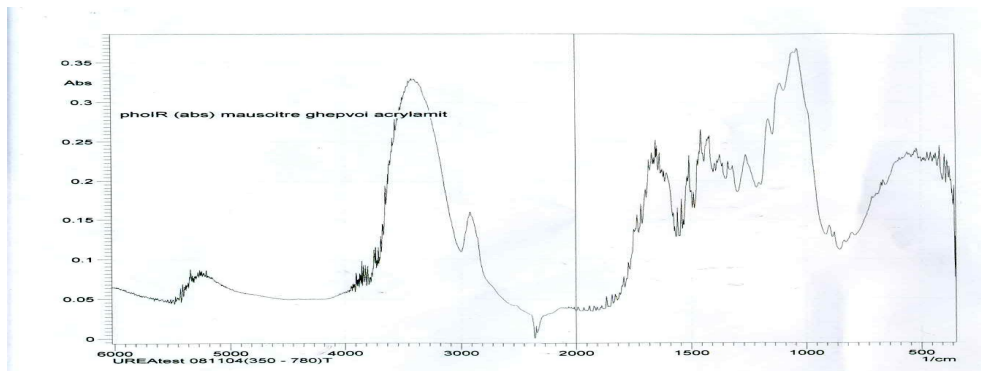
pH	1	2	3	4	5
GE%	20,5	22,4	26,6	23,8	22,5

Hiệu suất ghép tăng dần khi tăng pH và cực đại tại $\text{pH} = 3$ sau đó giảm khi tiếp tục tăng pH. Điều này là do ở pH thấp, quá trình tạo gốc đại phân tử xenlulozo tăng do đó làm tăng hiệu suất ghép. Khi pH cao hơn làm giảm số lượng gốc tự do hydroxyl cũng như cạn kiệt ion Fe^{2+} nên phản ứng đồng trùng hợp ghép diễn ra khó khăn hơn. Khi pH thấp thì ion bên nên phản ứng tạo gốc tự do hydroxyl khó xảy ra hơn do đó hiệu suất ghép giảm.

3.7. Phổ hồng ngoại của sợi tre và của sản phẩm ghép



Hình 1. Phổ hồng ngoại của sợi tre trước khi ghép acrymit



Hình 2. Phổ hồng ngoại của sợi tre sau khi ghép acrylamit

Về cơ bản phổ hồng ngoại của sợi tre và của sản phẩm ghép không khác nhau nhiều, tuy nhiên trên phổ hồng ngoại của sản phẩm ghép ở hình 2 có xuất hiện pic 1650 cm^{-1} đặc trưng cho dao động hoá trị của nhóm C=O trong acrylamit chứng tỏ tồn tại sản phẩm ghép.

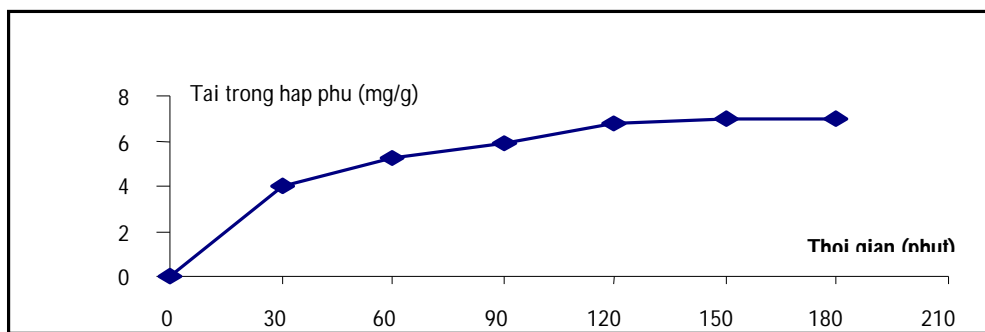
3.8. Khảo sát khả năng tách loại Cu^{2+} trong môi trường nước của copolyme ghép

3.8.1. Khảo sát thời gian đạt cân bằng hấp phụ

Quá trình hấp phụ được tiến hành ở 30°C , $\text{pH} = 5$, $[\text{Cu}^{2+}] = 50\text{ mg/l}$, tỷ lệ rắn/lỏng = $1/400\text{ (g/ml)}$ với tốc độ khuấy không đổi. Kết quả được trình bày trong bảng 7 và hình 3.

Bảng 7. Sự phụ thuộc tải trọng hấp phụ theo thời gian

Thời gian (phút)	30	60	90	120	150	180
q (mg/g)	4,00	5,22	5,88	6,75	7	7,01



Hình 3. Sự phụ thuộc tải trọng hấp phụ theo thời gian

Từ kết quả trên chúng tôi chọn thời gian hấp phụ đối với Cu^{2+} là 150 phút.

3.8.2. Ảnh hưởng của pH

Tiến hành quá trình hấp phụ ở 30°C , $[\text{Cu}^{2+}] = 50\text{ mg/l}$, tỷ lệ rắn/lỏng = $1/400\text{ (g/ml)}$ trong thời gian 150 phút với tốc độ khuấy không đổi, pH thay đổi từ 2-5. Kết quả được trình bày trong bảng 8.

Bảng 8. Sự phụ thuộc tải trọng hấp phụ vào pH

pH	1	2	3	4	5	6
q (mg/g)	0,6	1,4	3,4	5,2	7	6,4

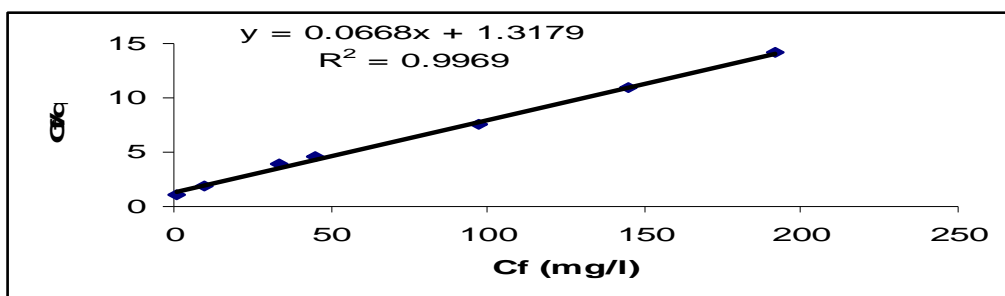
Kết quả cho thấy khả năng hấp phụ ion Cu^{2+} phụ thuộc rất lớn vào pH của dung dịch hấp phụ và hiệu quả nhất ở pH = 5. Từ pH > 6,0 dung dịch Cu^{2+} bắt đầu xuất hiện kết tủa $\text{Cu}(\text{OH})_2$ nên chúng tôi chỉ xét tới pH = 6.

3.8.3. Xác định tải trọng hấp phụ cực đại

Quá trình hấp phụ được tiến hành ở 30⁰C trong 150 phút, pH = 5, $[\text{Cu}^{2+}]$ thay đổi như sau: 5, 50, 100, 125, 200, 250, 300 mg/l, tỷ lệ rắn/lỏng = 1/125 (g/ml) (trừ trường hợp $[\text{Cu}^{2+}] = 5$ mg/l tỷ lệ này là 1/250 (m/ml)). Kết quả thực nghiệm xác định tải trọng hấp phụ cực đại theo mô hình Langmuir được trình bày trong bảng 9 và hình 4.

Bảng 9. Sự phụ thuộc tải trọng hấp phụ vào nồng độ đối với Cu^{2+}

STT	C_i (mg/l)	C_f (mg/l)	q (mg/g)
1	5	1,02	0,99
2	50	9,75	5,03
3	100	33,20	8,35
4	125	45,25	9,97
5	200	96,99	12,89
6	250	144,64	13,17
7	300	191,52	15,87



Hình 4. Dạng tuyến tính của phương trình Langmuir

Có thể thấy rằng phương trình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir mô tả khá chính xác sự hấp phụ của Cu^{2+} lên sản phẩm ghép. Điều này có được thể hiện qua hệ số tương quan R^2 của quá trình hồi qui ($R^2 = 0,9969$). Điều này cũng chứng tỏ rằng Cu^{2+} được hấp phụ đơn lớp trên sản phẩm ghép. Từ phương trình thu được có thể xác định tải trọng hấp phụ cực đại của đồng là 15,625 mg/g.

3.8.4. Khả năng giải hấp và tái sử dụng

Các dữ liệu về khả năng giải hấp và tái sử dụng chất hấp phụ (đối với dung dịch Cu^{2+} có nồng độ ban đầu 50mg/l) được trình bày trong bảng 10.

Bảng 10. Dữ liệu giải hấp và tái sinh chất hấp phụ

Số chu kỳ	Tải trọng hấp phụ		Lượng kim loại được giải hấp (mg/g)	Phần trăm kim loại được thu hồi (%)
	mg/g	%		
1	5,04	85,50	4,97	98,61
2	4,80	81,43	4,64	96,66
3	4,47	75,83	4,17	93,29
4	4,06	68,87	3,71	91,38
5	3,47	63,44	3,55	89,57

Các kết quả trong bảng 10 cho thấy rằng hiệu quả hấp phụ giảm dần theo các chu kì và điều này có thể giải thích là do hoạt tính bề mặt chất hấp phụ đã bị giảm sau mỗi chu kì sử dụng. Mặt khác, kết quả trên cũng cho thấy chất hấp phụ có thể được tái sinh hiệu quả bằng dung dịch HCl 0,5 M và sử dụng để hấp phụ nhiều lần.

4. Kết luận

1. Đã nghiên cứu các yếu tố ảnh hưởng tới quá trình đồng trùng hợp ghép và thu được các điều kiện tối ưu cho hiệu suất ghép cao nhất là:

- Thời gian 150 phút. Nhiệt độ: 50°C.
- Tỷ lệ monome/bột tre = 2. [Fe²⁺] = 0,004M.
- [H₂O₂] = 0,05M. pH = 3.

2. Chứng minh sự tồn tại của sản phẩm ghép qua phổ hồng ngoại.

3. Kết quả nghiên cứu các yếu tố ảnh hưởng và khả năng hấp phụ ion Cu²⁺ từ dung dịch nước của sản phẩm ghép cho điều kiện tối ưu: $t = 150$ phút, $pH = 5$, tải trọng hấp phụ cực đại = 15,625 mg/g. Chất hấp phụ có thể được sử dụng nhiều lần và giải hấp có hiệu quả bằng HCl 0,5M.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Trần Vĩnh Diệu, Phạm Gia Huân, *Tạp chí Hoá học T.* 42, số 3, Tr. 362-365, 2004.
- [2] Hồ Sĩ Tráng, *Cơ sở hoá học gỗ và xenluloza - tập I, II*, Nxb Khoa học Kỹ thuật, Hà Nội, 2003.
- [3] Abdel-Hai S.A., *J. Appl. Polym.Sci.*, 53, p.2005- 2011, 1995.
- [4] Eromolese I.C., Bayero S.S., *J. Appl. Polym.Sci.*, 73, p.1757-1761, 1999.
- [5] Eromolese I.C., Bayero S.S., *J. Appl. Polym.Sci.*, 73, p.1757-1761, 1999.
- [6] Sreedhar M.K., Anirudhan T.S., *J. Appl. Polym.Sci.*, 75, p.1261-1269, 2000.