

NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO MÀNG SỢI NANO CHITOSAN/POLY VINYL ALCOHOL ỨNG DỤNG LOẠI BỎ ION KIM LOẠI NẶNG TRONG NƯỚC

STUDY ON FABRICATION OF CHITOSAN/POLY (VINYL ALCOHOL) NANOFIBER MATS
FOR HEAVY METAL ION REMOVAL IN WATER

Nguyễn Thị Thu Thủy^{1,*}, Nguyễn Thị Phương Thu²

TÓM TẮT

Hấp phụ là một trong các phương pháp có hiệu quả để loại bỏ các kim loại nặng trong nước được sử dụng phổ biến hiện nay. Mục đích của nghiên cứu này là chế tạo màng sợi nano chitosan/poly vinyl alcohol (CS/PVA) để hấp phụ các ion kim loại nặng Cu^{2+} và Pb^{2+} trong nước. Màng sợi CS/PVA được chế tạo bằng phương pháp kéo sợi điện trường quay (electrospinning) từ hỗn hợp của dung dịch CS 6% khối lượng trong acid acetic và dung dịch PVA 12% khối lượng trong nước theo tỉ lệ dung dịch CS/PVA là 3/7. Điều kiện chế tạo sợi là điện áp 18kV, tốc độ cấp liệu 0,5 ml/h, khoảng cách từ đầu kim phun đến bộ thu 13 cm. Sau đó màng sợi được ổn định bằng hơi glutaraldehyde để sử dụng trong môi trường nước. Ảnh SEM của màng sợi cho thấy đường kính của sợi CS/PVA trong khoảng 170 nm đến 305 nm. Đặc trưng hóa học của màng sợi trước và sau khi ổn định bằng hơi glutaraldehyde được xác định bằng phổ hồng ngoại IR. Kết quả đo tính chất cơ lý của màng sợi CS/PVA cho thấy độ bền kéo đứt và độ đàn hồi của màng đạt lần lượt là 3,05 N/mm² và 77,02%. Dung lượng hấp phụ cực đại của màng sợi đối với Cu^{2+} và Pb^{2+} lần lượt là 39,5 và 40,9 mg/g. Màng sợi cũng được sử dụng để xử lý mẫu nước thải của quá trình mạ đồng bằng Ni, Cr của công ty Cổ phần Khí cụ điện 1. Kết quả cho thấy màng sợi làm giảm đáng kể nồng độ của Cu^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} và Cr^{3+} trong nước thải, mở ra tiềm năng lớn trong ứng dụng xử lý nước thải công nghiệp.

Từ khóa: Sợi nano, chitosan, electrospinning, hấp phụ, kim loại nặng.

ABSTRACT

Adsorption is an effective method which is widely used for the removal of toxic heavy metal ions in an aqueous solution. The purpose of this research is fabrication of Chitosan/Poly (vinyl alcohol) (CS/PVA) nanofiber mats as an adsorbent for removing Cu^{2+} and Pb^{2+} ions. CS/PVA nanofiber mats were fabricated by electrospinning mixture of 6 %wt CS solution in acetic acid and 12 wt% PVA solution in water with ratio of 3/7 of CS/PVA. The electrospinning conditions were voltage of 18 kV, feed rate of 0.5 ml/h, distance between the needle tip and collector of 13 cm. The prepared nanofiber mats were stabilized by glutaraldehyde vapor. The diameter of nanofibers was in the range from 170 nm to 305 nm. Chemical characteristics of nanofiber mats before and after stabilizing by glutaraldehyde vapor were examined by IR. The tensile strength and strain of CS/PVA nanofiber mat were 3.05 N/mm² và 77.02 %, respectively. The maximum adsorption capacities of nanofiber mat was 39.5 mg/g for Cu^{2+} and 40.9 mg/g for Pb^{2+} . The CS/PVA nanofiber mat was also used for heavy metal removal of waste water of electroplating manufactory. As the result, the concentration of Cu^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} và Cr^{3+} ions in waste water significantly reduced after treating by CS/PVA nanofiber mat.

Keyword: Nanofiber, chitosan, electrospinning, adsorption, heavy metals.

¹Khoa Công nghệ Hóa, Trường Đại học Công nghiệp Hà Nội

²Sinh viên Khoa Công nghệ Hóa, Trường Đại học Công nghiệp Hà Nội

*Email: nt.thuy82@gmail.com

Ngày nhận bài: 12/10/2018

Ngày nhận bài sửa sau phản biện: 20/12/2018

Ngày chấp nhận đăng: 25/12/2018

1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Công nghệ nano đang là hướng tiếp cận chủ yếu trong nhiều đề tài nghiên cứu hiện nay. Trong đó, phương pháp chế tạo sợi nano bằng điện trường (electrospinning) cho phép tạo ra các màng sợi có nhiều đặc tính thú vị như đường kính sợi nhỏ (trong khoảng từ vài trăm nano mét đến vài nano mét), diện tích bề mặt riêng lớn, độ xốp lớn, kích thước mao quản hẹp [1,2,3]. Hệ thống electrospinning bao gồm một xylanh chứa dung dịch polyme có gắn với kim phun được nối với điện áp cao và bộ thu sản phẩm được nối với đất. Dung dịch trong xylanh được bơm liên tục với tốc độ thấp sẽ tạo thành giọt dung dịch hình bán cầu ở đầu kim phun và chuyển thành nón Taylor khi điện áp cao được áp đặt vào. Ở một điện áp tối ưu, lực điện trường sinh ra giữa đầu kim phun và bộ thu sản phẩm thắng được sức căng bề mặt của giọt dung dịch tạo thành dòng polyme di chuyển đến bộ thu sản phẩm. Trong quá trình di chuyển dòng polyme trải qua giai đoạn bất ổn định, dần dài, và bay hơi dung môi. Kết quả là các sợi nano polyme

tập trung và thu được ở bộ thu sản phẩm [2]. Các sợi nano đã được chế tạo từ nhiều loại polyme khác nhau như gelatin, poly lactic acid, poly vinyl alcohol, poly urethane,... được sử dụng với nhiều ứng dụng khác nhau như y sinh, phân tách, sensor,... [4].

Chitosan là một trong những polyme tự nhiên có những ưu điểm như không độc, ưa nước, phân hủy sinh học, tương thích sinh học, kháng khuẩn,... Vật liệu lọc chế tạo từ chitosan có những đặc điểm nổi bật như chứa các nhóm phân cực và có thể ion hóa và thân thiện môi trường. Do đặc tính của nhóm amino tự do trong cấu trúc chitosan được tạo thành khi deacetyl hóa chitin, các phức chelat của chitosan làm cho nó có khả năng hấp phụ kim loại tăng gấp 5 đến 6 lần so với chitin [5,6]. Theo thống kê của tác giả Amit Bhatnago và cộng sự [6], nghiên cứu đã cho thấy khả năng hấp thụ của chitosan đối với ion Hg(II), Cu(II), Ni(II) và Zr(II) lần lượt là 815, 222, 164 và 75 mg/g. Các nghiên cứu về sử dụng chitosan để hấp phụ ion kim loại cho thấy khả năng hấp phụ của chitosan phụ thuộc vào dạng vật liệu và điều kiện hấp phụ. Nghiên cứu của Ngah W. S. [7] đưa ra khả năng hấp phụ Pb (II) bằng chitosan dạng hạt (35,21 mg/g) cao gấp 5 lần chitosan dạng vảy (7,72 mg/g). Trong khi đó khả năng hấp phụ tối đa đối với Cu(II) là 33,44 và 47,85 mg/g khi sử dụng chitosan dạng hạt và chitosan/PVA. Các báo cáo cũng cho thấy, sự hấp phụ của chitosan đối với các ion kim loại khác nhau cũng tuân theo các mô hình hấp phụ khác nhau [8].

Đặc điểm nổi bật của màng sợi nano ứng dụng làm vật liệu hấp phụ là diện tích bề mặt lớn, dễ dàng thu hồi sau khi sử dụng. Tuy nhiên, việc chế tạo màng sợi nano chitosan gặp nhiều khó khăn do chitosan khi hòa tan trong axit tạo các nhóm mang điện tích, gây khó khăn cho quá trình electrospinning [9]. Hơn nữa, màng chitosan có tính chất cơ học kém nên không có tính ứng dụng cao. Để cải thiện các nhược điểm trên, PVA được bổ sung thêm vào thành phần của sợi chitosan do PVA là loại polyme có khả năng phun kéo sợi dễ dàng, có độ bền cơ học lớn và khả năng tương hợp tốt với chitosan.

Trong nghiên cứu này, màng sợi nano CS/PVA được đánh giá khả năng hấp phụ đối với ion Cu²⁺ và Pb²⁺ trong dung dịch nước và khả năng xử lý loại ion kim loại nặng trong nước thải của quá trình mạ đồng bằng Ni, Cr của công ty Cổ phần Khí cụ điện 1.

2. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Nguyên vật liệu

PVA(khối lượng phân tử 88.000 g/mol, Acros Organic Co.), Chitosan(khối lượng phân tử 690.000 g/mol, Biomaterials Co.), acid acetic (95%, Xilong, Trung Quốc), glutaraldehyde (50%, Merk).

2.2. Phương pháp chế tạo màng sợi CS/PVA

Chuẩn bị dung dịch CS 6% khối lượng trong acid acetic 0,5M và dung dịch PVA 12% khối lượng trong nước. Trộn và khuấy hỗn hợp dung dịch CS 6% và dung dịch PVA 12%

theo tỷ lệ CS/PVA là 1/9, 2/8 và 3/7 đến khi thu được hỗn hợp đồng nhất và để ổn định trong 24h.

Đưa dung dịch CS/PVA đã ổn định vào xylanh nhựa dung tích 6ml. Xylanh này được gắn với kim phun có đường kính 22 gauss và được đặt lên máy bơm microlit. Kết nối giữa máy điện áp và kim phun. Cài đặt các điều kiện của quá trình electrospinning như sau: điện áp 18 kV, tốc độ bơm 0,5 ml/h, khoảng cách từ đầu kim phun đến bộ thu 13 cm. Thời gian chế tạo sợi từ 6 đến 10 h. Sau đó màng sợi được sấy ở 75°C trong 20 phút.

Màng sợi được ổn định bằng hơi glutaraldehyde (GA) 50% trong 24h ở 25°C trong bình kín, sau đó được sấy ở 75°C trong 45 phút.

2.3. Xác định hình thái học và đặc tính cấu trúc của vật liệu

Hình thái học của sợi nano CS/PVA được quan sát bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM, Jeol 6490 JED 2300, Nhật Bản) thuộc Viện Khoa học Vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

Độ bền cơ học của màng sợi bao gồm độ bền kéo và độ bền kéo đứt được xác định trên máy Zwick Z2.5 của Đức, tại Viện Kỹ thuật Nhiệt đới, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam theo tiêu chuẩn ISO/DIN 527 với tốc độ kéo 5mm/ phút ở 25°C.

2.4. Đánh giá khả năng hấp phụ ion kim loại nặng của màng sợi CS/PVA

- Đánh giá khả năng hấp phụ ion Cu²⁺ và Pb²⁺: Khả năng hấp phụ của màng sợi đối với ion kim loại nặng Cu²⁺ và Pb²⁺ được thực hiện dựa trên các thông số bao gồm thời gian hấp phụ (15 đến 300phút) và nồng độ ban đầu của các ion kim loại nặng (50 ÷ 130 mg/l). Cân chính xác 0,12g màng sợi CS/PVA sau khi đã ổn định bằng GA và đưa vào cốc đựng 50ml dung dịch muối đồng hoặc muối chì có nồng độ khác nhau và trong các khoảng thời gian khác nhau. Nồng độ ion kim loại sau khi hấp phụ được đo bằng phương pháp hấp thụ nguyên tử (AAS). Dung lượng hấp phụ theo thời gian được tính theo công thức sau:

$$q_t = \frac{C_0 - C_e}{a} \cdot V$$

Trong đó:

q_t: Dung lượng chất bị hấp phụ theo thời gian trên 1g mẫu (mg/g)

C₀: Nồng độ ban đầu của chất phân tích (mg/l)

C_e: Nồng độ chất phân tích khi đạt cân bằng hấp phụ (mg/l hay ppm)

a: Lượng chất hấp phụ (g)

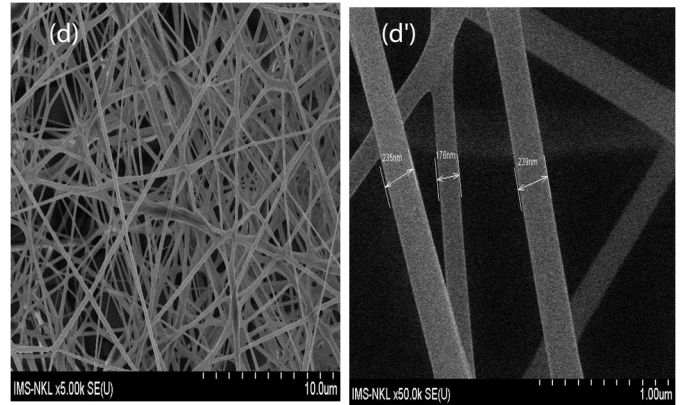
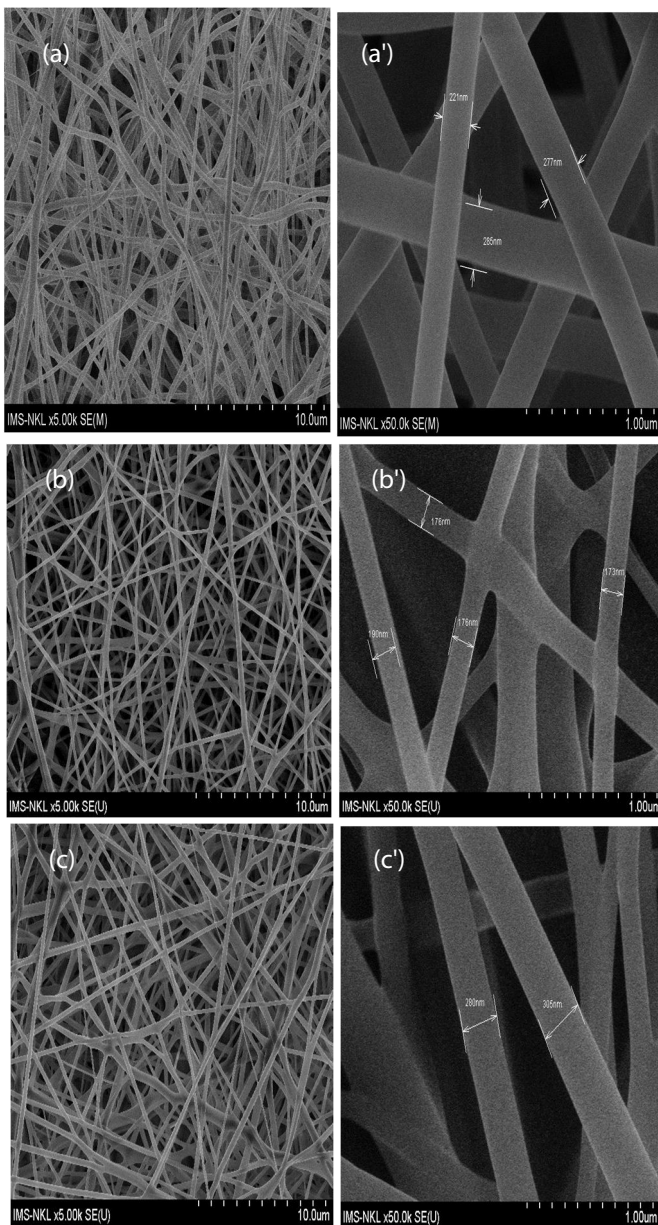
V: Thể tích dung dịch hấp phụ (lít)

- Đánh giá khả năng hấp phụ của các ion kim loại trong mẫu nước thải trước xử lý của quá trình mạ đồng bằng Ni, Cr của Công ty Cổ phần Khí cụ điện 1 (địa chỉ: phường Xuân Khanh, thị xã Sơn Tây, thành phố Hà Nội). Cân chính xác 0,12g màng nano CS/PVA sau khi ổn định bằng GA, sấy khô và đưa vào cốc thủy tinh có chứa 50ml dung dịch mẫu môi trường để hấp phụ trong vòng 300 phút. Tiến hành xác định nồng độ Cu²⁺, Pb²⁺, Ni²⁺ và Cr³⁺ còn lại trong dung dịch.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Hình thái học của sợi nano CS/PVA

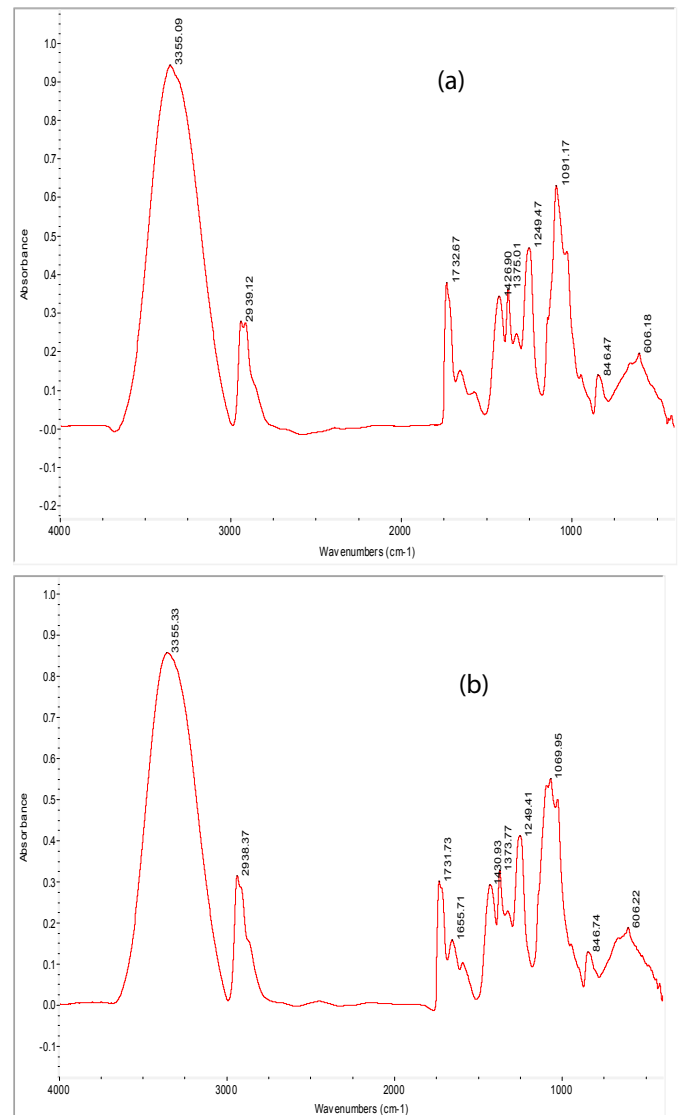
Kết quả ảnh kính hiển vi điện tử quét (SEM) của màng sợi CS/PVA ở các tỷ lệ dung dịch CS/PVA khác nhau được thể hiện trên hình 1. Quan sát hình thái các sợi PVA, CS/PVA ở các tỷ lệ 1/9, 2/8 và 3/7 cho thấy rằng sợi nano PVA có đường kính sợi to, dài, mịn và đồng đều hơn hình thái các sợi của màng sợi CS/PVA. Các sợi của màng CS/PVA có đường kính trong khoảng 170 nm đến 305 nm. Khi thành phần của CS trong hỗn hợp càng tăng lên thì các sợi trở nên thô hơn, đường kính sợi không đồng đều và các sợi bắt đầu có hiện tượng kết dính. Khi tiếp tục tăng hàm lượng dung dịch chitosan thì quá trình phun sợi không liên tục, trên bộ thu sản phẩm chủ yếu thu được các giọt dung dịch. Do đó để đạt được hiệu quả hấp phụ cao nhất, màng sợi CS/PVA có tỷ lệ 3/7 được sử dụng cho các thí nghiệm tiếp theo.



Hình 1. Ảnh SEM của sợi nano CS/PVA ở các tỷ lệ dung dịch CS/PVA khác nhau và với độ phóng đại khác nhau: (a, a') PVA, (b, b') 1/9, (c, c') 2/8, (d, d') 3/7

3.2. Đặc trưng hóa học của màng sợi nano CS/GA/PVA

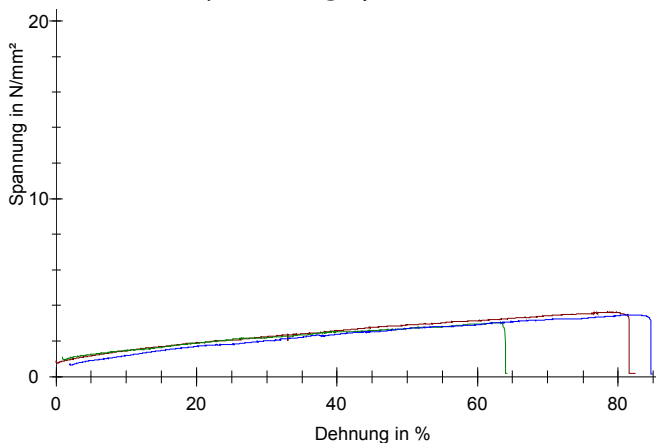
Các nhóm chức đặc trưng của màng sợi CS/PVA và CS/PVA được ổn định bằng glutaraldehyde (CS/GA/PVA) được thể hiện qua phổ hồng ngoại (hình 2).



Hình 2. Phổ IR của màng sợi (a) CS/PVA (b) CS/GA/PVA

Trên phổ hồng ngoại (hình 2) cho thấy sự xuất hiện của các pic đặc trưng cho các liên kết trong phân tử chitosan và PVA. Ở 3355 cm^{-1} một pic rộng xuất hiện đặc trưng cho dao động giãn của nhóm -OH của PVA. Cường độ của pic này đối với màng CS/GA/PVA thấp hơn so với màng CS/PVA, chứng tỏ đã có các nhóm -OH của PVA phản ứng với glutaraldehyde để tạo thành cầu nối axetal. Điều này cũng được khẳng định khi pic ở bước sóng 1069 cm^{-1} đặc trưng cho liên kết O-C-O mở rộng hơn sau khi màng CS/PVA phản ứng với glutaraldehyde. Sự hình thành cầu nối axetal giúp cho màng CS/GA/PVA không tan trong môi trường nước khi hấp phụ. Pic đặc trưng cho nhóm amid I (-C=O) và nhóm amid II (-NH₂) xuất hiện ở các bước sóng lần lượt là 1655 cm^{-1} và 1580 cm^{-1} . Phản ứng giữa chitosan và glutaraldehyde hình thành nhóm imine (-C=N) được chứng minh bằng sự tăng cường độ và dịch chuyển của pic ở bước sóng 1658 cm^{-1} của màng CS/PVA về bước sóng 1655 cm^{-1} của màng CS/GA/PVA.

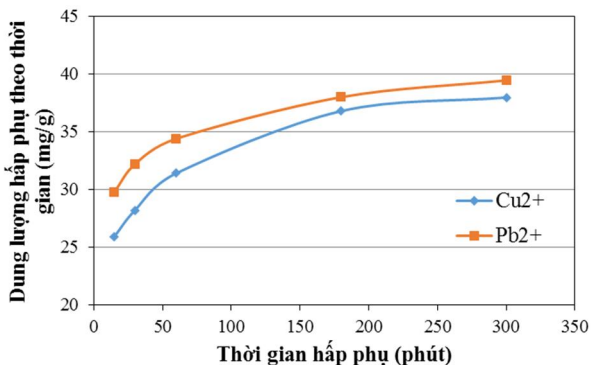
3.3. Tính chất cơ lý của màng sợi CS/GA/PVA



Hình 3. Kết quả đo độ bền kéo đứt của màng sợi CS/GA/PVA

Kết quả đo độ bền kéo cho thấy màng sợi CS/GA/PVA có độ bền kéo đứt là 3,05 M/mm² và độ giãn dài khi đứt là 77,02%. Độ bền kéo của màng sợi thấp có thể lý giải do chitosan là một polyme có độ bền cơ học thấp [11].

3.4. Đánh giá khả năng hấp phụ các ion kim loại nặng của màng CS/GS/PVA



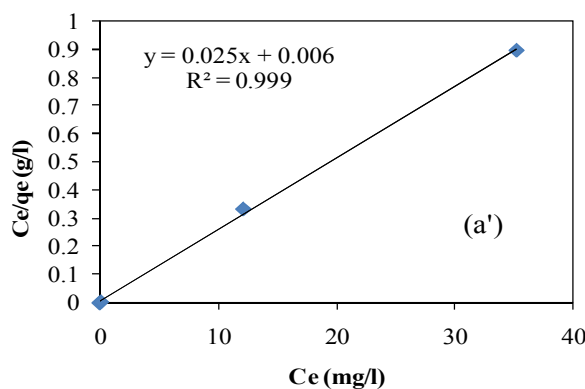
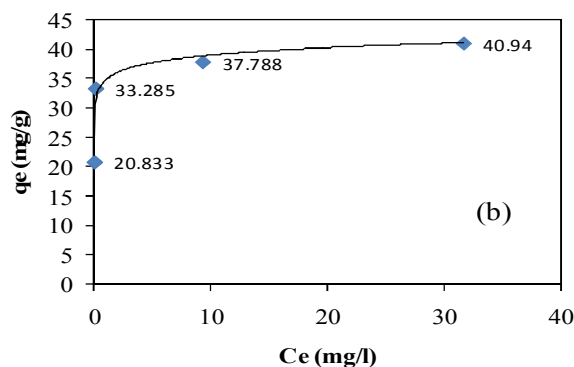
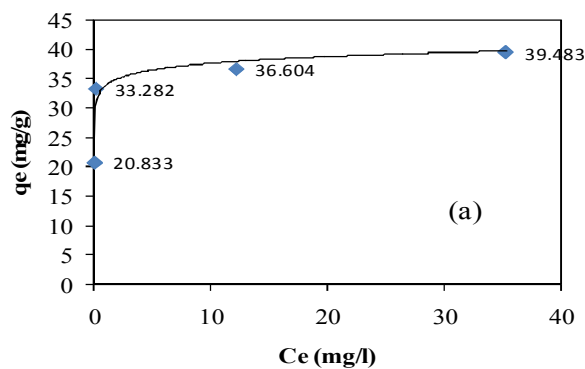
Hình 4. Kết quả đo dung lượng hấp phụ theo thời gian của màng sợi CS/GA/PVA

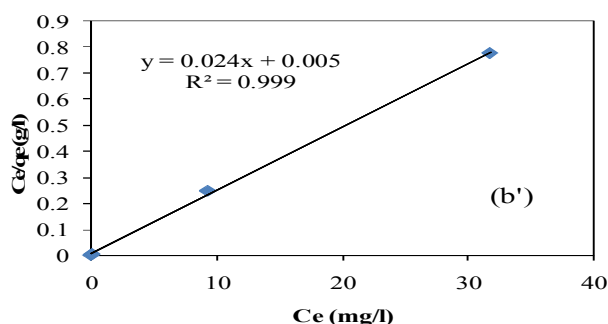
Ngâm 0,12 g màng CS/GA/PVA trong từng cốc thủy tinh chứa 50 ml dung dịch Cu²⁺ 100ppm và Pb²⁺ 100ppm trong

thời gian là 15; 30; 60; 180 và 300 phút. Kết quả đo dung lượng hấp phụ theo thời gian của màng CS/GA/PVA theo thời gian được thể hiện trên hình 4.

Kết quả cho thấy trong khoảng thời gian hấp phụ từ 15 phút đến 180 phút hiệu suất hấp phụ Cu²⁺ và Pb²⁺ của màng sợi nano CS/GA/PVA tăng nhanh. Nhưng từ 180 phút trở đi thì hiệu suất hấp phụ này tăng chậm và tương đối ổn định. Điều đó chứng tỏ khả năng hấp phụ của màng sợi CS/GA/PVA đã đạt đến trạng thái cân bằng ở 300 phút.

Để xây dựng đường cân bằng hấp phụ theo mô hình đường đẳng nhiệt Langmuir, tiến hành đo khả năng hấp phụ của màng CS/GA/PVA trong các dung dịch Cu²⁺ và Pb²⁺ có nồng độ lần lượt là 50ppm, 80ppm, 100ppm; 130ppm trong 300 phút. Đường đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir và đường biểu diễn sự phụ thuộc của C_e/q_e vào C_e đối với các ion Cu²⁺ và Pb²⁺ được thể hiện trên hình 5. Trong đó, C_e và q_e lần lượt là nồng độ ion Cu²⁺(hoặc Pb²⁺) và dung lượng hấp phụ ở trạng thái cân bằng.





Hình 5. (a, b) Đường đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir đối với các ion Cu^{2+} và Pb^{2+} và (a', b') Đường biểu diễn sự phụ thuộc của C_e/q_e vào C_e đối với các ion Cu^{2+} và Pb^{2+} .

Từ mô hình đường đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir và đồ thị tuyến tính thể hiện mối quan hệ của C_e/q_e và C_e đối với mỗi ion kim loại (Cu^{2+} và Pb^{2+}) có thể tính toán lượng chất bị hấp phụ tối đa q_{max} và hằng số cân bằng Langmuir (K) với mỗi kim loại (bảng 1).

Bảng 1. Dung lượng hấp phụ cực đại và hằng số Langmuir

Ion kim loại nặng	Cu^{2+}	Pb^{2+}
Dung lượng hấp phụ cực đại q_{max} (mg/g)	39,526	40,984
Hằng số Langmuir K	0,999992	0,9999904
Hệ số tương quan (R^2)	0,999	0,999

Màng CS/GA/PVA được kiểm tra khả năng ứng dụng trong thực tế bởi thí nghiệm xử lý ion kim loại nặng trong mẫu môi trường. Mẫu nước thải của quá trình mạ đồng bằng Ni, Cr của Công ty Cổ phần Khí cụ điện 1 bao gồm các thành phần chính là các thành phần chính là Cu^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} và Cr^{3+} . Kết quả xử lý bằng màng sợi CS/GA/PVA được thể hiện trong bảng 2.

Bảng 2. Kết quả xử lý mẫu nước thải bằng màng sợi CS/GA/PVA

Kim loại	Nồng độ trước khi hấp phụ (mg/l)	Nồng độ sau khi hấp phụ (mg/l)	% chất bị hấp phụ
Cu^{2+}	91,1	28,5	68,72
Pb^{2+}	1,737	0,458	73,63
Ni^{2+}	0,233	0,097	58,37
Cr^{3+}	11,576	3,325	71,28

Từ bảng 2 cho thấy, ion Pb^{2+} có hàm lượng hấp phụ trên màng lớn nhất, trong khi Ni^{2+} có hàm lượng hấp phụ nhỏ nhất. Có thể sắp xếp phần trăm hấp phụ các ion kim loại như sau: $\text{Pb}^{2+} > \text{Cr}^{3+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$. Điều này cho thấy khả năng hấp phụ của màng CS/GA/PVA đối với các ion kim loại khác nhau là khác nhau.

4. KẾT LUẬN

Kết quả nghiên cứu cho thấy thời gian đạt đến hấp phụ cân bằng của màng sợi CS/GA/PVA là 300 phút. Lượng chất hấp phụ cực đại đối với ion Cu^{2+} là 39,526 mg/g và Pb^{2+} là 40,984 mg/g. Ứng dụng thực tế của màng sợi trong xử lý nước thải của quá trình mạ đồng cũng cho thấy đạt hiệu quả cao khi có thể loại bỏ 73,63% Pb^{2+} ; 71,28% Cr^{3+} ; 68,72% Cu^{2+} và 58,37% Ni^{2+} , mở ra triển vọng áp dụng của vật liệu trong xử lý nước thải công nghiệp nhiễm kim loại nặng.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Bhardwaj N, Kundu SC, 2010. *Electrospinning: A fascinating fiber fabrication technique*. Biotechnology Advances, 325-347, 28.
- [2]. Chew SY, Wen Y, Dzenis KW, 2006a. *The role of electrospinning in the emerging field of nanomedicine*. Cur Pharm Des, 4751-4770.
- [3]. Andraday AL, Wiley AJ, 2008. *Science and Technology of Polyme Nanofibers*. Hoboken, USA, 81-110.
- [4]. Huang ZM, Zhang YZ, Kotaki M, Ramakrishna, 2003. *A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites*. Composites Science and Technology, 2223-2253, 63.
- [5]. Nguyen Quoc Hien, Dang Van Phu, Nguyen Ngoc Duy, Ha Thuc Huy, 2005. *Radation grafting of acrylic acid onto partially deacetylated chitin for metal ion adsorbent*. Nuclear instruments and method in physics research B, 606-610, 236.
- [6]. Bhatnagar A, Sillanpää A, 2009. *Applications of chitin- and chitosanderivatives for the detoxification of water and wastewater- A short review*. Advances in Colloid and Interface Science, 26 - 38, 152.
- [7]. Wan Ngah WS, Ghani SA, Hoon LL, 2002. *Comparative adsorption of lead(II) on flake and bead-types of chitosan*. Journal of Chinese Chemical Society, 625-628, 49.
- [8]. Wan Ngah WS, Kamari A, Koay YJ, 2004. *Equilibrium and kinetics studies of adsorption of copper (II) on chitosan and chitosan/PVA beads*. International Journal of Biological Macromolecules, 155-161.
- [9]. Ohkawa K, Cha D, Kim H, Nishida A, Yamamoto H, 2004. *Electrospinning of chitosan*. Macromolecular Rapid Communication, 1600-1605, 25, 2004.
- [10]. Nguyen TTT, Chung OH, Park JS, 2011. *Coaxial electrospun poly(lactic acid)/chitosan (core/shell) nanofibers and their antibacterial activity*. Carbohydrate Polymers, 1799-1806, 86.