

KHẢ NĂNG CỐ ĐỊNH MỘT SỐ KIM LOẠI NẶNG CỦA POLY ACID ACRYLIC

Đến tòa soạn 5/12/2016

Phan Minh Tân, Hoàng Thị Lý

Khoa Công nghệ Hóa học, Trường Đại học Công nghiệp Việt Trì

Nguyễn Văn Khôi, Trần Vũ Thắng, Hoàng Thị Phương

Viện Hóa học, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

SUMMARY

THE FIXED ABILITIES OF POLYACRYLIC ACID WITH HEAVY METAL IONS

Poly acrylic acid (PAA) was used to fixed heavy metal ions. Some effects to fixed abilities of polymer with heavy metal ions such as fixed time, pH, polymer concentrations, temperatures were studied. The results show that optimal conditions for the fixed heavy metal ions: time reaction 50 minutes; molecular weight 5.10^6 (đv.C); pH 6; 0.04% polymer concentration. In addition, properties of polyme fixed heavy metals were characterized by FTIR.

Keywords: *Poly acrylic acid, sorption heavy metals, fixed heavy metal ions*

1. MỞ ĐẦU

Việc sử dụng polyme cố định kim loại nặng là một giải pháp xử lý hiệu quả và đã được sử dụng trên thế giới trong thời gian gần đây. Bản chất của việc dùng polyme cố định kim loại nặng là tận dụng tính chất ưu việt của một số polyme có chứa các nhóm chức đặc biệt như nhóm amin, cacboxyl, hydroxyl, sulfonic, hydroxamic. .. trong cấu trúc phân tử. Chúng có khả năng liên kết với kim loại nặng thông qua một số tương tác hóa - lý như tương tác tạo phức, tương tác ion, tương tác hydro, tương tác hấp phụ...[1].

Dựa trên cơ sở đó tác giả Y. Deng và cộng sự [2] đã sử dụng polyacrylamit hydrogel để tách kim loại Cu và Ni. Kết quả cho thấy polyme có hiệu quả hấp phụ cao, dung lượng hấp phụ đối với Cu xấp xỉ 4,07mmol/g . Năm 2007, Chuh-Yen Chen và cộng sự [3] đã nghiên cứu tách kim loại nặng bằng nhựa poly glycidyl metacrylat (PGLY) có các chứa nhóm chức cacbonyl và amin đóng vai trò là tác nhân tạo phức. Kết quả nghiên cứu cho thấy dung lượng hấp thụ cực đại ở pH phù hợp của PGLY đối với Cu(II), Ni(II) và

Cd(II) là khá cao, lần lượt đạt 1,22; 1,07 và 0,96 mmol/g.

Bên cạnh đó Mukhles Sowwan và cộng sự [4] đã nghiên cứu ảnh hưởng của nồng độ ion kim loại đến quá trình tạo phức của poly acrylamit (PAM) với Ni^{2+} . Quá trình tạo phức của PAM và ion Ni^{2+} tiến hành ở các nồng độ 5; 7,5 và 10%. Phức tạo thành được nghiên cứu đặc trưng cấu trúc bằng phổ FTIR, UV-Vis, phân tích nhiệt DSC.

Với mục đích nghiên cứu cố định kim loại nặng bằng polyme có nhóm chức thích hợp, Rivas B.L và cộng sự [5] đã nghiên cứu sử dụng một số polyme tan trong nước để hấp phụ các ion kim loại nặng trên cơ sở tạo phức vòng càng. Polyme sử dụng trong nghiên cứu này là poly etylenimin (PEI) nồng độ 50% và poly etylinimin epichlorohydrin (PEIE) nồng độ 17%. Các polyme này được sử dụng để tách các ion kim loại Cu^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} và Cr^{3+} . Sau quá trình tạo phức, sản phẩm phức được tiến hành rửa bởi dung dịch có pH khác nhau (pH 3,5 và 7). Kết quả cho thấy phức của PEI với tất cả các ion kim loại bền nhất ở pH 7 và hấp phụ chọn lọc Cu^{2+} ở pH 5 trong khi PEIE hấp phụ chọn lọc Cu^{2+} ở pH 7.

Trong bài báo này, nhóm tác giả đã tiến hành nghiên cứu sử dụng poly acid acrylic cố định kim loại nặng điển hình trong bùn thải công nghiệp như Cu, Pb, Ni... Khảo sát ảnh hưởng của một số yếu tố như: Thời gian, nhiệt độ, pH dung dịch, nồng độ polyme đến khả năng tương tác với kim loại nặng. Khả năng tương tác của

polyme với kim loại nặng được nghiên cứu bởi phổ hấp thụ nguyên tử (AAS), phổ hồng ngoại (IR).

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Hóa chất

Các muối: CuSO_4 ; $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$; NiCl_2 ; $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Merck, Đức) 99,5%, NaOH, HCl (Trung Quốc), Poly acid Acrylic (Được tổng hợp tại phòng Thí nghiệm Vật liệu polyme - Viện Hóa học - Viện Hàn Lâm Khoa Học Việt Nam), các hóa chất dùng cho quá trình nghiên cứu đều ở dạng tinh khiết phân tích.

2.2. Thiết bị

Dụng cụ: bể điều nhiệt, máy khuấy cơ, cân phân tích, nhiệt kế, cốc thủy tinh, bình tam giác, pipet và các dụng cụ thủy tinh khác.

Hệ thống lọc kết nối máy hút chân không. Tủ sấy chân không Karl Kolb 101-1A (Đức) - Viện Hóa học

Máy đo pH để bàn, thang đo pH/ORP - Viện Hóa học

Phổ hồng ngoại được thực hiện trên Quang phổ kế hồng ngoại biến đổi Fourier FTIR IMPACT Nicolet 410 trong vùng $4000\text{-}400\text{cm}^{-1}$ tại Phòng Phổ hồng ngoại, Viện Hoá học, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

Phân tích phổ hấp thụ nguyên tử AAS (Atomic Absorption Spectrophotometric): AAS - 6800 Shimazu, Khoa Hoá học - Trường Đại học Khoa học Tự nhiên - Đại Học Quốc Gia Hà Nội.

2.3. Phương pháp cố định kim loại nặng

Chuẩn bị dung dịch chứa ion kim loại bằng cách hòa tan muối CuSO_4 ; $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$; NiCl_2 ; $\text{Co}(\text{NO}_3)_3$ trong nước cất 2 lần. Lấy 10ml dung dịch chứa mỗi ion các kim loại trên có nồng độ xác định đưa vào cốc thủy tinh chứa 10ml dung dịch PAA nồng độ 0.01-0.05%, điều chỉnh pH thích hợp bằng dung dịch HCl 0.1M hoặc NaOH 0.1M rồi khuấy trên máy khuấy từ ở nhiệt độ phòng với tốc độ không đổi 200 vòng/phút. Khảo sát ảnh hưởng của thời gian, pH, khối lượng phân tử (KLPT), nồng độ polyme acid acrylic đối với khả năng cố định ion kim nặng.

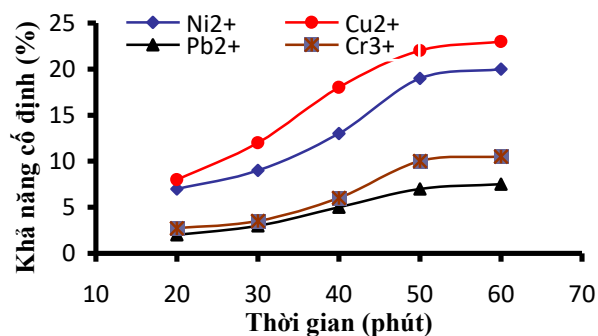
Sau khi tương tác kết tủa được lọc, rửa nhiều lần, sấy ở nhiệt độ 110 °C trong thời gian 3 giờ, dịch lọc thu được đem đi xác định nồng độ ion Pb^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Cr^{3+} còn lại sau phản ứng bằng phương pháp quang phổ hấp thụ nguyên tử AAS, kết tủa mang đi phân tích phổ Fourier FTIR.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Ảnh hưởng của thời gian tới khả năng cố định của các polyme với các ion kim loại.

Kết quả khi tiến hành khảo sát ảnh hưởng của thời gian tới khả năng cố định của poly acid acrylic với các ion kim loại được thể hiện trong Hình 1. Mức độ cố định của polyme với các ion kim loại theo thời gian là một thông số quan trọng trong hỗn hợp phức giữa polyme và kim loại. Từ Hình 1 cho thấy, khả năng cố định của các polyme với các ion kim loại tăng theo thời gian cho tới khi đạt cân bằng (50 phút). Ta thấy, thời gian để đạt trạng thái cân bằng của các ion kim loại này tương

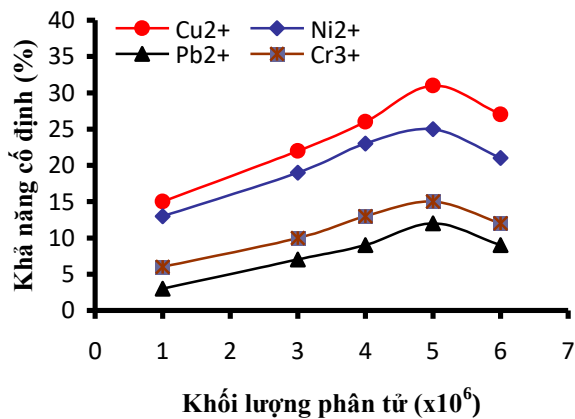
đôi giống nhau điều này được giải thích do ái lực của các ion kim loại với các polyme là không khác nhau nhiều. Giá trị thời gian 50 phút được sử dụng cho các nghiên cứu tiếp theo.



Hình 1. Ảnh hưởng của thời gian (nồng độ poly acid acrylic 0,01% , pH 2, KLPT 1 đv.C)

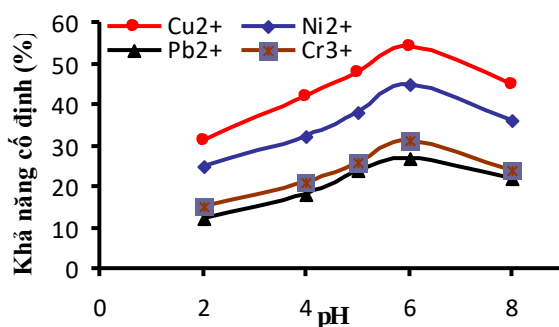
3.2. Ảnh hưởng của khối lượng phân tử (KLPT) tới khả năng cố định của polyme với ion kim loại

Kết quả khi tiến hành khảo sát ảnh hưởng của KLPT tới khả năng cố định của poly acid acrylic với các ion kim loại được thể hiện trong Hình 2. Từ hình vẽ cho thấy khả năng cố định kim loại tăng theo độ tăng 10^6 của KLPT polyme, tuy nhiên khi đạt đến một giá trị tối ưu nếu tiếp tăng KLPT khả năng cố định kim loại nặng giảm đi. Do khi KLPT tăng cao độ nhớt của dung dịch polyme tăng và độ tan của polyme trong nước giảm làm giảm khả năng phân ly các nhóm chức trong polyme dẫn đến khả năng cố định các ion kim loại nặng giảm. Từ Hình 2 cho thấy KLPT của poly acid acrylic tối ưu khoảng $5 \cdot 10^6$ (đvC) được sử dụng cho nghiên cứu tiếp theo.



Hình 2. Ảnh hưởng của KLPT của poly acid acrylic (thời gian 60 phút, pH 2, nồng độ poly acid acrylic 0,01%)

3.3. Ảnh hưởng của pH tới quá trình cố định của các polyme với ion kim loại

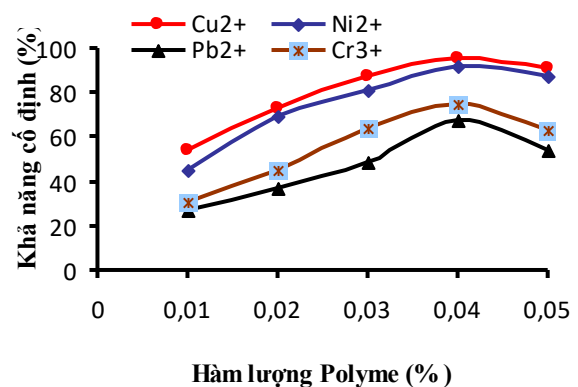


Hình 3. Ảnh hưởng của pH (thời gian 60 phút, nồng độ poly acid acrylic 0.01%, KLPT 5.10^6 đv.C)

Kết quả khi tiến hành khảo sát ảnh hưởng của pH tới khả năng cố định của poly acid acrylic với các ion kim loại được thể hiện trong Hình 3. Từ hình vẽ cho thấy, khả năng cố định của PAA với các ion kim loại tăng trong khoảng pH từ 2-6 và mức độ tương tác lớn nhất tại pH 6, trong khoảng pH từ 6 - 8 khả năng cố định của polyme với các ion kim loại giảm dần. Điều này được giải thích là do, tại những khoảng pH thấp dung dịch chứa nhiều ion H^+ dẫn đến quá trình thủy phân polyme

kém, vì vậy khả năng cố định của các polyme với ion kim loại thấp. Khi pH tăng dần theo nguyên lý chuyển dịch cân bằng quá trình phân ly của polyme tăng tạo điều kiện hiệu quả cho việc cố định các ion kim loại và rất thuận lợi để hình thành liên kết phức cang của khá bền. Khi pH tiếp tục tăng khả năng cố định có sự giảm dần nguyên nhân là do có sự tạo thành hydroxid kim loại, làm giảm khả năng cố định của polyme với ion kim loại nặng. Vì vậy pH 6 được sử dụng cho các nghiên cứu tiếp theo.

3.4. Ảnh hưởng của nồng độ polyme tới khả năng cố định với các ion kim loại.



Hình 4. Ảnh hưởng của nồng độ poly acid acrylic (thời gian 60 phút, pH 6, KLPT 5.10^6 đv.C)

Kết quả khi tiến hành khảo sát ảnh hưởng của nồng độ polyme tới khả năng cố định của PAA với các ion kim loại được thể hiện trong Hình 4. Từ các Hình 4 cho thấy, khả năng cố định của các polyme với các ion kim loại tăng khi tăng hàm lượng polyme. Mặt khác, khi tăng hàm lượng polyme quá nhiều làm cho độ nhớt của dung dịch tăng làm cản trở quá trình

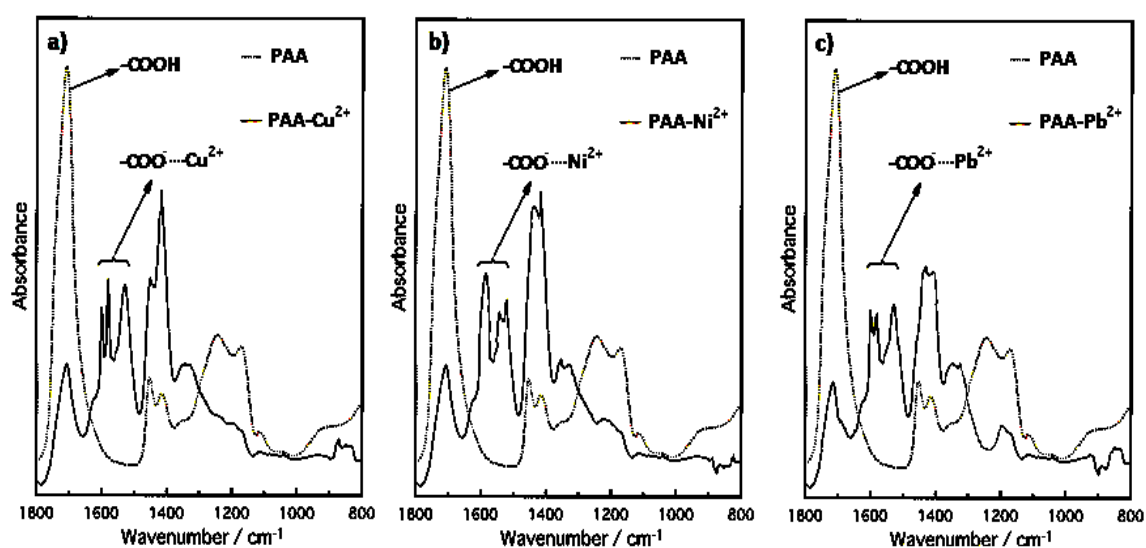
khuyết tán của các ion kim loại, vì vậy từ hình trên cho thấy hàm lượng PAA là

3.5. Quá trình tương tác của poly acid acrylic với các ion kim loại

Phổ hồng ngoại (IR) của poly acid acrylic và poly acid acrylic- M^{2+} được thể hiện trong Hình 5. Từ vẽ chỉ ra các dao động khác nhau của poly acid acrylic so với phức poly acid acrylic- M^{2+} . Kết quả FTIR cho thấy, tại đỉnh pic 1713 cm^{-1} đó là pic đặc trưng cho dao động hóa trị của nhóm

0,04% thì khả năng cố định các ion kim loại nặng là tốt nhất.

cacboxyl trong poly acid acrylic, trong khi đó pic này trong phổ của poly acid acrylic - M^{2+} khoảng 1586 cm^{-1} là pic của các muối cacbonat. Ta cũng thấy sau khi hình thành phức với ion kim loại đỉnh pic của nhóm -COOH giảm xuống chứng tỏ có sự tương tác giữa poly acid acrylic với ion kim loại.



Hình 3.5. Phổ hồng ngoại IR của PAA và phức kim loại tương ứng. (a) PAA- Cu^{2+} , b) PAA- Ni^{2+} , c) PAA- Pb^{2+}

4. KẾT LUẬN

Đã khảo sát thành công khả năng cố định một số ion kim loại nặng Cu^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Cr^{3+} bằng poly acid acrylic và tìm được các điều kiện tối ưu như: thời gian tối ưu là 50 phút, KLPT 5.10^6 đv.C, pH 6, hàm lượng polyme 0,04%. Cấu trúc của poly acid acrylic với ion kim loại nặng (M^{2+}) được chỉ ra ở phổ IR tại đỉnh pic khoảng 1586 cm^{-1} là pic của muối cacbonat. Kết quả của quá trình khảo sát khả năng cố định một số kim loại nặng bằng poly acid

acrylic đã mở ra phương hướng sử dụng polyme xử lý nước thải và bùn thải công nghiệp có chứa kim loại nặng.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. L. R. Bernabe', D. P. Eduardo, I. Moreno-Villoslada, "Water-soluble polymer-metal ion interactions", *Progress in polymer science*, 28, 173-208 (2003).
2. Y. Deng, B. D. Joe, G. N. White, H. L. Richard, S. R. J. Anthony, "Bonding between polyacrylamide and smectite",

Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, 281, 82-91 (2006).

3. C. Y. Chen, C. L. Chang, C. R. Chen, "Removal of heavy metal ions by a chelating resin containing glycine as chelating groups", *Separation and Purification Technology*, 54, 396-403 (2007).

4. M. Sowwan, S. Makharza, W. Sultan, J. Ghabboun, M. A. Teir, H. Dweik, "Analysis characterization and some properties of polyacrylamide-Ni(II)

complexes", *International Journal of the Physical Sciences*, 6(27), 6280-6285 (2011).

5. B. Rivas, S. Villegas, B. Ruf, "Water insoluble polymers containing amine, sulfonic acid, and carboxylic acid group: synthesis, characterization, and metal-ion-retention properties", *J. Appl. Polym. Sci.*, 99, 3266-3274 (2006).