



Tạp chí Khoa học Đại học Quốc gia Hà Nội:
Các Khoa học Trái đất và Môi trường

Website: <https://js.vnu.edu.vn/EES>



Thử nghiệm đánh giá khả năng hấp phụ xử lý Phenol trong nước của vật liệu Copolyme (Divinylbenzen-styren) xốp

Mai Văn Tiến*, Bùi Thị Thu

*Trường Đại học Tài nguyên và Môi trường Hà Nội,
41A Đường Phú Diễn, Cầu Diễn, Từ Liêm, Hà Nội, Việt Nam*

Nhận ngày 17 tháng 7 năm 2018

Chỉnh sửa ngày 06 tháng 8 năm 2018; Chấp nhận đăng ngày 08 tháng 8 năm 2018

Tóm tắt: Vật liệu copolyme (divinylbenzen-styren) xốp được tổng hợp bằng phản ứng đồng trùng hợp gốc tự do theo phương pháp huyền phù. Tính chất đặc trưng của vật liệu được xác định bằng các kỹ thuật đo phổ hồng ngoại IR, kính hiển vi điện tử quét (SEM), phân tích nhiệt DSC-TGA. Diện tích bề mặt riêng và tính chất xốp của vật liệu được đánh giá thông qua phương pháp BET, dung lượng hấp phụ cực đại và các yếu tố ảnh hưởng tới quá trình hấp phụ xử lý phenol trong nước của vật liệu copolyme xốp đã được khảo sát. Vật liệu copolyme có cấu trúc mạng lưới xốp, diện tích bề mặt riêng xác định theo BET là 589,45m²/g, theo phương trình Langmuir là 866,14 m²/g, kích thước lỗ xốp trung bình 3,5-20 nm. Ảnh hưởng thời gian, pH, nồng độ dung dịch đầu tới quá trình hấp phụ xử lý phenol của vật liệu đã được khảo sát. Vật liệu cho dung lượng hấp phụ cực đại đối với phenol trong nước đạt 75,2 (mg/g).

Từ khóa: Polyme xốp, copolyme(divinylbenzen-styren), phenol trong nước.

1. Mở đầu

Các loại dung môi hữu cơ trong nước đặc biệt là phenol là các chất độc hại gây ô nhiễm môi trường rất khó phân hủy và xử lý. Trên thế giới hiện nay để xử lý phenol có nhiều phương pháp như: phân hủy nhiệt, lắng đọng, sử dụng các vật liệu hấp phụ hay bùn hoạt tính chứa vi sinh vật để phân giải phenol... Tuy nhiên, hấp phụ là một trong những biện pháp hiệu quả nhất trong việc xử lý nước thải hiện nay. So với các

phương pháp xử lý nước khác, phương pháp hấp phụ dễ thực hiện, không phát sinh chất độc hại trong suốt quá trình xử lý và ngoài ra phương pháp còn có thể loại bỏ gần như tất cả các chất ô nhiễm trong nước [1].

Các loại vật liệu polyme xốp có cấu trúc mao quản nano là loại vật liệu mới hiện tại đang được quan tâm nghiên cứu bởi nó cho độ bền, độ tách lọc cao và quan trọng hơn là dễ tái sinh và tái sử dụng lại nhiều lần. Về kích thước, sự phân bố mao quản nano và diện tích bề mặt riêng của vật liệu polyme xốp có thể dễ dàng điều chỉnh thông qua phản ứng tổng hợp, biến tính hay hoạt hóa để có được các loại vật liệu có diện tích bề mặt riêng đủ lớn từ vài trăm cho tới

*Tác giả liên hệ. ĐT.: 84-912490175.

Email: maitien175@yahoo.com

<https://doi.org/10.25073/2588-1094/vnuees.4269>

hàng ngàn m^2/gam và đường kính mao quản thay đổi từ vài đến vài chục nm để phù hợp cho nhiều mục đích ứng dụng khác nhau. Ngoài ra trong cấu trúc của vật liệu polyme xốp có thể chứa các nhóm chức hoạt động. Chính vì vậy, vật liệu polyme xốp cấu trúc nano có khả năng ứng dụng rộng rãi cho việc xử lý nước thải, đặc biệt là các hợp chất hữu cơ mạch vòng khó xử lý trong môi trường [2, 3]. Trong bài báo này, phản ứng đồng trùng hợp giữa divinylbenzen và styren theo cơ chế gốc tự do bằng phương pháp huyền phù được thực hiện. Ảnh hưởng các điều kiện tổng hợp vật liệu như tỷ lệ divinylbenzen/styren, hàm lượng chất xúc tác, hàm lượng chất tạo huyền phù, nhiệt độ, thời gian phản ứng, đồng thời ảnh hưởng thời gian, pH và nồng độ dung dịch phenol đầu vào tới quá trình hấp phụ xử lý phenol trong nước của vật liệu copolyme xốp cũng được khảo sát đánh giá.

2. Thực nghiệm

2.1. Hóa chất

Styren, độ tinh khiết $\geq 99,5\%$ hãng sản xuất Merck – Đức; Divinylbenzen, độ tinh khiết $\geq 85\%$ hãng sản xuất Merck – Đức; Xylen, độ tinh khiết $\geq 95\%$ hãng sản xuất Guang zhou-Trung Quốc; Xăng thơm, độ tinh khiết $\geq 95\%$ hãng sản xuất Guang zhou-Trung Quốc; Genlatin độ tinh khiết $\geq 90\%$ hãng sản xuất Guang zhou- Trung Quốc; Phenol, độ tinh khiết $\geq 99,5\%$ Tây Ban Nha, Benzoyl peroxid độ tinh khiết 98% hãng sản xuất Merck – Đức, nước cất hai lần.

2.2. Phương pháp tổng hợp vật liệu copolyme hấp phụ

Vật liệu copolyme (divinylbenzen-styren) xốp được tổng hợp bằng phương pháp đồng trùng hợp gốc tự do trong dung dịch huyền phù như mô tả theo tài liệu [4], quy trình tổng hợp như sau:

Dùng ống đong lấy 200ml nước cất cho vào bình phản ứng 3 cổ 500ml, tiếp theo cho 2g gelatin và 1g Na_2SO_4 , bật máy khuấy và tiến

hành khuấy ở tốc độ vừa phải trong 10 phút để hòa tan hoàn toàn lượng gelatin và Na_2SO_4 . Khi dung dịch đồng nhất, dùng pipet 25 ml hút chính xác lượng styren và divinylbenzen theo tỉ lệ được tính toán trước cho vào hệ phản ứng, thêm 20ml xylen và 10ml xăng thơm. Tiếp tục cho lượng chất xúc tác khơi mào benzoin peroxid lấy theo tỷ lệ khảo sát so với khối lượng của monome phản ứng. Tăng tốc độ khuấy để các monome và chất xúc tác phân tán đều vào các hạt huyền phù trong dung dịch. Thực hiện phản ứng tại nhiệt độ 70-95°C trong thời gian 2-5 giờ. Kết thúc phản ứng sản phẩm copolyme xốp được hình thành dưới dạng hạt tròn nhỏ, màu trắng đục, được lọc rửa bằng nước cất đun sôi nhiều lần để loại bỏ hết dung môi, monome dư và tạp chất. Cuối cùng rửa lại sản phẩm bằng methanol, sấy sản phẩm tại 70-80°C cho đến khối lượng không đổi, trước khi đem phân tích xác định đặc trưng cấu trúc tính chất và đánh giá thử nghiệm hấp phụ xử lý đối với phenol trong nước.

2.3. Phương pháp nghiên cứu

Phổ hồng ngoại (IR) được đo trên máy Bruker- Tensor (Đức) tại Viện Địa lý - Viện hàn lâm khoa học Việt Nam.

Chụp ảnh kính điện tử quét được thực hiện bằng kính hiển vi điện tử Jeol JMS 6490 tại viện Khoa Học Vật Liệu – viện Hàn Lâm Khoa Học Công Nghệ Việt Nam.

Phân tích nhiệt vi sai quét DSC, nhiệt trọng lượng TGA của vật liệu polyme xốp được thực hiện bằng máy phân tích nhiệt Labsys Evo tại viện Khoa Học Vật Liệu – viện Hàn Lâm Khoa Học Công Nghệ Việt Nam.

Phân tích xác định diện tích bề mặt riêng của vật liệu bằng phương pháp BET bằng thiết bị Micromeritics Tristar 3000 tại phòng phân tích Khoa Hóa - Đại học Sư phạm Hà Nội.

2.4. Thử nghiệm đánh giá khả năng hấp phụ xử lý phenol trong nước của vật liệu

Đánh giá khả năng hấp phụ của vật liệu đối với việc xử lý phenol trong nước được thực

hiện trên mô hình tính với mẫu nước giả định nồng độ phenol từ 10-500 ppm được thực hiện như sau: cân chính xác $1 \pm 0,01$ g vật liệu vào cốc 500ml, dán nhãn và kí hiệu mẫu thử theo các dãy thí nghiệm khảo sát ảnh hưởng của các điều kiện tới quá trình xử lý phenol. Tiếp đó cho vào mỗi cốc 200ml dung dịch phenol đã pha để thực hiện hấp phụ, quá trình thực hiện có sử dụng khuấy. Kết thúc hấp phụ tiến hành lọc thu dung dịch. Từ dịch lọc hút chính xác 1ml cho vào bình định mức 25ml, thêm các thuốc thử và dung dịch đệm cần thiết rồi định mức tới vạch bằng nước cất, để ổn định trong 15 phút đem đo quang ở bước sóng 510nm. Từ kết quả Abs đo được nồng độ phenol còn lại sau quá trình hấp

phụ được tính theo phương trình đường chuẩn. Đường chuẩn phân tích xác định phenol bằng phương pháp đo quang được xây dựng theo TCVN 6216:1996 - (ISO 6439:1990).

3. Kết quả và thảo luận

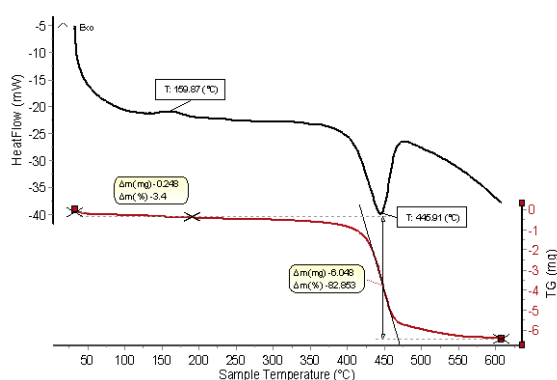
3.1. Điều kiện tổng hợp vật liệu copolyme(divinylbenzen-styren)

Vật liệu copolyme xốp được tổng hợp như mô tả [4], với các điều tối ưu như trong bảng 1.

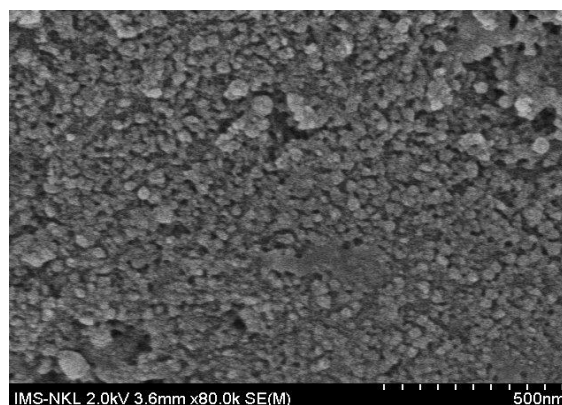
Bảng 1. Điều kiện tối ưu tổng hợp vật liệu copolyme(divinylbenzen-styren)

STT	Điều kiện và đơn phối liệu tổng hợp và biến tính vật liệu polyme xốp	Giá trị
1	Tổng hợp vật liệu polyme xốp	
1	Tỷ lệ DVB/ST	1,8-2,5/1
2	Hàm lượng chất xúc tác [%]	0,7
3	Chất tạo huyền phù [%]	0,1
4	Hệ dung môi (xylene+xăng thơm)/nước [%]	1/20
5	Nhiệt độ thực hiện phản ứng [°C]	90
6	Tốc độ khuấy [v/ phút]	600
7	Thời gian thực hiện phản ứng [giờ]	3

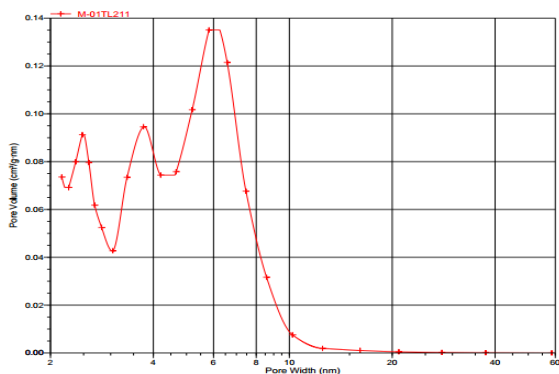
3.2. Đặc trưng cấu trúc, tính chất của vật liệu copolyme(P.divinylbenzen-styren)



Hình 1. Giải đồ phân tích nhiệt DSC và TGA.



Hình 2. Ảnh chụp SEM của polyme xốp.

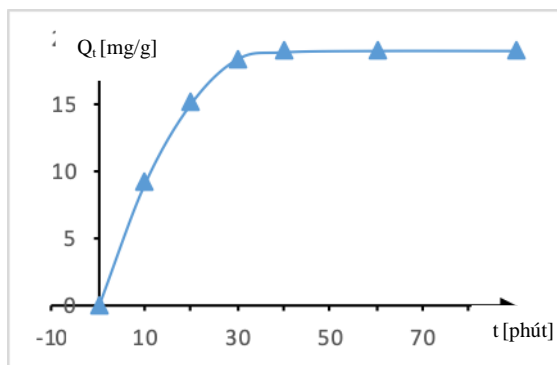


Hình 3. Phân bố kích thước lỗ mao quản của vật liệu copolyme xốp.

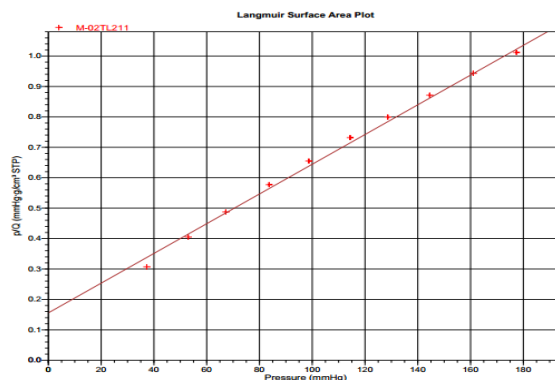
Giản đồ phân tích nhiệt của vật liệu trên (hình 1) cho thấy: trên đường TGA từ khoảng nhiệt độ 159,8-400°C có sự giảm nhẹ khối lượng do sự bay hơi nước của vật liệu. Khi nhiệt độ trên 400°C sự mất khối lượng của vật liệu xảy ra với tốc độ nhanh hơn do các chất hữu cơ trong vật liệu bắt đầu bị cháy. Trên đường DSC xuất hiện đỉnh thu nhiệt ở tại 445°C với cường độ mạnh ứng với quá trình bùng cháy của vật liệu. Khi nhiệt độ đạt tới 600°C thì hầu như toàn bộ mẫu đã bị phân hủy.

Ảnh kính hiển vi điện tử quét (SEM) hình 2 cho thấy hình thái bề mặt của vật liệu có cấu trúc tương đối xốp, với nhiều lỗ mao quản.

Kết quả xác định bề mặt riêng của vật liệu copolyme bằng phương pháp BET (hình 3,4) cho: diện tích bề mặt riêng theo BET đạt 589,45



Hình 5. Biểu diễn ảnh hưởng thời gian tới dung lượng hấp phụ phenol của copolymer.



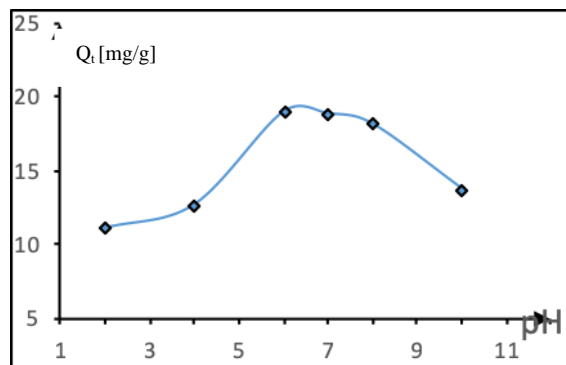
Hình 4. Đồ thị đường hấp phụ đẳng nhiệt xác định diện tích bề riêng của copolyme xốp.

m²/g, diện tích xác định theo phương trình Langmuir đạt 866,14 m²/g, kích thước lỗ xốp trung bình là 4,94 nm và sự phân bố kích thước lỗ xốp từ 3,5-20 nm. Sản phẩm vật liệu copolyme tổng hợp thu được dạng hạt tròn nhỏ màu trắng đục, đường kính cỡ hạt trung bình từ 0,5-2mm.

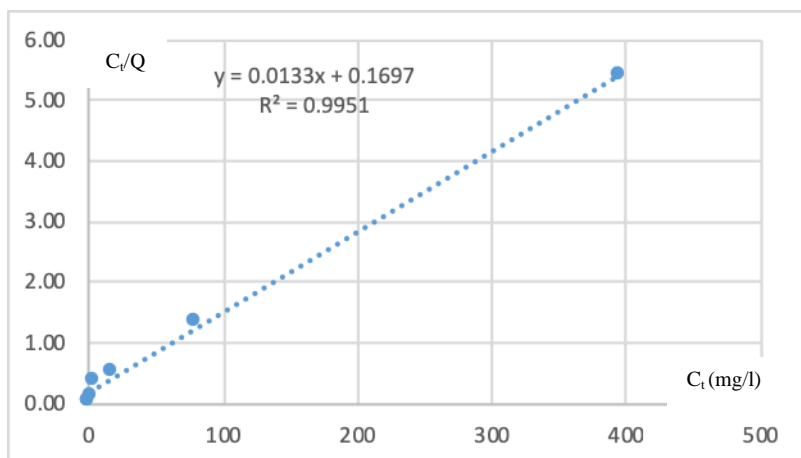
3.3. Đánh giá khả năng hấp phụ xử lý phenol trong nước của vật liệu

a) Ảnh hưởng của thời gian hấp phụ

Hình 5 biểu diễn ảnh hưởng thời gian hấp phụ tới dung lượng hấp phụ phenol của vật liệu theo các khoảng thời gian tiếp xúc khác nhau là: 10, 20, 40, 60 và 90 phút tại nhiệt độ 303K với nồng độ phenol đầu là 200mg/l, pH là 6.



Hình 6. Đồ thị biểu diễn ảnh hưởng pH tới dung lượng hấp phụ phenol của copolymer.



Hình 7. Đồ thị xác định dung lượng hấp phụ cực đại của vật liệu copolyme xốp đối với phenol.

Kết quả hình 5 cho thấy dung lượng hấp phụ của vật liệu đối với phenol tăng lên theo thời gian hấp phụ, dung lượng hấp phụ tăng nhanh ở 40 phút đầu, sau đó cân bằng được thiết lập sau 40-60 phút tại nhiệt độ nghiên cứu.

b) Ảnh hưởng của pH tới quá trình hấp phụ

Ảnh hưởng pH đến khả năng hấp phụ phenol của copolyme với nồng độ phenol 200 mg/l, thời gian hấp phụ 60 phút tại nhiệt độ 30°C được giới thiệu ở hình 6. Từ kết quả trên cho thấy pH ảnh hưởng đến dung lượng hấp phụ của vật liệu đối với phenol. Kết quả hình 6 cũng cho thấy pH tối ưu cho quá trình hấp phụ của vật liệu copolyme xốp đối với phenol trong khoảng pH 6-7. Có thể giải thích hiện tượng này như sau: phenol có tính axit yếu ở khoảng giá trị pH thấp bề mặt vật liệu có $pH < pK_{a1}$ (điểm đẳng điện), nên mang điện tích dương sẽ không thuận lợi cho quá trình hấp phụ phenol do tương tác tĩnh điện. Ở pH cao, bề mặt vật liệu hấp phụ mang điện tích âm hơn do đó tương tác tĩnh điện giữa vật liệu với phenol sẽ cao hơn. Tuy vậy, trong khoảng pH quá cao, nồng độ ion OH^- trong dung dịch cao sẽ dẫn đến sự tương tác cạnh tranh của ion OH^- làm giảm khả năng hấp phụ đối với phenol.

c) Xác định dung lượng hấp phụ cực đại của vật liệu polyme xốp đối với phenol

Dung lượng hấp phụ cực đại của vật liệu copolyme đối với phenol được xác định theo

mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir. Để xác định dung lượng hấp phụ cực đại, chúng tôi xây dựng đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc của nồng độ chất hấp phụ vào tỉ lệ giữa nồng độ chất hấp phụ với dung lượng hấp phụ. Dung lượng hấp phụ cực đại chính là tỷ số hệ số góc của đồ thị này.

Dung lượng hấp phụ cực đại của vật liệu copolyme đối với phenol xác định được là:

$$Q_{\max} = \frac{1}{0,0133} = 75,2 \text{ (mg/g)}$$

4. Kết luận

Đã tổng hợp thành công vật liệu copolyme hấp phụ xốp trên cơ sở copolyme (divinylbenzen-styren) bằng phương pháp đồng trùng hợp gốc tự do trong huyền phù. Tỷ lệ DVB/ST là 1,8 - 2/5; sử dụng benzoin peroxit làm chất xúc tác khơi mào với nồng độ 0,7% tính theo lượng monome phản ứng và hàm lượng chất huyền phù 0,1%, sử dụng hệ dung môi xăng thơm, xylen nước tỷ lệ 1/20. Đặc trưng cấu trúc tính chất của vật liệu polyme xốp được đánh giá bằng phương pháp phổ hồng ngoại IR, chụp ảnh SEM, phân tích nhiệt DSC-TGA. Vật liệu copolyme tổng hợp có cấu trúc mạng lưới xốp, diện tích bề mặt riêng xác định theo BET là 589,45m²/g, theo phương trình Langmuir là

866,14 m²/g, kích thước lỗ xốp trung bình 3,5-20 nm. Thời gian, pH và nồng độ dung dịch đầu vào ảnh hưởng tới quá trình hấp phụ xử lý phenol của vật liệu. Thời gian đạt cân bằng hấp phụ sau 60 phút, khoảng pH phù hợp là 6 tới 7, dung lượng hấp phụ cực đại đối với phenol trong nước của copolyme đạt 75,2 (mg/g).

Lời cảm ơn

Công trình được hoàn thành dưới sự hỗ trợ kinh phí của đề tài TNMT.2016.04.09. Các tác giả xin trân trọng cảm ơn.

Tài liệu tham khảo

- [1] Roostari N., F.H. Tezel (2004), Removal of phenol from aqueous solution by adsorption, J. Environ. Manage 70, 157–164.
- [2] Ziwei Tang, Shaofeng Li, Weina Yang, and Xuebin Yu (2012), Hypercrosslinked porous poly(styrene-co-divinylbenzene) resin: a promising nanostructure-incubator for hydrogen storage. Supplementary Material (ESI) This journal is The Royal Society of Chemistry, p.1-9.
- [3] Mohamed H. Mohamed and Lee D. Wilson (2012), Porous Copolymer Resins: Tuning Pore Structure and Surface Area with Non Reactive Porogens. Nanomaterials 2, p.163-186.
- [4] Mai Văn Tiến, Nguyễn Khắc Thành (2017), Tổng hợp vật liệu Polyme xốp trên cơ sở Poly(P.divinylbenzen-co-styren) ứng dụng xử lý phenol trong nước. Tạp chí Tài nguyên & Môi trường. Số 12(266), tr. 9-13.

Synthesis and Evaluation the Adsorption Capacity of Phenol in Water of the Copolymer (Divinylbenzene-styrene) Material

Mai Van Tien, Bui Thi Thu

*Hanoi University of Natural Resources & Environment,
41A Phu Dien, Cau Dien, Tu Liem, Hanoi, Vietnam*

Abstract: Copolymer (divinylbenzene-styrene) foam was synthesized with free radical copolymerization by suspension method. Characteristic properties of the material are by IR spectrometry, scanning electron microscopy (SEM), DSC-TGA thermal analysis. The specific surface area and porosity of the material were evaluated by BET method, the maximum adsorption capacity and the factors influencing the process of adsorption of phenol in water of porous copolymer material survey. The copolymer material has a porous network structure, the specific surface area determined by BET is 589.45 m²/g, Langmuir equation is 866.14 m²/g, the average porosity is 3.5-20 nm. The effect of time, pH, initial solution concentration on the adsorption phenol of the material was investigated. Materials for the maximum adsorption to phenol in water reached 75.2 (mg/g).

Keywords: Porous polymer, copolymer (divinylbenzene-styrene), phenol.