

NGHIÊN CỨU KHẢ NĂNG HẤP THU CÁC ION KIM LOẠI Co^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} CỦA VẬT LIỆU COPOLYME ĐIỀU CHẾ BẰNG KỸ THUẬT GHEP BỨC XẠ γCo^{60}

PHẠM BẢO NGỌC, NGUYỄN GIẢNG, LÊ VĂN TOÀN, LÊ XUÂN CƯỜNG, NGUYỄN MINH HIỆP, VŨ NGỌC BÍCH ĐÀO, TRẦN THỊ TÂM, LÊ VĂN THỨC, LÊ THỊ THÙY LINH, LÊ THỊ BÍCH THY, HÁN HUỖNH ĐIỆN VÀ NGUYỄN TRỌNG HOÀNH PHONG*

Trung tâm Công nghệ bức xạ và Công nghệ sinh học, Viện Nghiên cứu hạt nhân

** Tác giả liên hệ*

Email: sharahio@yahoo.com

Tóm tắt: Copolyme (PVA-g-AA) có tỉ lệ PVA (Polyvinyl alcohol) và AA (Acid acrylic) khác nhau theo khối lượng (w/w) được điều chế bằng phản ứng ghép bức xạ gamma Co-60. Các yếu tố ảnh hưởng tới hàm lượng gel tạo thành đã được khảo sát. Ở liều chiếu xạ 20 kGy lượng gel tạo thành đạt 92,39% với độ trương nước khoảng 905%. Các đặc trưng tính chất và cấu trúc của vật liệu đã được xác định bằng Phổ hồng ngoại chuyển đổi chuỗi Fourier (FT-IR) và phân tích nhiệt quét vi sai (DSC). Hình thái bề mặt trước và sau khi ghép mạch bức xạ được xác định bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM). Các yếu tố ảnh hưởng đến sự hấp thu kim loại như pH, thời gian hấp thu và nồng độ các ion kim loại sử dụng ban đầu cũng đã được nghiên cứu. Các kết quả nghiên cứu cho thấy rằng, lượng hấp thu đạt cực đại của vật liệu sau 200 phút ở pH 5 đối với Pb^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} và Ni^{2+} lần lượt là 178 mg/g, 161 mg/g, 117 mg/g và 110 mg/g.

Từ khóa: Copolyme; ghép bức xạ; PVA-g-AA

I. MỞ ĐẦU

Ngày nay, cùng với sự phát triển của các ngành công nghiệp là quá trình ô nhiễm môi trường đất và nước do các kim loại nặng được thải ra thông qua hoạt động sản xuất hay sinh hoạt làm ảnh hưởng nghiêm trọng tới sức khỏe con người và hệ sinh thái. Bằng cách nào đó chúng xâm nhập vào cơ thể con người. Trong cơ thể, chúng không bị chuyển hóa, mà được chuyển từ bộ phận này sang bộ phận khác và tích tụ lại trong một số cơ quan với hàm lượng tăng dần theo thời gian tiếp xúc. Các ion kim loại Zn, Co, Ni, Pb có độ hòa tan trong môi trường rất lớn, khi có mặt trong cơ thể ở nồng độ cao những ion này chuyển hóa và gây hại cho sức khỏe con người như: Tồn thương nội tạng, tổn thương hệ thần kinh, ung thư và thậm chí có thể tử vong [1].

Do đó, vấn đề loại bỏ các ion kim loại nặng từ nước thải và nước thải công nghiệp đã trở thành vấn đề hết sức cần thiết. Có nhiều phương pháp được áp dụng nhằm tách các ion kim loại nặng ra khỏi môi trường nước như: phương pháp hấp phụ, phương pháp trao đổi ion, phương pháp kết tủa... Trong đó phương pháp hấp phụ được áp dụng rộng rãi và cho kết quả rất khả thi bởi vì hiệu quả cao, chi phí thấp, dễ dàng thu gom xử lý. Gần đây, việc sử dụng các hydrogel để xử lý và hấp thu các ion kim loại đã và đang được nghiên cứu và ứng dụng rộng rãi. Vì có cấu trúc mạng ba chiều do đó các vật liệu hydrogel chỉ trương mà không tan trong nước. Ngoài ra, các vật liệu này thường chứa các nhóm chức ưa nước khác nhau như (COOH, OH, NH₂) trong cấu trúc mạng của nó nên dễ dàng hấp thu được các ion kim loại có trong nước thải. Polyvinyl alcohol là một loại polymer công nghiệp vô cùng phổ biến, có cấu trúc đơn giản và khả năng phân hủy sinh học. Quá trình phân hủy của chúng là do tác động của nước, vi khuẩn đảm nhiệm, không đòi hỏi năng lượng, không tạo ra các chất độc hại, đồng thời góp phần giải quyết nhu cầu sử dụng của con người mà không để lại tác hại cho môi trường. Bên cạnh đó việc ghép với acid acrylic góp phần làm tăng độ bền, tính linh hoạt, đặc tính thủy phân, hành vi trương nở của polyvinyl alcohol để phù hợp cho các mục đích sử dụng khác nhau [2-3].

Hydrogel có thể được điều chế bằng phương pháp vật lý, hóa học nhưng phương pháp sử dụng bức xạ gamma Co-60 để ghép khâu mạch tạo mạng lưới không gian 3 chiều được cho là

hiệu quả nhất do có tính ưu việt sau: tốc độ phản ứng nhanh, có thể kiểm soát tốc độ phản ứng và đặt biệt không cần sử dụng chất khơi mào hóa học nên sản phẩm thu được có độ sạch cao [4-6]. Trong báo cáo này trình bày các kết quả nghiên cứu về ảnh hưởng của các thông số gia công đến hàm lượng gel, độ trương nước và khả năng hấp thụ các ion kim loại của vật liệu copolymer điều chế bằng kỹ thuật chiếu xạ gamma Co-60 từ Polyvinyl Alcohol và Acid Acrylic (PVA-g-AA).

II. NỘI DUNG

II.1 PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

- Điều chế copolymer bằng kỹ thuật ghép bức xạ

Copolymer PVA-g-AA được tổng hợp bằng phản ứng trùng hợp gốc tự do dưới tác dụng của bức xạ gamma Co-60.

Hòa tan 10g PVA trong 90ml nước cất, khuấy đều bằng máy khuấy cơ với tốc độ 250 vòng/phút, ở nhiệt độ 80 °C. Dung dịch được khuấy liên tục trong 5 giờ sau đó làm nguội đến nhiệt độ phòng. Tiếp theo, thêm từ từ một lượng AA vào để đạt các tỉ lệ PVA:AA (w/w) là 1:1; 1:2 và 1:3. Khuấy đều bằng máy khuấy cơ với tốc độ 500 vòng/phút trong 60 phút. Hỗn hợp sau khi khuấy được chia nhỏ vào các túi PE sau đó chiếu xạ trên thiết bị chiếu xạ Gamma Chamber 5000 ở khoảng liều xạ 0-25 kGy. Mẫu sau khi chiếu xạ được sấy khô ở 40 °C đến khối lượng không đổi và xác định các đặc trưng tính chất.

-Xác định các đặc trưng tính chất của copolymer

Tinh sạch copolymer và xác định hàm lượng gel tạo thành

Các mẫu copolymer khô được ngâm trong nước cất trong 12 giờ ở 80°C, lấy ra và rửa bằng nước nóng để loại bỏ phần hòa tan, sau đó sấy khô đến khối lượng không đổi ở nhiệt độ 40°C. Mẫu sau khi sấy khô được nghiền nhỏ, bảo quản trong các túi PE. Các mẫu copolymer sau khi tinh sạch sẽ được sử dụng để kiểm tra các đặc trưng tính chất.

Hàm lượng gel tạo thành được tính toán theo công thức sau:

$$\text{Gel (\%)} = \frac{W_d}{W_0} \cdot 100 \quad (1)$$

Trong đó W_d và W_0 lần lượt là các khối mẫu khô sau và trước khi chiết.

Độ trương nước bão hòa

Độ trương nước bão hòa (TNBH) được xác định bằng phương pháp Tea Bag: cân 1 lượng copolymer đã tinh sạch M_1 cho vào túi vải không thấm nước có khối lượng là M_0 , sau đó ngâm trương trong nước 24h. Sau đó, để ráo nước hoặc thấm nước bằng giấy thấm cho tới khi không còn thấy nước nhỏ giọt và cân khối lượng (M_2). Thí nghiệm lặp lại 3 lần lấy kết quả trung bình. Độ trương nước bão hòa của chitosan được tính theo công thức:

$$\text{TNBH(\%)} = \frac{M_2 - M_0}{M_1} \cdot 100 \quad (2)$$

Trong đó: - M_0 là khối lượng của túi vải

- M_1 là khối lượng của copolymer ban đầu

- M_2 là khối lượng copolymer và túi vải sau khi trương nước

- Khảo sát khả năng hấp thụ các ion kim loại của copolymer

Cân 0,1g copolymer khô đã tinh sạch cho vào bình tam giác có chứa 100 mL dung dịch Pb^{2+} nồng độ 200 mg/L. Khuấy trên máy khuấy từ với tốc độ khuấy là 250 vòng/phút trong 150 phút. Dung dịch sau đó đem đi lọc và xác định nồng độ Pb^{2+} còn lại trong dung dịch bằng phương pháp đo phổ hấp thụ nguyên tử AAS. Tiến hành thí nghiệm tương tự với các ion Co^{2+} , Ni^{2+} và Zn^{2+} .

- Khảo sát ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp thụ các ion kim loại của copolymer

Cân 0,1g copolymer khô đã tinh sạch cho vào bình tam giác có chứa 100 mL dung dịch Pb^{2+} nồng độ 200 mg/L. Khuấy trên máy khuấy từ với tốc độ khuấy là 250 vòng/phút, chỉnh pH dung dịch nằm trong khoảng 2-6. Việc tăng pH hơn nữa không được tiến hành, do khả năng kết tủa ở pH trên giá trị này [9]. Tiếp tục khuấy trong 150 phút. Dung dịch sau đó đem đi lọc và xác định nồng độ Pb^{2+} còn lại trong dung dịch bằng phương pháp đo phổ hấp thụ nguyên tử AAS. Tiến hành thí nghiệm tương tự với các ion Co^{2+} , Ni^{2+} và Zn^{2+} . Các dung dịch HNO_3 0,1M; 0,01M và $NaOH$ 0,1M; 0,01M được dùng để hiệu chỉnh pH.

- Xác định dung lượng hấp thụ các ion kim loại của copolymer

Cân 0,1 gam copolymer rồi lần lượt cho vào bình tam giác 250mL chứa 100 mL dung dịch ion Pb^{2+} nồng độ 200mg/L khuấy tốc độ 250 vòng/phút, thời gian khuấy lần lượt là 30, 60, 90, 120, 150, 180 và 240 phút. Dung dịch sau khi khuấy được lọc và xác định dung lượng hấp thụ ion kim loại của copolymer bằng phương pháp AAS trên máy quang phổ hấp thụ nguyên tử Shimadzu A4-6800, Nhật Bản.

Hiệu suất hấp thụ được tính theo công thức:

$$H\% = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \cdot 100 \quad (3)$$

Trong đó:

C_0 là nồng độ kim loại ban đầu trong dung dịch (mg/L).

C_e là nồng độ ion kim loại còn lại trong dung dịch (mg/L).

Dung lượng hấp phụ được tính theo công thức:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{W} \quad (4)$$

Trong đó:

q_e là lượng ion kim loại bị hấp phụ (mg/g).

C_0 là nồng độ kim loại ban đầu trong dung dịch (mg/L).

C_e là nồng độ ion kim loại còn lại trong dung dịch (mg/L).

W là khối lượng chất hấp thụ đã dùng (g).

V thể tích dung dịch (L).

- Mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir

Mô hình đẳng nhiệt Langmuir [7] giả sử rằng sự hấp phụ ion kim loại được xảy ra trên bề mặt của chất hấp phụ đơn lớp (monolayer), ở đây không có sự tương tác giữa các ion bị hấp phụ, khi đó Langmuir mô tả quá trình tương tác giữa chất hấp phụ và ion kim loại bị hấp phụ bằng phương trình tuyến tính có dạng:

$$\frac{C_e}{q_c} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{q_m \cdot K_L} \quad (5)$$

Trong đó:

q_e (mg/g): độ hấp phụ bằng lượng chất tan bị hấp phụ bởi một đơn vị khối lượng chất hấp phụ ở trạng thái cân bằng

K_L : hằng số hấp phụ Langmuir

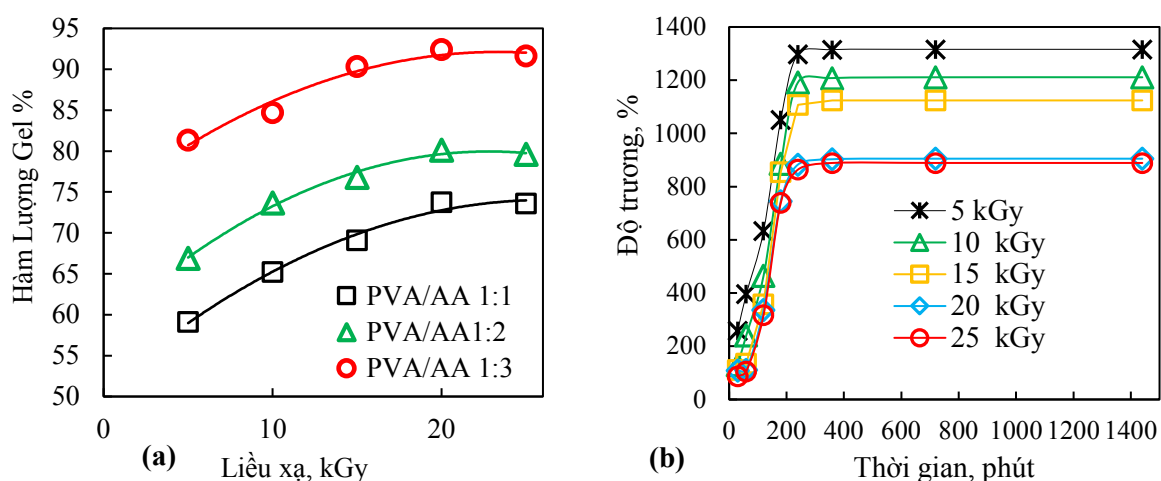
C_e (mg/L): nồng độ của chất tan trong pha lỏng ở trạng thái cân bằng

Mỗi thí nghiệm tiến hành 3 lần lấy giá trị trung bình.

Xử lý số liệu thực nghiệm: Kết quả đánh giá và xử lý số liệu bằng phần mềm SPSS 16.0. Sử dụng phân tích phương sai một yếu tố với mức tin cậy là 95% ($p < 0,05$).

II.2 KẾT QUẢ THẢO LUẬN

- Ảnh hưởng của liều xạ tới hàm lượng gel tạo thành



Hình 1. Ảnh hưởng của liều xạ tới hàm lượng gel (a) và độ trương (b) của vật liệu

Ảnh hưởng của liều xạ đến hàm lượng gel tạo thành với các tỷ lệ PVA/AA khác nhau được trình bày ở hình 1a. Kết quả khảo sát cho thấy liều chiếu xạ có ảnh hưởng rất lớn đến hàm lượng gel tạo thành. Hàm lượng gel tạo thành tăng theo liều xạ và hàm lượng AA sử dụng. Điều này có thể giải thích rằng, monome AA chứa liên kết đôi C=C không bão hòa, dưới tác dụng của bức xạ sẽ hình thành gốc tự do $-\text{[CH}_2\text{-CH}^*\text{-COOH]}_n\text{-}$ và các gốc tự do này sẽ liên kết vào mạch chính của PVA tạo các liên kết ngang từ đó gel được hình thành. Ngoài ra, khi liều xạ càng cao thì mức độ hình thành liên kết ngang trong phân tử copolymer càng nhiều do đó mức độ hình thành gel lớn hơn. Tuy nhiên, khi ở khoảng liều xạ trên 20 kGy mức độ hình thành gel bão hòa và có dấu hiệu suy giảm. Nguyên nhân có thể là khi ở khoảng liều xạ 0-20 kGy quá trình khâu mạch bức xạ diễn ra và hàm lượng gel tạo thành bắt đầu tăng. Nhưng ở khoảng liều xạ 20-25 kGy quá trình khâu mạch bức xạ và cắt mạch bức xạ copolymer xảy ra đồng thời với mức độ khác nhau dẫn đến hàm lượng gel tạo thành bị hạn chế và có thể suy giảm. Cụ thể trong khoảng liều xạ từ 5-20 kGy hàm lượng gel tạo thành tăng dần, đạt 92,39 % tại liều xạ 20 kGy đối với mẫu copolymer có tỉ lệ PVA/AA là 1:3 (w/w) khi tăng liều xạ lên 25 kGy hàm lượng gel tạo thành suy giảm chỉ đạt 91,61%.

- Ảnh hưởng của liều xạ đến độ trương nước của vật liệu copolymer theo thời gian

Ảnh hưởng của liều xạ đến độ trương nước của vật liệu copolymer tỉ lệ PVA/AA là 1:3 (w/w) theo thời gian được trình bày trên hình 1b. Kết quả khảo sát cho thấy, độ trương nước của vật liệu copolymer tăng theo thời gian và đạt trạng thái bão hòa sau 360 phút. Các nghiên cứu cũng chỉ ra rằng, độ trương nước bão hòa tỉ lệ nghịch với với liều xạ, nghĩa là khi tăng dần liều xạ lên thì độ trương nước của vật liệu copolymer giảm trong cùng một điều kiện. Cụ thể độ trương nước bão hòa của vật liệu copolymer chiếu xạ 5; 10; 15; 20 và 25 kGy lần lượt là 1315; 1208; 1124; 903 và 889%. Điều này cho thấy, khi chiếu xạ ở liều xạ cao mức độ khâu mạch càng lớn và làm hạn chế khả năng trương nước của vật liệu.

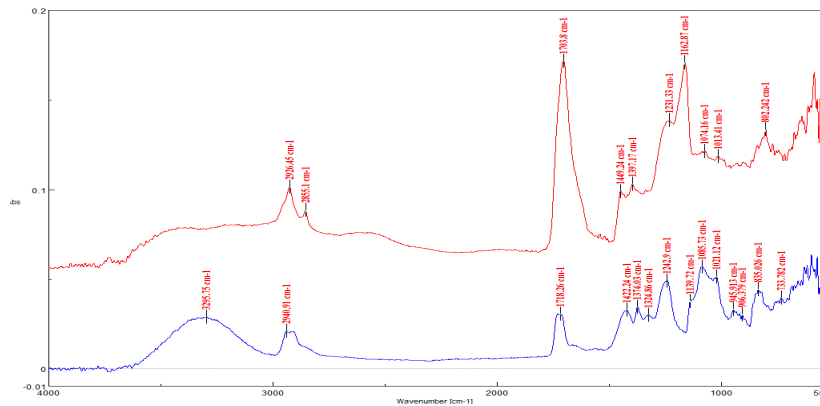
- Các đặc trưng tính chất của copolymer

Phổ hồng ngoại

Phổ hồng ngoại IR của PVA và PVA-g-AA cho kết quả ở hình 2. Trên phổ hồng ngoại của PVA (3a) có đỉnh hấp thụ ở 3295 cm^{-1} đặc trưng cho dao động của O-H và đỉnh hấp thụ tại 2940 cm^{-1} đặc trưng cho dao động của O-H. Đỉnh hấp thụ ở 1718 cm^{-1} đặc trưng cho dao động của nhóm C=O trong phân tử của PVA. Ngoài ra, các đỉnh hấp thụ từ $1324\text{--}1425\text{ cm}^{-1}$ đặc trưng cho dao động biến dạng của nhóm $-\text{CH}_2$, các đỉnh hấp thụ 1139 và 1085 cm^{-1} tương ứng cho dao động của C-C và C-O, khoảng số sóng từ $906\text{--}1085\text{ cm}^{-1}$ đặc trưng cho dao

động của nhóm C–O–C.

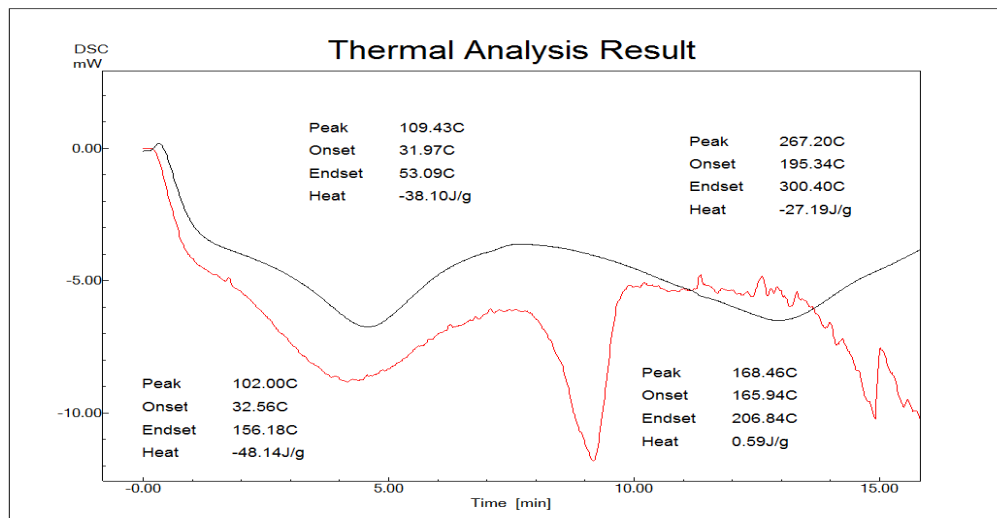
Trên phổ hồng ngoại của PVA-g-AA (3b) cho thấy có sự chồng chéo của dao động O-H trong nhóm carboxylic với nhóm alcohol O-H của phân tử PVA và một dao động rất mạnh tại 1703 cm^{-1} tương trưng cho dao động của C=O của nhóm carboxylic có trong mạch PVA. Ngoài ra, dao động kéo CO của PVA ở 1718 cm^{-1} đã chuyển dịch về 1703 cm^{-1} và cường độ của nó tăng lên cho thấy các tương tác liên kết hydro của PVA đã được thay thế bằng tương tác liên kết hydro giữa PVA và AA. Kết quả khảo sát cũng cho thấy dao động kéo dài C-O ở 1085 cm^{-1} được giảm nhẹ và dịch về 1074 cm^{-1} và dao động của C-C tăng lên dịch chuyển lên 1162 cm^{-1} . Điều này là do phản ứng ester hóa giữa các nhóm axit cacboxylic trong phân tử polyacrylic acid và nhóm hydroxyl trong phân tử PVA [5].



Hình 2. Phổ hồng ngoại của PVA (a), và PAA-g-AA (b)

Phân tích nhiệt vi sai DSC

Trên giản đồ nhiệt ở hình 3 cho thấy nhiệt độ nóng chảy T_m và nhiệt độ chuyển thủy tinh thể T_g của PVA (a) và PVA-g-AA (b) có sự thay đổi rõ ràng. Với mẫu PVA(a) T_m ở nhiệt độ 102°C đặc trưng nhiệt độ chuyển pha thủy tinh và T_m là 165°C đặc trưng cho nhiệt độ nóng chảy của PVA. Ở giản đồ nhiệt của PVA-g-AA (b) ngoài T_m ở nhiệt độ $109,43^{\circ}\text{C}$ đặc trưng nhiệt độ chuyển pha thủy tinh và sự mất nước hấp thụ của vật liệu ghép T_m ở nhiệt độ $268,20^{\circ}\text{C}$ cho thấy sự phá hủy các liên kết chéo trong phân tử copolymer, điều này cũng phù hợp với nghiên cứu của Raju và cộng sự (2003) [8].

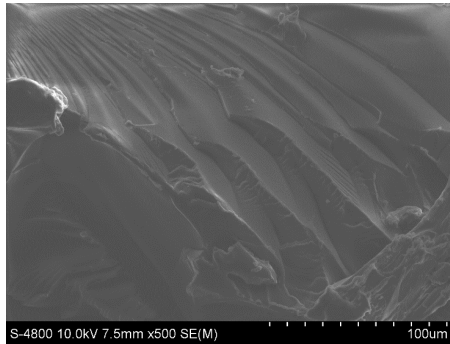


Hình 3. Giản đồ nhiệt của của PVA và PAA-g-AA

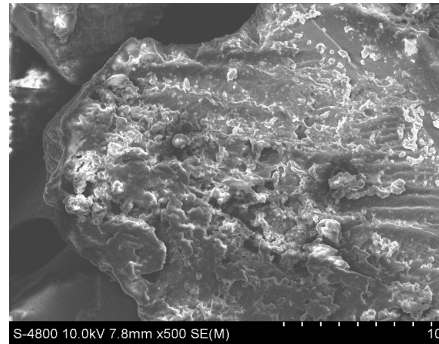
Ảnh SEM của PVA và PVA-g-AA

Kết quả chụp ảnh SEM ở hình 4 cho thấy PVA có bề mặt khá bằng phẳng và đơn giản. Tuy nhiên sau khi tiến hành ghép AA bằng kỹ thuật bức xạ lên phân tử PVA ở hình 5 cho

thấy, bề mặt của vật liệu ghép rất gồ ghề phức tạp hơn. Ngoài ra trên bề mặt có rất nhiều lỗ mao quản nhỏ, điều này cho thấy AA đã được ghép lên PVA và polymer ghép bức xạ rất thích hợp làm vật liệu hấp thụ.



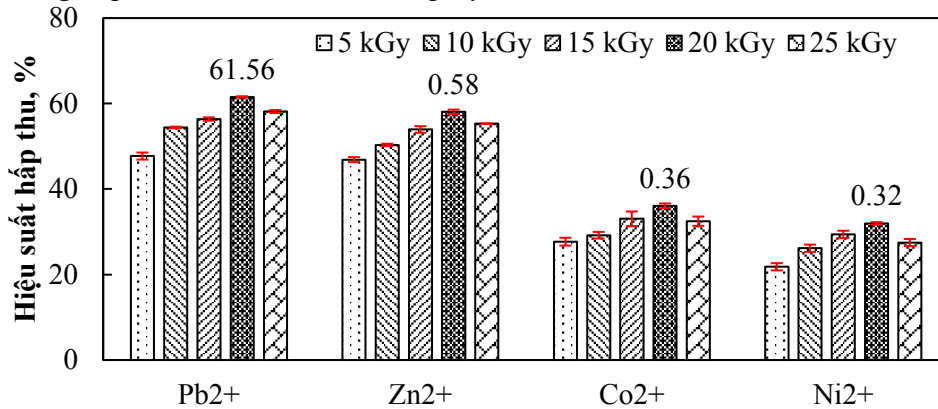
Hình 4. Ảnh SEM của PVA



Hình 5. Ảnh SEM của PVA-g-AA

- Khả năng hấp thụ các ion kim loại của vật liệu copolymer

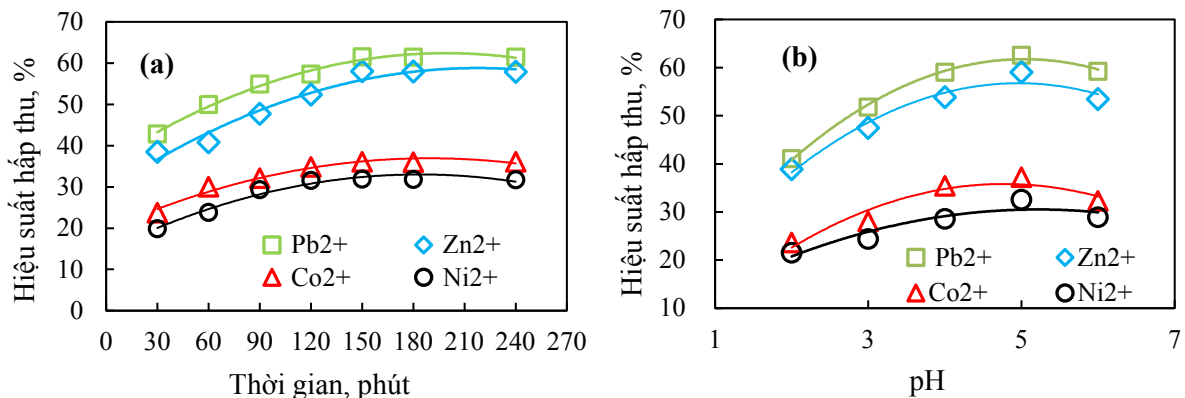
Khả năng hấp thụ ion kim loại của copolymer ở các liều chiếu xạ khác nhau



Hình 6. Khả năng hấp thụ ion kim loại của copolymer

Khả năng hấp thụ các ion kim loại Pb²⁺; Ni²⁺; Zn²⁺ và Co²⁺ nồng độ 200 ppm của copolymer chiếu xạ với các liều xạ khác nhau trong 150 phút được trình bày trên hình 6. Các kết quả nghiên cứu cho thấy khi liều xạ tăng dần thì hiệu suất hấp thụ các ion kim loại của vật liệu copolymer tăng. Kết quả nghiên cứu cũng cho thấy copolymer chiếu xạ ở liều xạ 20 kGy có hiệu suất hấp thụ cao nhất đối với các ion kim loại Pb²⁺; Zn²⁺; Co²⁺ và Ni²⁺ lần lượt là 61,56; 58,08; 36,08 và 31,95%. Mặt khác, copolymer chiếu xạ ở liều xạ 25 kGy cho hiệu suất hấp thụ thấp hơn khi chiếu xạ ở liều xạ 20 kGy cho thấy, ở liều xạ cao hơn 20 kGy sẽ xảy ra quá trình cắt mạch làm đứt gãy các liên kết của các nhóm chức. Vì vậy, hiệu suất hấp thụ của vật liệu sẽ giảm dần.

Ảnh hưởng của thời gian đến khả năng hấp thụ của vật liệu



Hình 7. Ảnh hưởng của thời gian (a) và pH (b) đến khả năng hấp thụ của vật liệu

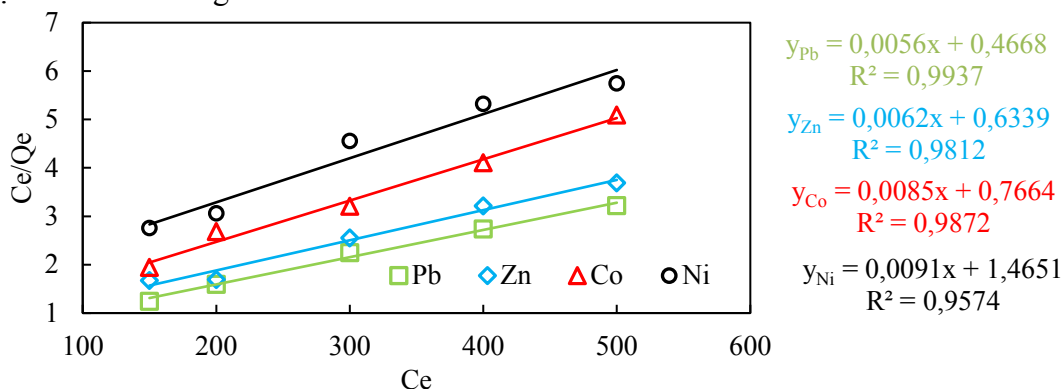
Ảnh hưởng của thời gian đến khả năng hấp thu các ion kim loại của vật liệu copolyme được chỉ ra trong hình 7a. Các kết quả nghiên cứu cho thấy hiệu suất hấp thu của vật liệu tăng theo thời gian và đạt trạng thái bão hòa ở 240 phút. Cụ thể, hiệu suất hấp thu các ion kim loại sau 240 phút của copolyme tương ứng với các ion kim loại Pb^{2+} ; Zn^{2+} ; Co^{2+} và Ni^{2+} lần lượt là 61,50; 57,94; 36,13 và 31,77%.

Ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp thu của vật liệu

Ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp thu của vật liệu trong khoảng pH 2-6 được trình bày trong hình 7b. Kết quả khảo sát cho thấy hiệu suất hấp thu các ion kim loại của vật liệu ở các môi trường pH khác nhau không có quy luật nhất định. Cụ thể, khi pH tăng trong khoảng từ 2-5 thì hiệu suất hấp thu các ion kim loại tăng, nhưng khi tiếp tục tăng pH = 6 thì hiệu suất hấp thu của copolyme lại giảm. Như vậy khi pH thấp thì làm gia tăng ion H^+ trên bề mặt chất hấp phụ, điều này gây nên tương tác tĩnh điện mạnh giữa bề mặt chất hấp phụ tích điện dương làm cản trở sự tương tác tĩnh điện giữa các nhóm chức trong phân tử copolyme với các ion kim loại tồn tại dưới dạng Pb^{2+} ; Zn^{2+} ; Co^{2+} và Ni^{2+} . Ngược lại khi pH > 6 thì có sự cạnh tranh hấp phụ giữa ion OH^- diễn ra bề mặt chất hấp phụ và trong dung môi, làm giảm khả năng hấp phụ của copolyme.

- Dung lượng hấp thu của copolyme

Trên cơ sở các điều kiện thời gian, pH tối ưu đã tìm được, tiến hành quá trình hấp phụ với nồng độ Pb^{2+} ; Zn^{2+} ; Co^{2+} và Ni^{2+} ban đầu khác nhau. Các dữ liệu hấp phụ được phân tích theo mô hình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir. Dạng tuyến tính của phương trình Langmuir được biểu diễn trong hình 8.



Hình 8. Dạng tuyến tính của phương trình Langmuir đối với Pb^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} và Ni^{2+}

Kết quả nghiên cứu cho thấy mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir mô tả khá chính xác sự hấp phụ của Pb^{2+} ; Zn^{2+} ; Co^{2+} và Ni^{2+} lên vật liệu copolyme. Dung lượng hấp phụ cực đại q_{max} của copolyme đối với Pb^{2+} ; Zn^{2+} ; Co^{2+} và Ni^{2+} lần lượt là 178,57; 161,29; 117,64 và 109,89 mg/g. Năng lượng liên kết b ($K_{q_{max}}$) trong trường hợp này là: Pb^{2+} : 0,4668; Zn^{2+} : 0,6339; Co^{2+} : 0,7664 và Ni^{2+} : 0,9574.

III. KẾT LUẬN

Sử dụng kỹ thuật ghép bức xạ AA lên phân tử PVA được thực hiện trong khoảng liều xạ 0-25 kGy, hàm lượng gel tạo thành phụ thuộc vào liều xạ và đạt 92,39% tại liều xạ 20 kGy. Sự hình thành các liên kết ngang trong phân tử copolyme làm cho vật liệu chỉ trương mà không tan trong nước với độ trương khoảng 903%. Các kết quả phân tích FT-IR và DSC chứng minh rằng AA đã được ghép lên khung của PVA thông qua sự hình thành các liên kết ngang thông qua phản ứng ester hóa giữa các nhóm axit cacboxylic trong phân tử polyacrylic acid và nhóm hydroxyl trong phân tử PVA. Ảnh SEM cho thấy bề mặt của vật liệu ghép rất gồ ghề phức tạp hơn và trên bề mặt có rất nhiều lỗ mao quản nhỏ, điều này cho thấy AA đã được ghép lên PVA. Các yếu tố ảnh hưởng đến lượng hấp thu của hydrogel như pH, thời gian, nồng độ ion kim loại ban đầu đã được nghiên cứu và cho thấy khả năng ứng dụng cao trong

lĩnh vực xử lý ô nhiễm môi trường.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Lê Huy Bá, “Độc học môi trường cơ bản”, Nxb Đại học Quốc gia Thành phố Hồ Chí Minh (2008).
- [2] Barakat, M. A. (2011). “New Trends in Removing Heavy Metals from Industrial Wastewater.” *Arabian Journal of Chemistry* 4 (4): 361-77.
- [3] Yahya H.F. Al-qudah, Ghada A. Mahmoud, M.A. Abdel Khalek. (2014) “Radiation crosslinked poly (vinyl alcohol)/acrylic acid copolymer for removal of heavy metal ions from aqueous solutions” *Journal of Radiation Research and Applied Sciences* 7, 135-145.
- [4] N.A.Maziad, M.Mohsen, E.Gomaa and R.Mohammed (2015) “Radiation Copolymerization of Hydrogels Based in Polyacrylic Acid/Polyvinyl Alcohol Applied in Water Treatment Processes” *Journal of Materials Science and Engineering A* 5, 11-12.
- [5] Al-Qudah, F., Mahmoud, G. A. and Abdel-Khalek, M. A. (2014). “Radiation Crosslinked Poly (Vinyl Alcohol)/Acrylic Acid Copolymer for Removal of Heavy Metal Ions from Aqueous Solutions.” *Journal of Radiation Research and Applied Sciences* 7 (2): 135-45.
- [6] Abd El-Mohdy, H. L., Hegazy, E. A., El-Nesr, E. M. and El-Wahab, M. A. (2013). “Metal Sorption Behavior of Poly(N-Vinyl-2-Pyrrolidone)/(Acrylic Acid-Co-Styrene) Hydrogels Synthesized by Gamma Radiation.” *Journal of Environmental Chemical Engineering* 1 (3): 328-338.
- [7] Dada A.O, Olalekan A.P, Olatunya A.M. , DADA O. (2012), " Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin–Radushkevich Isotherms Studies of Equilibrium Sorption of Zn^{2+} Unto Phosphoric Acid Modified Rice Husk.", *Journal of Applied Chemistry*, 3 (1), 38-45.
- [8] Ch. Linga Raju, J. L. Rao, B. C. V. Reddy & K. Veera Brahmam (2007) “Thermal and IR studies on copper doped polyvinyl alcohol” *Bulletin of Materials Science* 30, 215–218.
- [9] Paulino, A.T., Belfiore, A.T., Kubota, L.T., Muniz, E.C., Almeida, V.C., & Tambourgi, E.B. (2011). Effect of magnetite on the adsorption behavior of Pb(II), Cd(II), and Cu(II) in chitosan-based hydrogels. *Desalination*, 275, 187-196.

STUDY ON THE ADSORPTION OF HEAVY METAL IONS Pb^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} FROM AQUEOUS SOLUTION OF COPOLYME PREPARED BY GAMMA INDUCED RADIATION POLYMERIZATION

PHAM BAO NGOC, NGUYEN GIANG, LE VAN TOAN, LE XUAN CUONG, NGUYEN MINH HIEP, VU NGOC BICH ĐAO, TRAN THI TAM, LE VAN THUC, LE THI THUY LINH, LE THI BICH THY, HAN HUYNH DIEN AND NGUYEN TRONG HOANH PHONG*

Radiation technology and Biotechnology Center, Nuclear Research Institute

Email: sharahio@yahoo.com

Abstract: Copolymer hydrogel (PVA-g-AA) having varied PVA (Polyvinyl alcohol) and AA (Acrylic Acid) content is prepared by gamma induced radiation polymerization. The parameters of affecting the gel fraction yield have been studied. The gel fraction and the swelling property are found to be 92.39% and 905% respectively at absorbed dose 20 kGy. Characteristics of product were determined by Fourier Transform Infrared (FTIR) spectrometer and Differential Scanning Calorimeter (DSC). The surface morphology of PVA and copolymer has been studied with Scanning Electron Microscope (SEM). The factors affecting the metal uptake such as pH, time, and initial feed metal concentration were investigated. It is found that, at pH 5 and after 200 minute the maximum adsorption amount is 178 mg/g, 161 mg/g, 117 mg/g and 110 mg/g for Pb^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} and Ni^{2+} respectively.

Key words: Copolymer; radiation polymerization; PVA-g-AA