

Nghiên cứu khả năng hấp phụ các ion kim loại Co^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} của vật liệu copolyme điều chế bằng kỹ thuật ghép 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 Huỳnh Điện, Nguyễn Trọng Hoàn Phong*

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

Ngày nhận bài 17/8/2020; ngày chuyển phản biện 21/8/2020; ngày nhận phản biện 30/9/2020; ngày chấp nhận đăng 6/10/2020

Tóm tắt:

Copolyme (PVA-g-AA) có tỷ 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 (FTIR) 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 phụ kim loại như pH, thời gian hấp phụ và nồng độ các ion kim loại sử dụng ban đầu cũng đã được nghiên cứu. Kết quả cho thấy, lượng hấp phụ cực đại của vật liệu sau 240 phút ở pH=5 đối với Pb^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} và Ni^{2+} lần lượt là 178, 161, 117 và 110 mg/g.

Từ khóa: copolyme, ghép bức xạ, PVA-g-AA.

Chỉ số phân loại: 1.4

Đặt vấn đề

Ngày nay, đi cùng với sự phát triển của các ngành công nghiệp là sự ô nhiễm môi trường đất và nước do các kim loại nặng được thải ra thông qua các hoạt động sản xuất hay sinh hoạt của con người, làm ảnh hưởng nghiêm trọng tới sức khỏe con người và hệ sinh thái. Trong cơ thể, chúng không bị chuyển hóa, mà được chuyển từ bộ phận này sang bộ phận khác, bị đào thải qua đường bài tiết 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: tổn 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 sinh hoạt và nước thải công nghiệp đã trở thành vấn đề cấp 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, copolyme để hấp phụ các ion kim loại đã được nghiên cứu và ứng dụng rộng rãi vì 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 nên dễ dàng hấp phụ được các ion kim loại có trong nước thải [2, 3].

*Tác giả liên hệ: Email: sharahio@yahoo.com

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 đặc biệt không cần sử dụng chất xúc tác nên sản phẩm thu được có độ sạch cao [4-6]. Bài báo trình bày kết quả nghiên cứu về ảnh hưởng của các thông số gia công đến hàm lượng gel, độ trương nước và khả năng hấp phụ các ion kim loại của vật liệu copolyme được điều chế bằng kỹ thuật chiếu xạ gamma Co-60 từ Polyvinyl alcohol và Acid acrylic (PVA-g-AA).

Phương pháp nghiên cứu

Điều chế copolyme bằng kỹ thuật ghép bức xạ

Copolyme 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 10 g PVA trong 90 ml 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 tỷ 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.

Study on the adsorption of heavy metal ions Pb^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} from the aqueous solution of the copolymer prepared by gamma induced radiation polymerization

Bao Ngoc Pham, Giang Nguyen, Van Toan Le, Xuan Cuong Le, Minh Hiep Nguyen, Ngoc Bich Dao Vu, Thi Tam Tran, Van Thuc Le, Thi Thuy Linh Le, Thi Bich Thy Le, Huynh Dien Han, Trong Hoanh Phong Nguyen*

Radiation Technology and Biotechnology Center,
Dalat Nuclear Research Institute

Received 17 August 2020; accepted 6 October 2020

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 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 an absorbed dose of 20 kGy. Structural and property characteristics were determined by Fourier Transform Infrared (FTIR) spectrometer and Differential Scanning Calorimetry (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 240 minutes the maximum adsorption amount are 178, 161, 117, and 110 mg/g for Pb^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , and Ni^{2+} respectively.

Keywords: copolymer, PVA-g-AA, radiation polymerization.

Classification number: 1.4

Xác định các đặc trưng tính chất của copolyme

Hàm lượng gel tạo thành: các mẫu copolyme khô được ngâm nước cất trong 12 giờ ở $80^{\circ}C$, 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 $40^{\circ}C$. 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.

Tinh sạch copolyme: các mẫu copolyme khô được ngâm nước cất trong 12 giờ ở $80^{\circ}C$, 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 $40^{\circ}C$. Mẫu sau khi sấy khô được nghiền nhỏ, bảo quản trong các túi PE. Các mẫu copolyme sau khi tinh sạch sẽ được sử dụng để kiểm tra các đặc trưng tính chất.

Độ trương nước bão hòa (TNBH): được xác định bằng phương pháp Tea Bag: cân 1 lượng copolyme 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. Tiếp 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 TNBH của vật liệu được tính theo công thức:

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

Khảo sát khả năng hấp phụ các ion kim loại của copolyme

Cân 0,1 g copolyme 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 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 phụ các ion kim loại của copolyme

Cân 0,1 g copolyme 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 250 vòng/phút, chỉnh pH dung dịch nằm trong khoảng 2-6, 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 0,1 M; 0,01 M và $NaOH$ 0,1 M; 0,01 M được dùng để hiệu chỉnh pH.

Xác định dung lượng hấp phụ các ion kim loại của copolyme

Cân 0,1 g copolyme rồi lần lượt cho vào bình tam giác 250 ml chứa 100 ml dung dịch ion Pb^{2+} nồng độ 200 mg/l, khuấy ở 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 phụ ion kim loại của copolyme bằng phương pháp AAS trên máy quang

phổ hấp thụ nguyên tử Shmadzu A4-6800 (Nhật Bản).

Hiệu suất hấp phụ được tính theo công thức:

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

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:

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

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 phụ đã dùng (g), V thể tích dung dịch (l).

Mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir

Irving Langmuir đã xây dựng mô hình hấp phụ với các giả thiết sau [7]: sự hấp phụ xảy ra tại các vị trí xác định trên bề mặt của chất hấp phụ; tất cả các vị trí hấp phụ trên bề mặt vật liệu hấp phụ đều giống nhau; bề mặt của chất hấp phụ được phủ một lớp đơn phân tử chất bị hấp phụ; không có sự tương tác giữa các phân tử chất bị hấp phụ trên bề mặt chất hấp phụ. Khi đó, trong hệ lỏng - rắn, phương trình Langmuir có dạng:

$$q_e = \frac{q_m \cdot K_L \cdot C_c}{1 + K_L \cdot C_c} \quad (5)$$

Dạng tuyến tính phương trình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir:

$$\frac{C_c}{q_e} = \frac{C_c}{q_m} + \frac{1}{q_m \cdot K_L} \quad (6)$$

Trong đó, q_e (mg/g) là độ hấp phụ được tính bằng lượng chất tan bị hấp phụ bởi một đơn vị khối lượng chất hấp phụ ở trạng thái cân bằng, K_L là hằng số hấp phụ Langmuir, C_c (mg/l) là nồng độ của chất tan trong pha lỏng ở trạng thái cân bằng, q_m (mg/g) là lượng chất bị hấp phụ cực đại trên một đơn vị khối lượng chất bị hấp phụ.

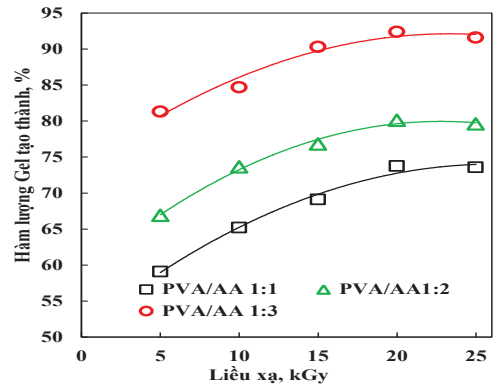
Xử lý số liệu

Số liệu được xử lý bằng phần mềm SPSS 16.0. Sử dụng phân tích phương sai một yếu tố với mức tin cậy là 95% ($p < 0,05$).

Kết quả và thảo luận

Ảnh hưởng của liều xạ tới hàm lượng gel tạo thành và độ trương nước của copolymer

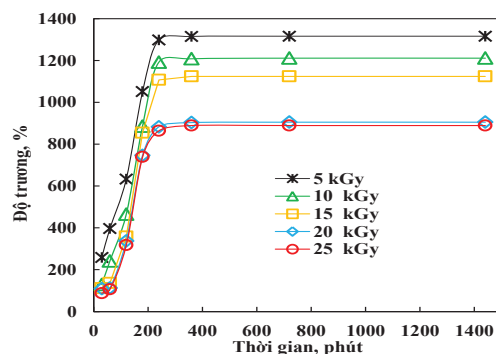
Ảnh hưởng của liều xạ đến hàm lượng gel tạo thành với các tỷ lệ PVA/AA khác nhau được trình bày ở hình 1.



Hình 1. Ảnh hưởng của liều xạ tới hàm lượng gel tạo thành.

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 $-[CH_2-CH^{\bullet}-COOH]_n-$ 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 được lý giải 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 tỷ 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 tỷ lệ PVA/AA là 1:3 (w/w) theo thời gian được trình bày ở hình 2.

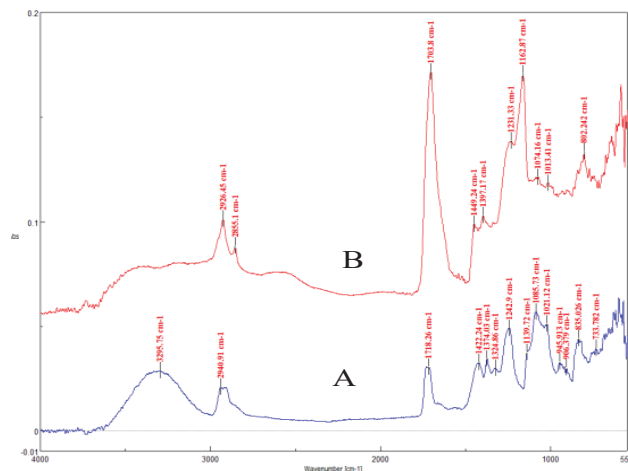


Hình 2. Ảnh hưởng của liều xạ đến độ trương nước của copolymer theo thời gian.

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 TNBH tỷ lệ nghịch với liều chiếu 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 TNBH của vật liệu copolymer chiếu xạ 5; 10; 15; 20 và 25 kGy lần lượt là 1315; 1208; 1124; 905 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.

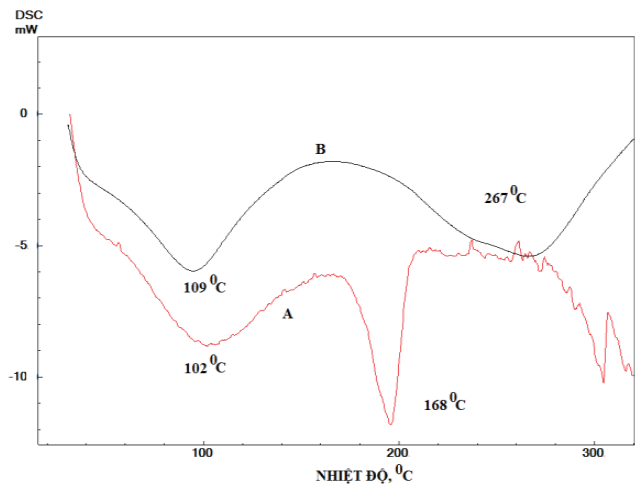
Các đặc trưng tính chất của copolymer

Phổ hồng ngoại: phổ hồng ngoại IR của PVA và PVA-g-AA cho kết quả ở hình 3. Trên phổ hồng ngoại của PVA (hình 3A) có đỉnh hấp thụ ở 3295 cm⁻¹ đặc trưng cho dao động của nhóm O-H và đỉnh hấp thụ tại 2940 cm⁻¹ đặc trưng cho dao động của nhóm C-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 1324-1425 cm⁻¹ đặc trưng cho dao động biến dạng của nhóm -CH₂, các đỉnh hấp thụ 1139 và 1085 cm⁻¹ đặc trưng cho dao động của C-C và C-O, đỉnh hấp thụ từ 906-1085 cm⁻¹ đặc trưng cho dao động của nhóm C-O-C.



Hình 3. Phổ hồng ngoại của PVA (A) và PAA-g-AA (B).

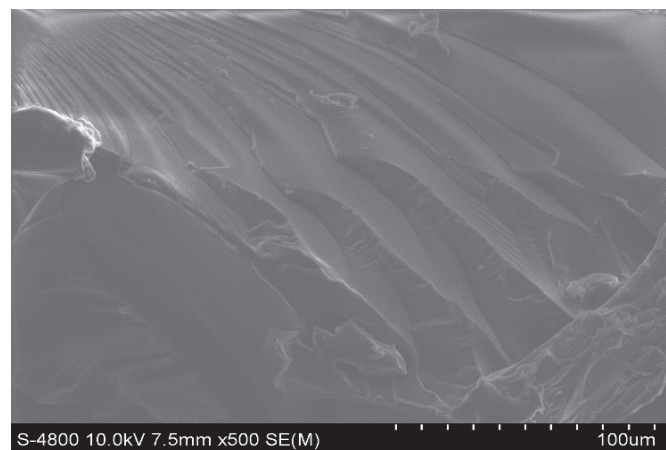
Trên phổ hồng ngoại của PVA-g-AA (hình 3B) cho thấy, có sự chồng chéo của dao động O-H trong nhóm cacboxylic với nhóm alcohol O-H của phân tử PVA và một dao động rất mạnh tại 1703 cm⁻¹ tương ứng cho dao động C=O của nhóm cacboxylic có trong mạch PVA. Ngoài ra, dao động kéo CO của PVA ở 1718 cm⁻¹ đã chuyển 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 acid cacboxylic trong phân tử polyacrylic acid và nhóm hydroxyl trong phân tử PVA.



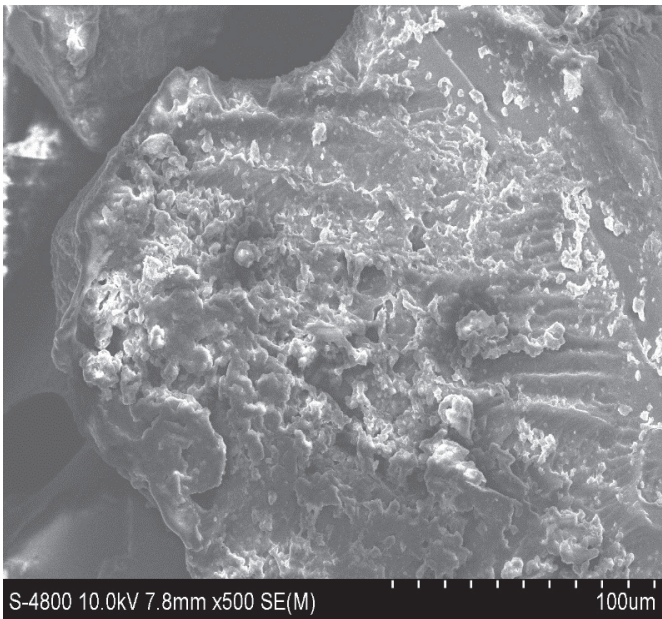
Hình 4. Giải đồ nhiệt của PVA (A) và PAA-g-AA (B).

Phân tích nhiệt vi sai DSC: trên giải đồ nhiệt ở hình 4 cho thấy, nhiệt độ nóng chảy T_m và nhiệt độ chuyển thủy tinh T_g của PVA (A) và PVA-g-AA (B) có sự thay đổi rõ ràng. Với mẫu PVA (hình 4A) 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 giải đồ nhiệt của PVA-g-AA (hình 4B), ngoài T_m ở nhiệt độ 109,43°C đặc trưng nhiệt độ chuyển pha thủy tinh và sự mất nước hấp thụ của vật liệu ghép còn có một T_m ở nhiệt độ 268,20°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 (2007) [8].

Ảnh SEM của PVA và PVA-g-AA: kết quả chụp ảnh SEM của PVA ở hình 5 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 6 cho thấy, bề mặt của vật liệu ghép rất gồ ghề và phức tạp. 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 phụ.



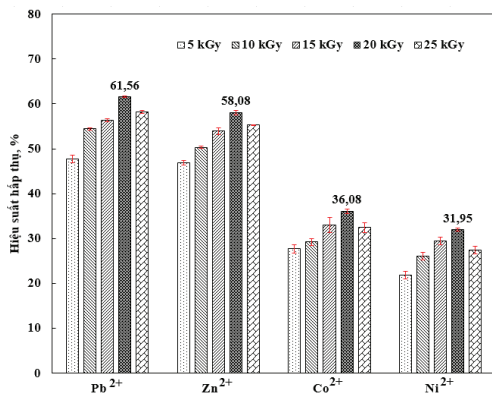
Hình 5. Ảnh SEM của PVA.



Hình 6. Ảnh SEM của PVA-g-AA.

Khả năng hấp phụ các ion kim loại của vật liệu copolymer

Khả năng hấp phụ ion kim loại của copolymer ở các liều chiếu xạ khác nhau: khả năng hấp phụ các ion kim loại Pb^{2+} ; Ni^{2+} ; Zn^{2+} và Co^{2+} nồng độ 200 ppm của copolymer chiếu xạ với các liều xạ khác nhau trong 150 phút được trình bày ở hình 7.

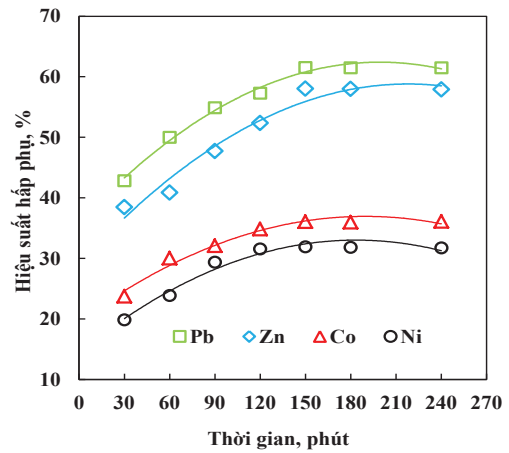


Hình 7. Khả năng hấp phụ ion kim loại của copolymer.

Các kết quả nghiên cứu cho thấy khi liều xạ tăng dần thì hiệu suất hấp phụ 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 phụ cao nhất đối với các ion kim loại Pb^{2+} ; Zn^{2+} ; Co^{2+} và Ni^{2+} 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 phụ thấp hơn, có thể ở liều xạ cao hơn 20 kGy đã xảy ra quá trình cắt mạch làm đứt gãy các liên kết của các nhóm chức. Vì vậy, hiệu suất hấp phụ của vật liệu giảm dần.

Ảnh hưởng của thời gian và pH đến khả năng hấp phụ

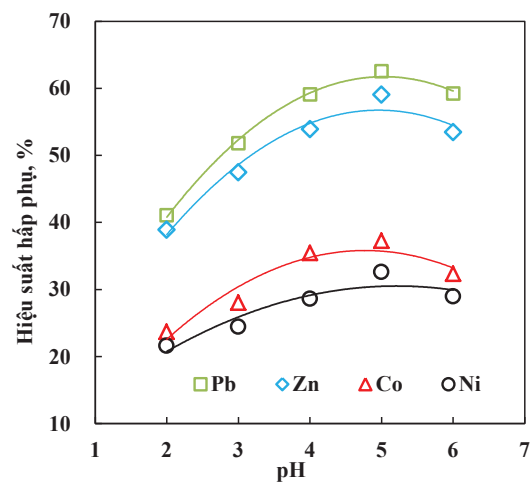
của vật liệu: ảnh hưởng của thời gian đến khả năng hấp phụ các ion kim loại của vật liệu copolymer được chỉ ra ở hình 8.



Hình 8. Ảnh hưởng của thời gian đến khả năng hấp phụ của vật liệu.

Các kết quả nghiên cứu cho thấy hiệu suất hấp phụ của vật liệu tăng theo thời gian và đạt trạng thái bão hòa ở 240 phút. Cụ thể, hiệu suất hấp phụ các ion kim loại sau 240 phút của copolymer 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 phụ của vật liệu trong khoảng pH 2-6 được trình bày ở hình 9.



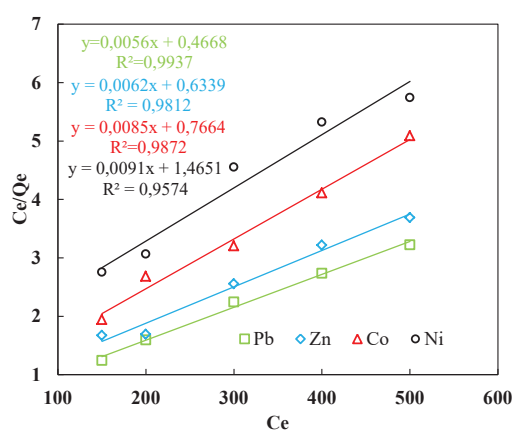
Hình 9. Ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ của vật liệu.

Kết quả khảo sát cho thấy, hiệu suất hấp phụ 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 phụ các ion kim loại tăng, nhưng khi tiếp tục tăng pH=6 thì hiệu suất hấp phụ của copolymer 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 copolymer 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 ở bề mặt chất hấp phụ và trong dung môi, làm giảm khả năng hấp phụ của copolymer.

Dung lượng hấp phụ của copolymer

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 trên hình 10.



Hình 10. Dạng tuyến tính của phương trình Langmuir đối với các ion kim loại.

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 copolymer. Dung lượng hấp phụ cực đại q_{max} của copolymer 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 (Kq_{max}) trong trường hợp này là: $Pb^{2+}=0,4668$; $Zn^{2+}=0,6339$; $Co^{2+}=0,7664$ và $Pb^{2+}=0,9574$.

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 chiếu xạ và đạt 92,39% tại liều xạ 20 kGy. Sự hình thành các liên kết ngang trong phân tử copolymer tạo mạng lưới không gian 3 chiều làm cho vật liệu chỉ trương mà không tan trong nước với độ trương khoảng 905%. Các kết quả phân tích FTIR và DSC chứng

minh rằng AA đã được ghép lên khung của PVA bởi sự hình thành các liên kết ngang thông qua phản ứng ester hóa giữa các nhóm acid 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 và trên bề mặt có rất nhiều lỗ mao quản nhỏ, điều này cho thấy AA đã được ghép lên PVA. Các kết quả nghiên cứu chỉ ra rằng, dung lượng hấp phụ cực đại q_{max} của copolymer 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 (Kq_{max}) trong trường hợp này là: $Pb^{2+}=0,4668$; $Zn^{2+}=0,6339$; $Co^{2+}=0,7664$ và $Pb^{2+}=0,9574$.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Lê Huy Bá (2008), *Độc học môi trường cơ bản*, Nhà xuất bản Đại học Quốc gia TP Hồ Chí Minh.
- [2] M.A. Barakat (2011), "New trends in removing heavy metals from industrial wastewater", *Arabian Journal of Chemistry*, **4(4)**, pp.361-77.
- [3] H.F. Yahya Al-qudah, A. Ghada, M.A. Mahmoud, 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**, pp.135-145.
- [4] N.A. Maziad, M. Mohsen, E. Gomaaand, 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**, pp.11-12.
- [5] H.F. Yahya Al-Qudah, M.A. Mahmoud, Abdel-Khalek (2014), "Radiation crosslinked poly (vinyl alcohol)/acrylic acid copolymer for removal of heavy metal ions from aqueous solutions", *J. Rad. Res. Appl. Sci.* **7(2)**, pp.135-145.
- [6] H.L. Abd El-Mohdy, E.A. Hegazy, E.M. El-Nesr, M.A. Wahab (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)**, pp.328-338.
- [7] A.O. Dada, A.P. Olalekan, A.M. Olatunya, O. DaDa (2012), "Langmuir, freundlich, temkin and dubinin-radushkevich isotherms studies of equilibrium sorption of Zn^{2+} onto phosphoric acid modified rice husk", *Journal of Applied Chemistry (IOSR-JAC)*, **3(1)**, pp.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**, pp.215-218.