

HẤP PHỤ ION Pb^{2+} LÊN CHITIN ĐƯỢC GHEP VỚI AXIT ACRYLIC SAU KHI BIẾN TÍNH BỀ MẶT BẰNG CÔNG NGHỆ PLASMA

Đến tòa soạn 5 - 6 - 2013

Nguyễn Văn Súc

Trường Đại học Sư phạm Kỹ thuật Tp. HCM

Trịnh Ngọc Châu

Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội

SUMMARY

ADSORPTION OF Pb^{2+} ONTO CHITIN GRAFTED WITH ACRYLIC ACID AFTER ITS SURFACE MODIFICATION BY COLD PLASMA TECHNOLOGY

The grafting process of acrylic acid on the chitin surface extracted from shrimp shell after treatment by cold plasma was enhanced the adsorption ability of Pb^{2+} ions. The adsorption process of modified chitin for Pb^{2+} ions followed the Freundlich isotherm model. The maximum adsorption capacity was found to be 64,1 mg/g at pH 5 and 90 min contact time.

Keyword: Cold plasma, chitin, acrylic acid, Isotherm adsorption, $Pb(II)$

1. GIỚI THIỆU

Chitin là một polymer sinh học được tách từ vỏ của các loài giáp xác, mai mực và một số loài nấm. Chitin được sử dụng trong nhiều lĩnh vực khác nhau như y học, thực phẩm, môi trường và nông nghiệp [1-3]. Trong công nghệ môi trường, chitin có khả năng hấp phụ một số ion kim loại nặng và chất ô nhiễm hữu cơ. Tuy nhiên, dung lượng hấp phụ của chitin thường thấp và phụ thuộc vào mức độ deacetyl hóa [4]. Để nâng cao khả năng hấp phụ, chitin được biến tính bề

mặt bằng cách ghép các nhóm chức có ái lực cao với chất ô nhiễm hoặc nâng cao độ deacetyl để tăng mật độ nhóm amin trong phân tử chitin [5-7]. Hầu hết các quá trình deacetyl hóa hoặc ghép nhóm chức lên chitin phải thực hiện qua nhiều giai đoạn phức tạp, tốn nhiều thời gian và sử dụng nhiều tác nhân hóa học. Trong những năm gần đây, công nghệ plasma lạnh đã được sử dụng để biến tính bề mặt vật liệu với những ưu điểm vượt trội của nó như thời gian biến tính xảy ra nhanh, ít làm thay đổi cấu trúc vật liệu

[8,9]. Do vậy, việc sử dụng công nghệ plasma lạnh để biến tính bề mặt chitin cho quá trình ghép các nhóm chức có ái lực cao đối với ion kim loại là hướng đi mới để nâng cao khả năng ứng dụng của chitin trong công nghệ hấp phụ. Trong bài báo này, chúng tôi trình bày kết quả nghiên cứu ghép axit acrylic vào chitin sau khi chitin được biến tính bề mặt bằng plasma lạnh. Chitin ghép axit acrylic chứa các nhóm chức carboxyl ($-\text{COOH}$) được nghiên cứu để hấp phụ ion Pb^{2+} .

2. THỰC NGHIỆM

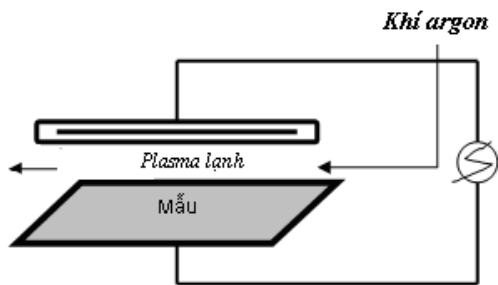
2.1. Điều chế chitin

Chitin được điều chế từ vỏ tôm theo phương pháp [4]. Để loại bỏ protein, 100g vỏ tôm khô được ngâm chiết trong dung dịch NaOH 0.5 M ở nhiệt độ 60°C trong thời gian 3 giờ. Sau đó vỏ tôm được rửa sạch bằng nước cất đến pH 6-7. Vỏ tôm được tiếp tục loại bỏ khoáng chất chủ yếu là Ca và Mg bằng cách ngâm chiết trong dung dịch axit HCl 0,1M trong thời gian 6 giờ ở nhiệt độ phòng. Sau khi loại khoáng chất, chitin được rửa sạch bằng nước cất đến pH trung tính và sấy khô ở 80°C . Mẫu chitin được nghiền nhỏ, rây lấy phần có kích thước từ 0,25-0,45 μm để xử lý bề mặt.

2.2. Biến tính bề mặt bằng plasma lạnh và ghép axit acrylic lên bề mặt chitin đã biến tính

Hình 1 trình bày sơ đồ hệ thống phát plasma lạnh trong trạng thái cân bằng không nhiệt độ được chế tạo tại trường Đại học Sư phạm kỹ thuật Tp. HCM. Hệ thống bao gồm hai điện cực nhôm nằm song song với nhau, một điện cực được bao bằng ống thạch anh có đường kính 5 cm. Độ rộng giữa chất điện môi bằng 2 mm. Dòng khí argon được sử dụng để làm khí phóng điện với lưu lượng bằng 0.5 lít/phút. Mẫu chitin được đặt trên tấm kính nằm giữa hai điện cực plasma.

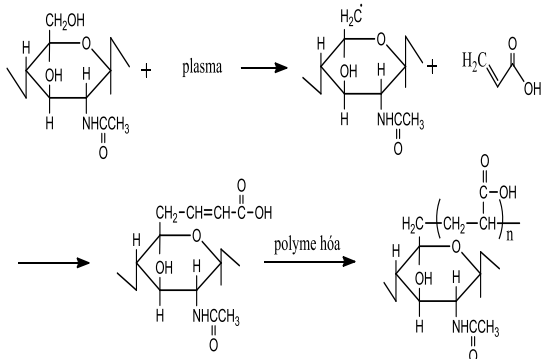
Trước khi tiến hành xử lý, buồng plasma được thổi khí argon khoảng 1 phút để đuổi hết không khí và hơi ẩm. Mẫu chitin được xử lý với plasma trong khí quyển argon ở công suất 70 watt trong thời gian 30 giây. Sau khi được xử lý bề mặt, cho ngay chitin vào cốc thủy tinh dung tích 250 ml chứa 20 ml dung dịch axit acrylic ($d = 1.047$). Khuấy đều hỗn hợp và để yên trong 2 giờ ở nhiệt độ phòng. Lọc rửa lượng dư axit acrylic bằng toluene. Làm khô chitin đã ghép với axit acrylic bằng chân không. Phản ứng của chitin sau khi chiếu plasma với axit acrylic được trình bày trong hình 2.



Hình 1: Sơ đồ hệ thống plasma lạnh

2.3. Hấp phụ ion Pb^{2+}

Phản ứng hấp phụ chitin ghép với axit acrylic với ion Pb^{2+} được tiến hành theo phương pháp gián đoạn. Các điều kiện tối ưu cho quá trình hấp phụ như thời gian tiếp xúc, pH được xác định bằng cách khuấy trộn 0.1 g chitin biến tính với mỗi 50 ml dung dịch Pb^{2+} có nồng độ 30 mg/l ở các pH từ 1 đến 6. Sau mỗi một thời gian nhất định, hút 0,1 ml dung dịch hấp phụ và xác định nồng độ Pb^{2+} trong dung dịch bằng phương pháp vol-ampe hòa tan [10]. Quá trình nghiên cứu đẳng nhiệt hấp phụ của chitin biến tính đối với ion Pb^{2+} được tiến hành ở các nồng độ của Pb^{2+} từ 10-100 mg/l ở nhiệt độ $30 \pm 1^\circ C$.

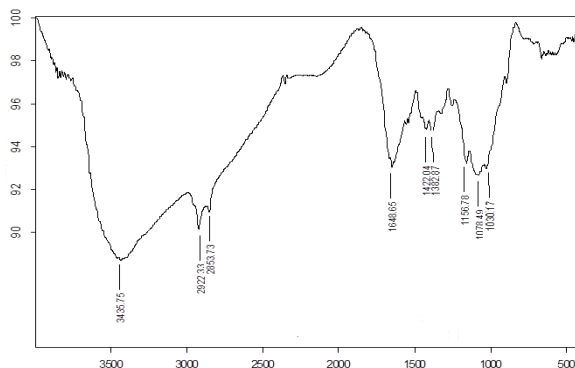


Hình 2: Phản ứng của chitin sau khi xử lý plasma với axit acrylic

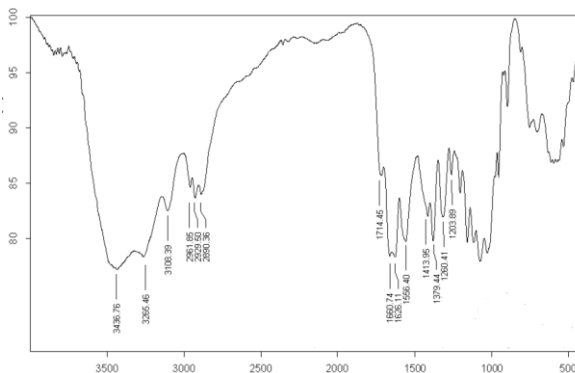
3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Đặc trưng của vật liệu

Phổ FT-IR của chitin và chitin được ghép với axit acrylic tương ứng đưa ra trong hình 3a và 3b. Các đỉnh đặc trưng của chitin trong phổ FTIR (hình 3a) có thể quan sát được bao gồm đỉnh tại 3426 cm^{-1} đặc trưng cho dao động giãn của nhóm aliphatic, O-H. Đỉnh tại 2967 cm^{-1} đặc trưng cho sự dao động của liên kết C-H của $-CH_3$. Sự dao động giãn của nhóm carbonyl, $C=O$ từ acetamide ($-NHCOCH_3$) biểu hiện ở đỉnh 1656 cm^{-1} .



(a)



(b)

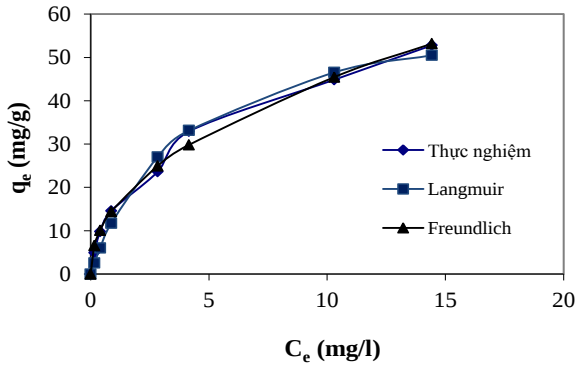
Hình 3: Phổ FTIR của (a) chitin, (b) chitin biến tính

Các đỉnh 1535 và 1456 cm^{-1} đặc trưng tương ứng sự dao động uốn của liên kết –NH và dao động giãn của liên kết –CN trong nhóm acetamide. Sự dao động giãn của liên kết –C-O-C- của vòng glucosamine thể hiện tại đỉnh 1048 cm^{-1} . Sau khi được ghép với axit acrylic (hình 3b) xuất hiện đỉnh mới tại 1724 cm^{-1} đặc trưng cho các nhóm carbonyl trong chitin biến tính.

3.2. Hấp phụ ion Pb^{2+}

Hiệu suất hấp phụ cực đại ($\geq 99\%$) của chitin biến tính đối với ion Pb^{2+} đã xác định được tại pH 5 với thời gian cân bằng hấp phụ là 90 phút. Mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir và Freundlich được sử dụng để kiểm tra các số liệu thực nghiệm. Kết quả tính dung lượng hấp phụ (q_{clc}) theo mô hình phi tuyến của đẳng nhiệt Langmuir và Freundlich đối với ion Pb^{2+} được minh họa trong hình 4. Các tham số của hai mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir và Freundlich phụ đưa ra trong bảng 1. Từ đồ thị có thể nhận thấy mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Freundlich phù hợp với các số liệu thực nghiệm tốt hơn so với mô hình đẳng nhiệt Langmuir. Điều này cũng được xác nhận khi so sánh giữa các giá trị sai số bình phương trung bình tương đối (RSME) thu được khi xử lý số liệu bằng phần mềm Tool Solver của Microsoft Excel. Giá trị RMSE của mô hình Freundlich bằng 1,56, nhỏ hơn so với giá trị 2,834 của mô hình Langmuir. Từ kết quả thu được có thể kết luận quá trình hấp phụ ion Pb^{2+} trên bề

mặt chitin biến tính bằng plasma lạnh và ghép với axit crylic là quá trình hấp phụ đơn lớp trên các tâm hấp phụ có năng lượng không đồng nhất [10]. Sự không đồng nhất về mặt năng lượng trên bề mặt chitin biến tính có thể là kết quả của sự tương tác dòng plasma lạnh và chitin làm cho bề mặt của chitin biến tính biến đổi và có sự sắp xếp lại cấu trúc khi các gốc tự do HO^* tạo thành được tái hợp không đúng với trạng thái ban đầu. Đây là một vấn đề khá lý thú để nghiên cứu tiếp tục về khả năng chịu tính axit của chitosan, một polymer sinh học quan trọng tách ly từ chitin, bằng cách khâu mạch với plasma mà không sử dụng bất kỳ tác nhân hóa học khâu mạch nào.



Hình 4: Đồ thị của q_e theo C_e ở pH 5, nhiệt độ $30 \pm 10^\circ\text{C}$ và thời gian tiếp xúc : 90 phút

Bảng 1: Các tham số trong mô hình đẳng nhiệt Langmuir và Freundlich

Mô hình Langmuir			Mô hình Freundlich		
$K_L(\text{l/mg})$	$q_{\text{max}}(\text{mg/g})$	RSME	$K_F(\text{mg/g})$	n	RMSE
0,257	64,1	2,344	15,37	2,15	1,562

4. KẾT LUẬN

Biến tính bề mặt chitin bằng plasma lạnh đã trợ giúp quá trình ghép axit acrylic lên chitin một cách dễ dàng và đã làm tăng khả năng hấp phụ ion Pb^{2+} . Các tham số ảnh hưởng đến sự hấp phụ ion Pb^{2+} bằng chitin biến tính như pH và thời gian tiếp xúc đã được xác định với giá trị tương ứng tại đó dung lượng hấp phụ cực đại là 5 và 90 phút. Quá trình hấp phụ đẳng nhiệt của chitin biến tính đối với ion Pb^{2+} tuân theo mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Freundlich với dung lượng hấp phụ cực đại là 64,1 mg/g. Vật liệu hấp phụ điều chế được có thể sử dụng để xử lý các nguồn nước bị ô nhiễm kim loại nặng, làm giàu trong các đối tượng môi trường khác nhau để phân tích.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. F. Sahidi, J.K. vidana Arachchi and J. You-Jin, Food applications of chitin and chitosan, *Trend in Food Sci. & Technol*, 10, 37-51, (1999).
2. Y. Kato, H. Onishi, Y. Machida, *Application of chitin and chitosan derivatives in the pharmaceutical field*, *Curr Pham. Biotechnol.* 4, 303-309, (2003).
3. J.E. Mejia-Saulé, K. Waliszewski, M.A. Garcia and R. Cruz-Camarillo, Use of crude shrimp shell powder for chitinase, *Food Technol. Biotechnol.* 44, 95-100, (2006).
4. R. Subha and C. Namasivayam, Concurrent production of chitin from shrimp shells and fungi, *Carbohydrate Res.*, 332, 305-316, (2001).
5. Mudasir, G. Raharjo, I.Tahir and E. Tri Wahyuni, Immobilization of dithizone onto chitin isolated from prawn and its preliminary study for the adsorption of Cd(II) ion *J. Phys. Sci.*, 19, 63–78, (2008).
6. J. Shao, Y. Yang, C.Shi, Preparation and adsorption properties for metal ions of chitin modified by L-cysteine, *J. Appl. Poly. Sci.*, [88](#), 2575–2579, (2003).
7. S.A. Figueiredo, J.M. Loureiro, R.A. Boaventura, Natural waste materials containing chitin as adsorbents for textile dyestuffs: batch and continuous studies. *Water Res.*, 39, 4142-4152,(2005).
8. C. Jama, R. Delobel, Cold plasma technologies for surface modification and thin film deposition, *Mat.Sci.*97, 109-124, (2007).
9. S.S. Kim, L. Britcher, S. Kumar, H. J. Griesser, Plasma methods for the generation of chemically, A Review, *Plasma Process. Polym.* 3, 392-418, (2006).
10. A.Sana, A. Alshikh, Voltammetry determination of some trace elements in tap water samples of Jeddah area in the Kingdom of Saudi Arabia, *J. American Sci.*, 6, 1026-1032, (2010).
11. W.L.Teng, E. Khor, T. K. Tan, L.Y. Lim, S.C. Tana, Modeling of adsorption isotherms and kinetics of 2,4,6 trichloropheno onto microporous $ZnCl_2$ activated coir pith carbon, *J. Environ. Eng. Manage.*, 18, 275-280 (2008).