

# Ứng dụng bông vải biến tính bằng hỗn hợp m-DMDHEU và choline chloride để xử lý các ion $CrO_4^{2-}$ , $H_2AsO_4^-$ trong nước

- Nguyễn Thượng Đăng \*
- Phạm Thành Quân
- Trần Chí Trung

Khoa Kỹ thuật Hóa học, Trường Đại học Bách khoa – ĐHQG Tp.HCM

(Bản nhận ngày 26 tháng 01 năm 2016, hoàn chỉnh sửa chữa ngày 14 tháng 05 năm 2016)

## TÓM TẮT

Bài báo này sử dụng bông vải được biến tính bằng hỗn hợp m-DMDHEU và choline chloride để xử lý một số anion kim loại nặng trong nước. Vật liệu sau khi ngâm trong dung dịch hỗn hợp m-DMDHEU và choline chloride 24 giờ được hoạt hóa ở nhiệt độ 140 °C trong 1 giờ, sau đó rửa sạch m-DMDHEU và choline chloride chưa phản ứng bằng nước cất. Khả năng hấp phụ và trao đổi ion của vật liệu được nghiên cứu với

dung dịch mô hình chứa ion  $CrO_4^{2-}$ ,  $H_2AsO_4^-$  trong các điều kiện khác nhau. Kết quả cho thấy bông vải sau khi biến tính có khả năng hấp phụ các ion  $CrO_4^{2-}$ ,  $H_2AsO_4^-$  trong dung dịch mô hình tương ứng là 99,9 % và 99,6 %; còn đối với với nhựa trao đổi anion các giá trị này tương ứng là 98,0 % và 97,6 % tại pH=7,0.

**Từ khóa:** Bông vải, m-DMDHEU, choline chloride, nhựa trao đổi anion.

## 1. GIỚI THIỆU

Các hoạt động khai thác mỏ, công nghiệp thuộc da, công nghiệp điện tử, mạ điện, công nghiệp sản xuất ắc quy chì –axít, lọc hóa dầu hay công nghệ dệt nhuộm... đã tạo ra các nguồn ô nhiễm chính chứa các kim loại nặng độc hại như Fe, Cu, Pb, Ni, Cd, As, Hg...[1,4]. Những kim loại này có liên quan trực tiếp đến các biến đổi gen, ung thư cũng như ảnh hưởng nghiêm trọng đến môi trường [1,2]. Đối với những nước đang phát triển như Việt Nam, qui mô công nghiệp chủ yếu ở mức vừa và nhỏ, việc xử lý nước thải gặp

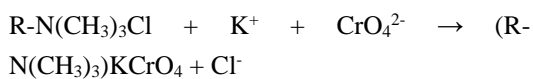
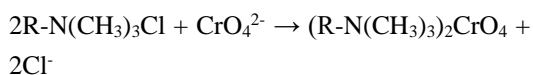
những khó khăn do chi phí xử lý cao. Các phụ phẩm nông nghiệp do đó được nghiên cứu để xử lý nước vì chúng có các ưu điểm là giá thành rẻ, vật liệu có thể tái tạo được và thành phần chính của chúng chứa các polymer dễ biến tính và có tính chất hấp phụ hoặc/và trao đổi ion cao [1,2,3,5].

Để xử lý các ion kim loại ở dạng cation như Fe, Cu, Ni, Pb... thì axit xitric được sử dụng phổ biến hiện nay để làm tác nhân biến tính cellulose. So với các biện pháp biến tính cellulose trước đó, phương pháp sử dụng axit xitric có nhiều ưu điểm

như điều kiện phản ứng đơn giản, tác nhân axit không độc hại, giá thành thấp, vật liệu sau biến tính có khả năng xử lý với hiệu quả cao [6,7,8,9,10,11,12].

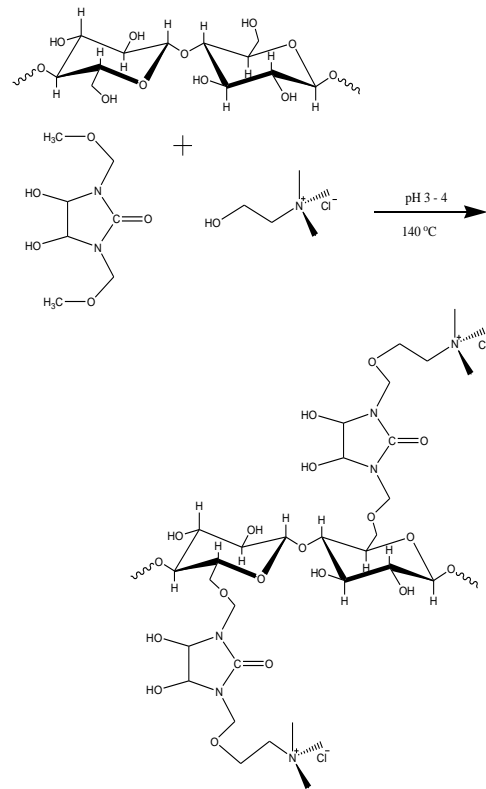
Để xử lý các ion kim loại ở dạng anion như cromat, arsenat... thì chưa thấy có nhiều công bố và nghiên cứu về tác nhân biến tính cellulose. Tiêu biểu hiện nay có nhóm của Marshall (2005) tiến hành biến tính vô độn nành, bã mía và thân cây ngô bằng 4,5-dihydroxy-1,3-bis (hydroxymethyl) imidazolidin-2-one (DMDHEU) và choline chloride (CC); kết quả cho thấy có một sự gia tăng đáng kể khả năng tách loại các ion cromat, arsenat và selenat [13]. Nhóm của Sunil Kumar Bajpai (2009) biến tính mùn cưa bằng epichlorohydrine và dimethylamine trong pyridyne và dimethylformamide để tách ion cromat; kết quả cho thấy quá trình hấp phụ và trao đổi ion cromat là quá trình thu nhiệt với dung lượng hấp phụ tối đa tại 20 °C là 16,83 mg/g [14]. Trong nghiên cứu này, chúng tôi tiến hành biến tính bông vải bằng 4,5-dihydroxy-1,3-bis (methoxymethyl) imidazolidin-2-one (m-DMDHEU) và choline chloride (CC) theo sơ đồ hình 1.

Bông vải sau khi biến tính có xuất hiện nhóm –N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Cl, nhóm này chính là tâm hấp phụ và trao đổi ion của vật liệu với ion cromat trong nước:



## 2. NGUYÊN LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP

### 2. 1. Nguyên liệu và hóa chất



**Hình 1.** Sơ đồ biến tính bông vải bằng m-DMDHEU và choline chloride

Hóa chất dùng trong thí nghiệm là m-DMDHEU 30 % của BASF, choline chloride 98 % từ Ấn Độ, K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>, KH<sub>2</sub>AsO<sub>4</sub>, nhựa trao đổi anion GA13 từ Ấn Độ và nước cất một lần. Các hóa chất được pha trong nước cất để tạo các dung dịch có nồng độ xác định và không qua xử lý gì thêm. Bông vải với 100 % cotton được sử dụng trong nghiên cứu này.

### 2.2. Quy trình biến tính bông vải

Bông vải được ngâm với dung dịch hỗn hợp m-DMDHEU 5 % và choline chloride 10 % đã điều chỉnh pH thích hợp (pH=3-4) trong thời gian 01 ngày để hỗn hợp thấm đều và sâu vào bên trong các xơ sợi; lọc lấy vật liệu đem phơi khô đến độ ẩm nhỏ hơn 15 % rồi hoạt hóa ở 140 °C trong 1 giờ. Vật liệu sau khi hoạt hóa được rửa

sạch bằng nước cất, sau đó phơi khô tự nhiên rồi bảo quản trong các bao plastic.

### 2.3. Thiết bị nghiên cứu

Nồng độ ion cromat được phân tích trên máy phổ hấp thụ nguyên tử (AAS) SHIMADZU AA – 6300 và nồng độ ion asenat (V) được phân tích trên máy ICP-MS Agilent 7500 tại phòng Hóa phân tích – Đại học Khoa học tự nhiên Tp.HCM. Vật liệu trước và sau khi biến tính được chụp SEM trên máy Hitachi S-4800 tại phòng Công nghệ Nano – Trung tâm Nghiên cứu triển khai – Khu Công nghệ cao Tp.HCM và chụp phổ FT-IR trên máy TENSOR37 tại PTN trọng điểm vật liệu Polymer & Compozit, Đại học Bách khoa TP.HCM.

## 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

### 3.1 Khảo sát thời gian biến tính bông vải

Tiến hành xử lý mẫu theo như quy trình trong mục 2.2, khảo sát thời gian biến tính thay đổi từ 0 giờ đến 3 giờ. Xác định mức tăng khối lượng khô tuyệt đối (KTĐ) của các mẫu trước và sau khi biến tính; kết hợp đánh giá dung lượng xử lý ion cromat tối đa trên các mẫu dung dịch cromat có cùng nồng độ 200 ppm, thể tích 200 ml và pH=7,6 tại nhiệt độ phòng ( $28 \pm 5$  °C) trong

thời gian 12 giờ. Kết quả thí nghiệm được trình bày trong bảng 1.

Ta nhận thấy có sự thay đổi đáng kể khối lượng và dung lượng xử lý ion cromat của vật liệu trước và sau khi sấy. Tại thời điểm 0 giờ mức tăng khối lượng vật liệu trên 1 gam vật liệu KTĐ ban đầu hầu như không đáng kể và dung lượng xử lý ion cromat rất nhỏ. Điều này là do tại thời điểm 0 giờ không xảy ra phản ứng giữa m-DMDHEU và CC (choline chloride) với vật liệu và ion cromat chỉ bị xử lý bằng quá trình hấp phụ.

Mức tăng khối lượng đạt cực đại tại 0,31 g/g KTĐ ở thời điểm 1,5 giờ, còn dung lượng xử lý ion cromat đạt cực đại tại 0,142 mmol/g KTĐ ở thời điểm 1 giờ. Kết quả này cho thấy sau thời điểm 1 giờ không còn phản ứng xảy ra giữa CC với vật liệu qua cầu nối m-DMDHEU. Mức tăng khối lượng sau thời điểm một giờ là do phản ứng tiếp giữa m-DMDHEU tự do với cầu nối m-DMDHEU hoặc với nhóm  $-CH_2OH$  trên cellulose. Sau thời điểm 1,5 giờ, mức tăng khối lượng và dung lượng xử lý có xu hướng giảm là do phản ứng tạo liên kết ngang của cầu nối m-DMDHEU. Kết hợp dung lượng xử lý với mức tăng khối lượng của vật liệu theo thời gian sấy, ta chọn thời gian sấy tối ưu là 1 giờ.

**Bảng 1.** Mức tăng khối lượng và dung lượng xử lý ion cromat tối đa theo thời gian

Thời gian sấy (Giờ)	Khối lượng KTĐ ban đầu (g)	Khối lượng KTĐ sau sấy (g)	Khối lượng tăng/KTĐ (g/g)	mmol CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /g KTĐ
0	0,9281	0,9540	0,03	0,018
0,5	0,8087	0,9570	0,18	0,088
1	0,9240	1,1488	0,24	0,142
1,5	0,9375	1,2275	0,31	0,130
2	0,9298	1,1891	0,28	0,112
3	0,9324	1,1900	0,28	0,094

**Bảng 2.** Mức tăng khối lượng và dung lượng xử lý ion cromat tối đa theo nồng độ CC

Mẫu thí nghiệm	Khối lượng KTD ban đầu (g)	Khối lượng KTD sau sấy (g)	Khối lượng tăng/KTD (g/g)	mmol CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /g KTD
15 % m-DMDHEU	0,9300	2,1864	1,35	0,012
10 % CC	0,9378	0,9814	0,05	0,024
5 % m-DMDHEU + 2 % CC	0,9130	1,2204	0,34	0,088
5 % m-DMDHEU + 6 % CC	0,9003	1,1840	0,32	0,124
5 % m-DMDHEU + 10 % CC	0,9240	1,1488	0,24	0,142

### 3.2 Khảo sát tỷ lệ mol giữa choline chloride và m-DMDHEU

Tiến hành xử lý mẫu như quy trình trong mục 2.2, thay đổi nồng độ CC từ 2 % đến 10 %. Kết quả thí nghiệm được trình bày trong bảng 2.

Kết quả cho thấy m-DMDHEU có phản ứng với cellulose nhưng không có khả năng trao đổi ion, còn CC không có phản ứng trực tiếp lên cellulose vì mức chênh lệch khối lượng trước và sau khi sấy không đáng kể. Đối với hỗn hợp m-DMDHEU và CC nếu ta giữ nguyên nồng độ m-DMDHEU và tăng nồng độ CC thì mức tăng khối lượng giảm nhưng dung lượng xử lý lại tăng. Điều này giải thích là do ở nồng độ CC cao, các phân tử CC chiếm lấy tâm -CH<sub>2</sub>-OH nhiều hơn và ngăn cản phân tử m-DMDHEU tiếp xúc và phản ứng với tâm này, dẫn đến mức tăng khối lượng giảm; nhưng bù lại ở nồng độ CC cao thì CC phản ứng với cầu nối m-DMDHEU nhiều hơn, dẫn đến dung lượng xử lý tăng.

### 3.3 Ảnh SEM và phổ FT-IR của bông vải trước và sau khi biến tính

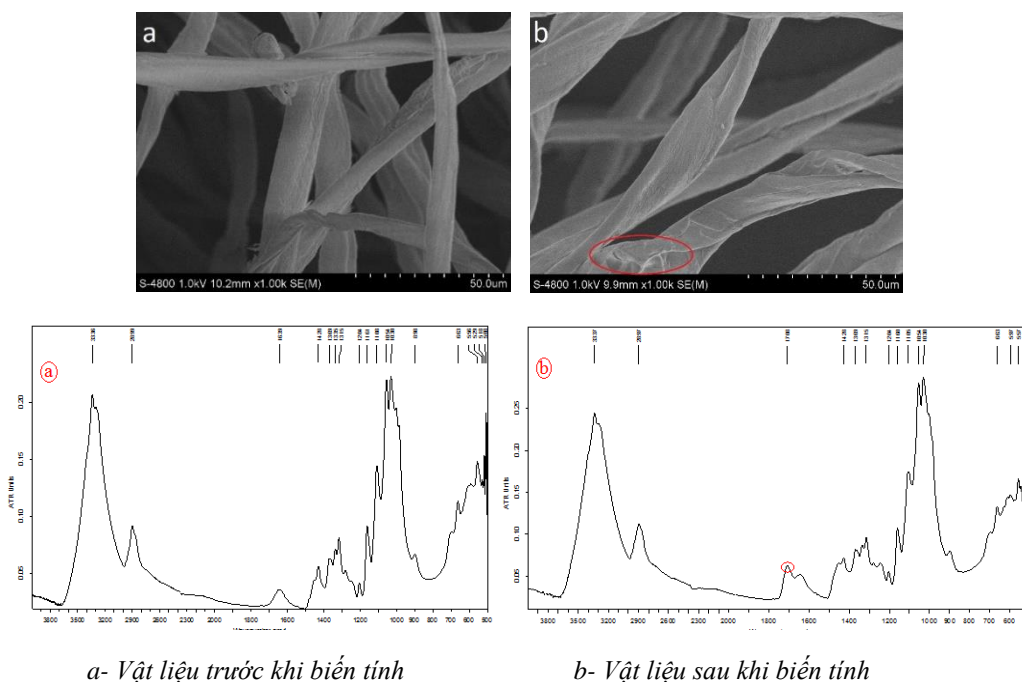
Tiến hành chụp ảnh SEM và đo phổ FT-IR của bông vải trước và sau khi biến tính. Kết quả được trình bày trong hình 2.

Kết quả ngoại quan cho thấy vật liệu trước khi biến tính có màu trắng còn vật liệu sau khi biến tính có màu vàng nhạt; có cấu trúc cứng và dai hơn so với vật liệu trước khi biến tính. Kết quả SEM cho thấy các bó sợi của vật liệu sau khi biến tính có kích thước chiều ngang không thay đổi nhiều so với vật liệu trước khi biến tính và ở vào khoảng từ 10 um đến 15 um.

Kết quả đo phổ FT-IR của vật liệu sau biến tính có xuất hiện thêm mũi dao động ở số sóng 1708 cm<sup>-1</sup>, đây chính là dao động của nhóm C=O trong nhóm urea N-CO-N vòng 5 cạnh. Điều này chứng tỏ có phản ứng ête hóa xảy ra giữa cầu nối m-DMDHEU với bông vải.

### 3.4 Khảo sát dung lượng xử lý ion cromat tối đa theo pH

Tiến hành đánh giá dung lượng xử lý ion cromat tối đa trên 3 mẫu dung dịch cromat có cùng nồng độ 200 ppm và thể tích 200 ml nhưng có giá trị pH khác nhau. Mỗi mẫu dung dịch cromat được ngâm với khoảng 1 gam vật liệu KTD trong cốc 500 ml tại nhiệt độ phòng (28 ± 5 °C) trong thời gian 12 giờ; sau đó đem lọc và đo hàm lượng cromat còn lại. Kết quả thí nghiệm được trình bày trong bảng 3.



**Hình 2.** Ảnh SEM và phổ FT-IR của bông vải trước và sau khi biến tính

**Bảng 3.** Dung lượng xử lý ion cromat tối đa theo pH

Mẫu pH	Môi trường	Khối lượng KTD (g)	mmol CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /g KTD
3,2	Axít	0,86	0,178
7,6	Trung tính	1,06	0,142
10,0	Bazơ	0,90	0,036

Kết quả cho thấy trong môi trường axit vật liệu xử lý ion cromat tốt hơn trong môi trường trung tính và bazơ. Đặc biệt trong môi trường bazơ thì khả năng hấp phụ và trao đổi ion của vật liệu giảm mạnh và hầu như không còn khả năng xử lý. Điều này là do trong môi trường bazơ có sự hiện diện của ion OH<sup>-</sup>, ion này cạnh tranh hấp phụ và trao đổi ion với các tâm hấp phụ trao đổi ion trên vật liệu với ion cromat; dẫn đến khả năng hấp phụ trao đổi ion của vật liệu với ion cromat giảm mạnh. Còn trong môi trường axit bông vải biến tính xử lý ion cromat tốt hơn trong môi trường

trung tính là do ion cromat tồn tại dưới dạng ion bicromat Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>; ion này có cùng điện tích -2 nhưng có M=216 g/mol cao hơn gần gấp đôi so với ion CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> có M=116 g/mol; dẫn đến với cùng một số lượng tâm hấp phụ như nhau trên vật liệu thì trong môi trường axit sẽ xử lý ion Crom hiệu quả hơn.

### 3.5 Khảo sát hiệu suất xử lý ion cromat trên cột mô hình

Dung dịch chứa ion CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> có nồng độ 200 ppm tại pH=7,6 được sử dụng làm dung dịch mô hình để đánh giá và so sánh hiệu suất xử lý giữa bông

vải biến tính và nhựa trao đổi anion mạnh. Dung dịch mô hình được cho qua cột có chiều cao H=220 mm, đường kính D=45 mm tại nhiệt độ phòng ( $28 \pm 2^{\circ}\text{C}$ ) với tốc độ lọc 5 ml/phút. Kết quả thí nghiệm được trình bày trong bảng 4.

**Bảng 4.** Hiệu suất xử lý ion  $\text{CrO}_4^{2-}$  trên cột mô hình

Loại vật liệu	Bông vải biến tính	Nhựa anionit
Khối lượng vật liệu (g), (KTĐ)	10,44	
Tốc độ lọc (ml/phút)	5	
Thể tích lọc (ml)	200	
Nồng độ trước lọc (ppm)	200	
Nồng độ sau lọc (ppm)	<0.1	5.8
Hiệu suất (%)	>99.95	97.10

Kết quả cho thấy bông vải biến tính có khả năng hấp phụ và trao đổi ion cromat với hiệu suất tốt hơn nhựa anionit; hiệu suất xử lý ion cromat của bông vải biến tính cao hơn 99.95%; còn giá trị này ở nhựa anionit là 97,1 % tại pH=7,6.

### 3.6 Khảo sát hiệu suất xử lý hỗn hợp ion cromat và asenat trên cột mô hình

Dung dịch chứa hỗn hợp ion  $\text{CrO}_4^{2-}$  và  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  tại pH=7,0 được sử dụng làm dung dịch mô hình để đánh giá và so sánh hiệu suất xử lý giữa bông vải biến tính và nhựa trao đổi anion mạnh. Dung dịch mô hình được cho qua cột có chiều cao H=220 mm, đường kính D=45 mm tại nhiệt độ phòng ( $28 \pm 2^{\circ}\text{C}$ ) với tốc độ lọc 5 ml/phút. Kết quả thí nghiệm được trình bày trong bảng 5.

Kết quả cho thấy sự hiện diện của ion asenat không ảnh hưởng đến khả năng hấp phụ trao đổi ion cromat của bông vải biến tính. Bông vải biến

tính có khả năng hấp phụ trao đổi ion cromat và asenat với hiệu suất gần như hoàn toàn tương ứng là 99,9 % và 99,6 %; còn giá trị này ở nhựa trao đổi anion tương ứng là 98,0 % và 97,6 % tại pH=7,0.

**Bảng 5.** Hiệu suất xử lý hỗn hợp ion  $\text{CrO}_4^{2-}$  và  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  trên cột mô hình

Anion cần xử lý	$\text{CrO}_4^{2-}$	$\text{H}_2\text{AsO}_4^-$	
Khối lượng vật liệu (g), (KTĐ)	10,44		
Tốc độ lọc (ml/phút)	5		
Thể tích lọc (ml)	200		
Nồng độ trước lọc (ppm)	100	50	
Bông vải biến tính	Nồng độ sau lọc (ppm)	<0,1	0,2
	Hiệu suất (%)	>99,9	99,6
Nhựa Anionit	Nồng độ sau lọc (ppm)	2,0	1,2
	Hiệu suất (%)	98,0	97,6

## 4. KẾT LUẬN

Kết quả nghiên cứu cho thấy có một sự gia tăng đáng kể khả năng hấp phụ và trao đổi ion cromat của bông vải sau khi biến tính bằng dung dịch hỗn hợp m-DMDHEU và choline chloride so với bông vải trước khi biến tính. Khi so sánh với nhựa trao đổi anion thì bông vải biến tính có khả năng xử lý ion cromat, asenat (V) trong dung dịch hỗn hợp tốt hơn nhựa trao đổi anion tại pH=7,0. Điều này chứng tỏ m-DMDHEU là một cầu nối hiệu quả để gắn choline chloride lên bông vải và mở ra hướng nghiên cứu mới để tổng hợp vật liệu anionit lignocellulose từ các phụ phẩm nông nghiệp khác để xử lý các kim loại nặng ở dạng anion trong dung dịch nước.

# Apply modified cotton by m-DMDHEU and choline chloride to separate ion $CrO_4^{2-}$ , $H_2AsO_4^-$ in water solution

- Nguyen Thuong Dang \*
- Pham Thanh Quan,
- Tran Chi Trung

Ho Chi Minh city University of Technology, VNU – HCM

## ABSTRACT

*In this article, cotton is modified by m-DMDHEU and choline chloride. The modified cotton can adsorb and ion exchange ion  $CrO_4^{2-}$ ,  $H_2AsO_4^-$  in water solution as effectively as anionit resin. The material are activated by soaking in 24 h with mixed m-DMDHEU and choline chloride, then dried and activated in 1 h at 140 °C, all residual reactants was removed by*

*water. Adsorption and ion exchange process were studied with a model solution contained ion  $CrO_4^{2-}$ ,  $H_2AsO_4^-$  in different conditions. Results showed that the modified cotton is able to adsorb ion  $CrO_4^{2-}$  and  $H_2AsO_4^-$  of the model solution is nearly completely, respectively 99,95 % and 99,60 %; the values of anionit resin is respectively 97,99 % and 97,60 % at pH=7,0.*

**Keywords:** Cotton, anion exchange resin, m-DMDHEU, choline chloride.

## TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1] N. A. Adesola Babarinde1 et al., *Biosorption of lead ions from aqueous solution by maize leaf*, Ibadan, Nigeria (2006).

[2] James S. Han, *Stormwater filtration of toxic heavy metal ions using lignocellulosic materials selection process, fiberization, chemical modification, and mat formation*, U.S. Department of Agriculture, Forest Service. U.S.A (1999).

[3] J.C Igwe , E.C.Nwokennaya and A.A. Abia, *The role of pH in heavy metal detoxification by*

*biosorption from aqueous solutions containing chelating agents*, P.M.B 2000 Uturu, Abia State Nigeria (2005).

[4] Jame W.Patterson, *Industrial Wastewater Treatment Technology*, second edition, Butterworth – Heinemann, Boston – London – Singapore – Sedney – Toronto – Wellington, (1985).

[5] Wayne E. Marshall et al, *Optimization and estimated production cost of a citric acid-modified soybean hull ion exchanger*, Ind. Crops Prod. 14, 191 – 199 (2001).

- [6] James D. Mc Sweeny, Roger M. Rowell, Soo-Hong Min, *Effect of Citric Acid Modification of Aspen Wood on Sorption of Copper Ion*, Journal of Natural Fibers, Vol. 3(1) (2006).
- [7] Wayne E. Marshall et al, *Enhanced Metal Adsorption by Soybean Hulls Modified with Citric Acid*, Bioresource Technology, vol. 69 263-268 (1999).
- [8] Nasim Ahmad Khan et al., *Elimination of Heavy Metals from Wastewater Using Agricultural Wastes as Adsorbent*, Malaysian Journal of Science 23, 43 – 51 (2004).
- [9] Lê Thanh Hưng và cộng sự, *Nghiên cứu khả năng hấp phụ và trao đổi ion của xơ dừa và vỏ trấu biến tính*, Hội nghị khoa học công nghệ lần thứ 10 (2007).
- [10] Phạm Thành Quân, Nguyễn Thượng Đăng, Tống Thanh Danh, *Nghiên cứu ứng dụng bông vải phế thải và mùn cưa của cây trà bông vàng trong xử lý một số kim loại nặng trong nước thải*, Tạp chí Hóa học, T.48-4C, 490-495 (2010).
- [11] Nguyễn Thượng Đăng, Phạm Thành Quân, Tống Thanh Danh, *Khả năng dehydrat hóa và decarboxyl hóa của axit citric*, Tạp chí Hóa học, T.48-4A, 523-528 (2010).
- [12] Phạm Thành Quân, Nguyễn Thượng Đăng, Châu Minh Huệ, *Nghiên cứu ứng dụng gáo dừa, lá dừa biến tính để xử lý kim loại nặng trong nước thải*, Tạp chí Khoa học và Công nghệ 50 (3A), 265-270 (2012).
- [13] Wayne E. Marshall, Lynda H. Wartelle, *Chromate ion adsorption by-products modified with dimethyldihydroxyethylene urea and choline chloride*, Water research 39, 2869–2876 (2005).
- [14] Sunil Kumar BAJPAI et al, *Removal of Hexavalent Chromium from Aqueous Solutions by Sorption into a Novel Sawdust Anion Exchanger (SAE) Sorbent*. JOURNAL OF ENVIRONMENTAL PROTECTION SCIENCE, Vol. 3, pp. 23 – 33 (2009).