

Nghiên cứu tổng hợp vật liệu trao đổi ion từ nhựa thải bằng phản ứng sulfo hóa dạng đồng thể, ứng dụng loại bỏ Cr^{3+} trong môi trường nước

Phạm Thị Thúy^{1*}, Nguyễn Quốc Hưng¹, Bart Vander Bruggen²

¹Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội

²Đại học KU Leuven, Bỉ

Ngày nhận bài 5/9/2018; ngày chuyển phản biện 7/9/2018; ngày nhận phản biện 5/10/2018; ngày chấp nhận đăng 11/10/2018

Tóm tắt:

Polystyrene thải từ cốc, đĩa nhựa dùng một lần được hòa tan trong dung môi cyclohexane (C_6H_{12}) và biến tính bởi axit sulfuric (H_2SO_4) nồng độ 98% để tạo ra vật liệu trao đổi cation ứng dụng cho mục tiêu loại bỏ Cr^{3+} trong nước. Phổ hồng ngoại FTIR cho thấy có xuất hiện nhóm sulfonic ở vật liệu sau biến tính. Kết quả nghiên cứu cũng chỉ ra tổng dung lượng trao đổi ion của vật liệu phụ thuộc vào các điều kiện của phương pháp biến tính (nhiệt độ, thời gian biến tính...). Tổng dung lượng trao đổi ion của vật liệu được điều chế trong điều kiện tối ưu theo phương pháp này là 40,85 mg/g đối với crôm. Vật liệu nhựa thải polystyrene biến tính đã được chứng minh có các tính chất của nhựa trao đổi ion, cũng như có tiềm năng để loại bỏ Cr^{3+} trong nước.

Từ khóa: crôm, nhựa polystyrene thải, phản ứng đồng thể, sulfo hóa, trao đổi ion.

Chỉ số phân loại: 2.7

Mở đầu

Quá trình đô thị hóa nhanh chóng và sự phát triển kinh tế kéo theo nhu cầu tiêu thụ, sử dụng hàng hóa tiện lợi ngày càng gia tăng. Các sản phẩm bao bì, đồ dùng một lần như cốc, bát, đĩa, thìa, đĩa, hộp... được ưa chuộng do tính tiện ích và tiết kiệm thời gian, dẫn đến lượng rác thải nhựa tăng lên với tốc độ chóng mặt qua từng năm, vượt xa hầu hết các loại vật liệu nhân tạo khác [1]. Quá trình này dẫn đến tình trạng tỷ lệ nhựa trong chất thải rắn đô thị (tính theo khối lượng) tăng từ dưới 1% năm 1960 lên hơn 10% vào năm 2005 ở các nước có thu nhập trung bình và cao [2], và tỷ lệ này gia tăng đều đặn trong suốt 5 thập kỷ qua [3]. Tuy nhiên, rất ít trong số đó được thu gom, xử lý, tái chế một cách hợp lý, gây ảnh hưởng lớn tới môi trường và sức khỏe con người. Thành phần chính của những sản phẩm nhựa đựng thực phẩm dùng một lần là polystyrene [4]. Khi tái sử dụng ở nhiệt độ cao, styrene được giải phóng; monomer này có khả năng di chuyển vào thức ăn, là một chất độc thần kinh, có thể gây ung thư, phá hủy DNA... [4, 5]. Do đó, để an toàn cho người sử dụng và giảm bớt chi phí cho quá trình thu gom tái chế, ứng dụng nhựa thải chứa polystyrene vào xử lý môi trường là một vấn đề rất cần thiết.

Các hợp chất chứa crôm hiện nay đang được sử dụng rộng rãi trong công nghiệp, điều đó dẫn đến sự tồn tại với hàm lượng cao của chất này trong nước thải, phổ biến nhất là dạng hóa trị III và VI. Crôm chủ yếu được sử dụng trong lớp phủ nhựa, ngăn chặn quá trình ăn mòn thép trong điều kiện ẩm ướt, sử dụng trong công nghiệp thuộc da, trong bột màu và thuốc nhuộm, chống sâu, nấm

và vi khuẩn khi bảo quản gỗ [6]. Sự tích tụ và phân tán của crôm thông qua chuỗi thức ăn có nguy cơ cao gây ảnh hưởng đến sức khỏe con người [7], do đó nghiên cứu về chiết tách, loại bỏ ion crôm từ nguồn nước bị ô nhiễm là một vấn đề quan trọng trong bảo vệ sức khỏe cộng đồng và nhận được sự quan tâm đặc biệt của các nhà môi trường.

Ngày nay, nhiều phương pháp đã được áp dụng để loại bỏ crôm khỏi nước thải như: chuyển hóa, kết tủa, lọc màng, thẩm thấu ngược...; trong đó trao đổi ion được đề cập như một cách hiệu quả để loại bỏ crôm khỏi nước thải [8]. Phương pháp trao đổi ion còn thể hiện được ưu điểm khi có thể kết hợp quá trình tái sinh vật liệu trao đổi, do đó giảm được các vấn đề về bùn thải (khi xử lý bằng phương pháp kết tủa) và tiết kiệm chi phí hơn (so với các phương pháp sử dụng màng) [9]. Nghiên cứu này tập trung vào biến tính nhựa thải chứa polystyrene (PSW) thành nhựa trao đổi cation (PSW-S) để loại bỏ crôm khỏi nước thải.

Đối tượng và phương pháp nghiên cứu

Đối tượng nghiên cứu

Nhựa thải chứa polystyrene, sau đây được gọi tắt là nhựa thải polystyrene (PSW) là thìa, đĩa, cốc nhựa loại dùng một lần đã qua sử dụng được thu gom từ các nhà hàng hoặc các quán café. Nhựa thải polystyrene sau khi thu gom được rửa sạch hoàn toàn dầu mỡ và thức ăn bám dính bằng nước máy và nước cất.

Dung dịch Cr^{3+} nồng độ 100 mg/l được chuẩn bị trong phòng thí nghiệm để mô phỏng mẫu nước thải chứa crôm trong thực tế.

*Tác giả liên hệ: Email: phamthithuy@hus.edu.vn

Synthesis of cation exchange material from polystyrene waste by homogeneous sulfonation reaction for the removal of Cr^{3+} from aqueous solution

Thi Thuy Pham^{1*}, Quoc Hung Nguyen¹,
Bart Vander Bruggen²

¹VNU University of Science, Vietnam National University (VNU), Hanoi

²KU Leuven, Belgium

Received 5 September 2018; accepted 11 October 2018

Abstract:

Polystyrene waste from disposable cups and plates was dissolved in cyclohexane and denatured by sulfuric acid to synthesise cation exchange materials which were applied to remove Cr^{3+} in water. In this study, cyclohexane was used at 60°C to prevent phase separation. The spectrum of the modified materials was calculated by the FTIR technique, and the existence of the additional sulfonic groups in the structure of plastic waste after sulfonation was proved. The results showed that total ion exchange capacity of the modified material was affected by the experimental conditions (temperature, modification time, etc). Total ion exchange capacity of materials synthesised by this method in the optimal conditions was 40.85 mg/g for chromium. Polystyrene waste after modification process had characteristics of ion exchange materials and showed the potential to remove Cr^{3+} in water.

Keywords: chromium, homogeneous reaction, ion exchange, polystyrene waste, resin, sulfonation.

Classification number: 2.7

Phương pháp nghiên cứu

Phương pháp biến tính: nhựa thải được cắt thành các miếng nhỏ kích thước 0,2 cm². Một lượng nhựa thải được lắc liên tục với các thể tích dung môi cyclohexane khác nhau, ở tốc độ 200 vòng/phút trong khoảng thời gian tối ưu [10, 11]. Sau đó, 10 ml axit sulfuric nồng 98% được thêm vào mỗi bình, phản ứng sulfo hóa ở dạng dung dịch đồng nhất được thực hiện ở cùng tốc độ lắc. Sau khi phản ứng kết thúc, phần sản phẩm nhựa biến tính PSW-S không tan được lọc và rửa bằng nước cất mười lần để loại bỏ hết axit dư. Nhựa đã biến tính được trung hòa bằng cách ngâm nhựa vào dung dịch NaCl 0,1M, sau đó sấy khô [12]. Các điều kiện thí

nghiệm tối ưu cho quá trình biến tính đã được nghiên cứu bằng cách thay đổi thời gian lắc, nhiệt độ duy trì trong bước hòa tan và thời gian phản ứng trong bước sulfo hóa. Hiệu quả và chất lượng của sản phẩm nhựa trao đổi cation từ polystyrene thải đã biến tính được đánh giá bằng tổng dung lượng trao đổi, được tính toán từ kết quả thí nghiệm cột, với các cột có đường kính 8 mm, tốc độ dòng vào cột là 2 ml/phút.

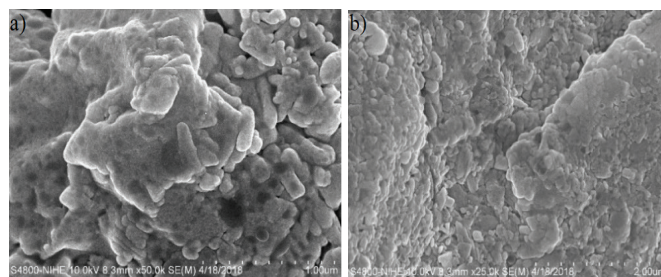
Vật liệu trao đổi cation hiệu quả tốt nhất từ polystyrene thải đã được tạo ra với bộ điều kiện thí nghiệm tối ưu theo phương pháp biến tính này, là kết quả của các thí nghiệm trên. Thí nghiệm cột trao đổi ion được thực hiện với cột có đường kính trong 8 mm, nước thải tổng hợp có nồng độ 100 mg/l Cr^{3+} , lưu lượng dòng vào 2 ml/phút, chiều cao vật liệu 10 cm; mẫu được lấy theo các mốc thời gian.

Phương pháp phân tích: trong nghiên cứu này, các nhóm chức của nhựa thải polystyrene ban đầu và sau biến tính được xác định bằng quang phổ FTIR trên máy SHIMADZU FTIR Model Affinity - 1S (Nhật Bản) tại Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội. Nồng độ Cr^{3+} được phân tích bằng máy quang phổ Plasma (ICP - OES) tại Trung tâm Phân tích thực nghiệm địa chất, Tổng cục Địa chất và Khoáng sản Việt Nam. Các hóa chất sử dụng bao gồm NaCl độ tinh khiết 99%, $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ độ tinh khiết 99% và dung môi hữu cơ cyclohexan (C_6H_{12}) độ tinh khiết 99,5%, từ nhà sản xuất Merck. Tất cả các dung dịch khi pha đều sử dụng nước cất.

Kết quả nghiên cứu

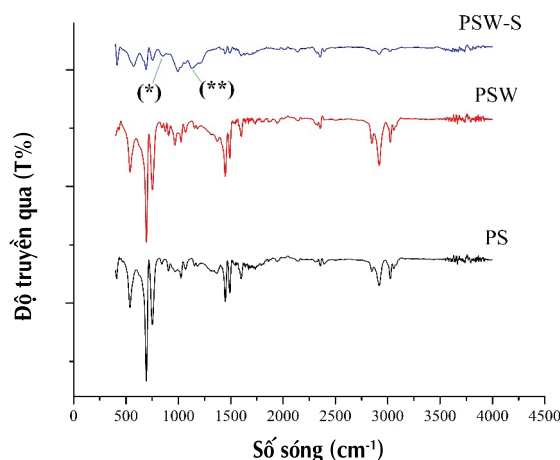
Đặc tính của nhựa đã biến tính PSW-S

Kết quả hình thái học của bề mặt vật liệu phân tích theo phương pháp SEM được mô tả trong hình 1. Cấu trúc vật liệu PSW-S bao gồm các khối cộc nhỏ có chiều dài 2-6 μm ; chúng xếp chồng lên nhau, tạo thành các khối lớn hơn. Các khối lớn được gắn và đan xen nhau, tạo nên bề mặt của sản phẩm PSW-S xốp với nhiều lỗ rỗng, điều này có thể do phản ứng sulfo hóa của nhựa polystyrene. Hình thái bề mặt này thể hiện quá trình gắn thêm gốc $-\text{SO}_3\text{H}$ vào nhựa thải đã xảy ra; vật liệu sau biến tính có diện tích bề mặt lớn, tăng khả năng tiếp xúc giữa ion và vật liệu, giúp cải thiện hiệu suất xử lý Cr^{3+} .



Hình 1. Ảnh SEM của mẫu nhựa thải polystyrene sau khi sulfo hóa ở các mức độ phóng ảnh khác nhau: a) -1 μm ; b) -2 μm .

Sự có mặt của các peak trong dải bước sóng thể hiện các liên kết thành phần của nhựa thải polystyrene trước và sau khi biến tính bằng H_2SO_4 (thêm vào liên kết của nhóm $-\text{SO}_3\text{H}$), được biểu diễn ở ảnh chụp phổ hồng ngoại FTIR (hình 2).



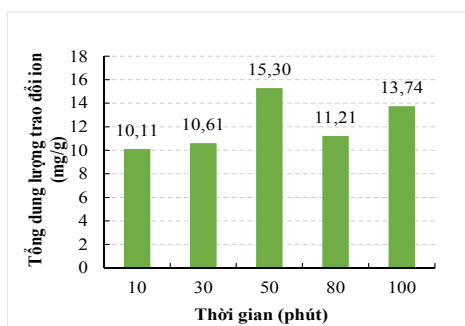
Hình 2. Phổ hấp thụ hồng ngoại của PS, PSW, PSW-S. Dấu sao (*) được đánh dấu cho vị trí của các dải hấp thụ chính của gốc sulfonate và ký hiệu (**) cho thấy sự liên kết của các nhóm sulfonic với vòng thơm của PSW.

Kết quả phổ hồng ngoại của PS và PSW là tương tự nhau, các dải peak trên hình 2 của 2 loại nhựa không cho thấy sự khác biệt nhiều về số lượng cũng như bước sóng của các dao động. Cả hai vật liệu đều có mặt các liên kết nhóm chức trong cấu tạo của polystyrene như liên kết C-C, C-H (vòng thơm), C-H (CH_2X) [13, 14].

Ảnh chụp phổ hồng ngoại FTIR của PSW sau biến tính (PSW-S) cho thấy một số dải hấp thụ mới xuất hiện ở $1492,47 \text{ cm}^{-1}$; $1363,61 \text{ cm}^{-1}$ (dao động O-H); $1129,14 \text{ cm}^{-1}$ (dao động C-S); $1070,49 \text{ cm}^{-1}$; $1029,99 \text{ cm}^{-1}$; $1009,24 \text{ cm}^{-1}$ (dao động S=O), các kết quả này cho thấy nhóm $-\text{SO}_3\text{H}$ có tồn tại trong PSW-S. Như vậy, vật liệu sau khi biến tính bằng axit sulfuric (PSW-S) 98% có các peak thể hiện rõ ràng sự có mặt nhóm $-\text{SO}_3\text{H}$ [15, 16].

Khảo sát ảnh hưởng của thời gian lắc khi hòa tan polystyrene trong cyclohexane đến tổng dung lượng trao đổi ion của vật liệu PSW-S

Cyclohexane được sử dụng như một dung môi hòa tan nhựa PSW [16]. Trong thí nghiệm này, để tiết kiệm chi phí hóa chất và vẫn đảm bảo hiệu suất của phản ứng, tỷ lệ hòa tan tối ưu là 1 g PSW: 10 ml cyclohexane (10 ml cyclohexane là lượng dung môi nhỏ nhất sử dụng để hòa tan hoàn toàn 1 g nhựa thải PSW).



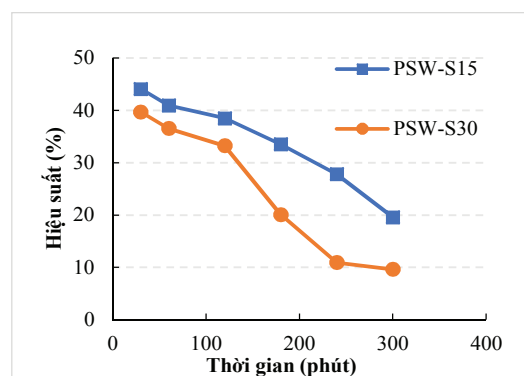
Hình 3. Ảnh hưởng của thời gian lắc khi hòa tan polystyrene trong cyclohexane tới tổng dung lượng trao đổi ion của vật liệu sau biến tính PSW-S.

Các kết quả về mối tương quan giữa thời gian lắc và tổng dung lượng trao đổi ion (hình 3) cho thấy thời gian lắc tối ưu của polystyrene trong cyclohexane là 50 phút, tạo ra được sản phẩm có tổng dung lượng trao đổi cao nhất lên đến $15,3 \text{ mg/g}$ so với 10,11; 10,61; 11,21 và $13,74 \text{ mg/g}$ khi điều chế với các thời gian lắc khác. Do đó, thời gian lắc tối ưu để hòa tan PSW từ pha rắn sang pha lỏng (huyền phù) là 50 phút.

Khảo sát ảnh hưởng của thời gian phản ứng sulfo đến hiệu quả loại bỏ Cr^{3+} của vật liệu sau biến tính PSW-S

Sau khi lắc PSW với cyclohexane trong thời gian tối ưu (50 phút), hỗn hợp đã trở thành hệ đồng nhất. Để nghiên cứu sự phụ thuộc của vật liệu vào thời gian phản ứng với axit, thời gian lắc dung dịch đồng nhất này với axit (sulfo hóa) đã được khảo sát trong khoảng từ 15 đến 105 phút. Hỗn hợp sau phản ứng, gồm polystyrene đã bị sulfo hóa - cyclohexan - axit sulfuric, đã tách thành hai pha khác nhau trong bình khi để ở nhiệt độ phòng. Các thí nghiệm có thời gian phản ứng từ 45 phút trở đi tạo ra sản phẩm ở dạng khối, và pH rất thấp do axit bị giữ phía trong khối, khó rửa sạch axit dư. Hai giá trị 15 và 30 phút là thời gian phản ứng thích hợp được chọn cho quá trình sulfo hóa, sản phẩm của phương pháp với 2 thời gian phản ứng khác nhau lần lượt là PSW-S15 và PSW-S30, tương ứng.

Hình 4 thể hiện sự thay đổi của nồng độ Cr^{3+} theo thời gian trong thí nghiệm cột, được thực hiện để kiểm tra hiệu quả loại bỏ Cr^{3+} của sản phẩm sau biến tính PSW. Hiệu suất loại bỏ Cr^{3+} của PSW-S15 cao hơn PSW-S30 trong tất cả các thí nghiệm khảo sát thời gian, với hiệu quả cao nhất lần lượt là 44,09% và 39,68%. Do đó, 15 phút đã được chọn là thời điểm tối ưu để sulfo hóa nhựa thải.

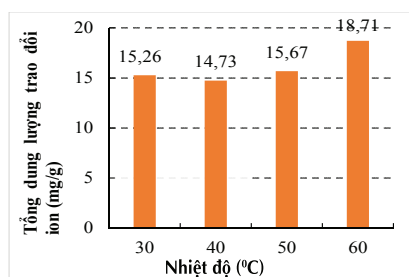


Hình 4. Ảnh hưởng của thời gian phản ứng sulfo hóa giữa PSW và H_2SO_4 tới hiệu suất loại bỏ Cr^{3+} của sản phẩm nhựa biến tính.

Khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ khi hòa tan PSW trong cyclohexane tới tổng dung lượng trao đổi ion của sản phẩm nhựa biến tính

Tổng dung lượng trao đổi của vật liệu sau biến tính tăng ở nhiệt độ $30-60^\circ\text{C}$. Do nhiệt độ sôi của C_6H_{12} là 80°C , để đảm bảo an toàn thí nghiệm cũng như định lượng thể tích dung môi sử dụng, thí nghiệm chỉ gia nhiệt và ổn nhiệt tối đa ở 60°C . Kết quả từ hình 5

cho thấy nhiệt độ càng cao thì khả năng trao đổi ion của vật liệu biến tính càng lớn.

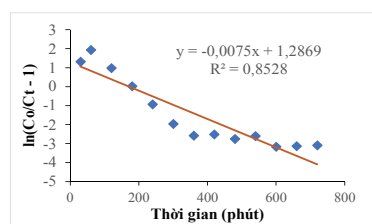


Hình 5. Ảnh hưởng của nhiệt độ khi hòa tan nhựa thải polystyrene trong C_6H_{12} tới tổng dung lượng trao đổi ion của sản phẩm nhựa biến tính PSW-S.

Khả năng trao đổi tối đa của nhựa trao đổi cation biến tính PSW được điều chế với giai đoạn hòa tan diễn ra ở 60°C cao nhất ở mức 18,71 mg/g. Các quá trình điều chế có công đoạn hòa tan diễn ra ở nhiệt độ thấp hơn đều cho sản phẩm có tổng dung lượng trao đổi ion thấp hơn (15,26; 14,73 và 15,67 mg/g tương ứng với quá trình hòa tan được tiến hành ở 30, 40 và 50°C). Kết quả thí nghiệm này có thể giải thích rằng khi hỗn hợp được lắc ở nhiệt độ cao, các phân tử hóa học được kích thích, linh hoạt hơn và hiệu quả hơn.

Đánh giá dung lượng của vật liệu trao đổi ion được điều chế trong điều kiện tối ưu PSW-S

Các hạt trao đổi cation PSW-S có đường kính 1-1,5 mm được tạo ra theo quy trình đã nêu ở phần 2 với các điều kiện tối ưu đã tìm được. Các hạt nhựa trao đổi ion PSW-S này được nhồi vào cột để chuẩn bị cho thí nghiệm, tốc độ dòng chảy 2 ml/phút. Dữ liệu từ hình 6 cho thấy, vật liệu biến tính PSW-S có khả năng loại bỏ crôm trong nước. Dựa trên hiệu quả loại bỏ Cr^{3+} , dung lượng trao đổi ion của vật liệu đã được tính toán dựa trên mô hình động học Thomas là 40,85 mg Cr/g. Như vậy, cần sử dụng 0,25 ml dung môi cyclohexane để điều chế 0,025 g vật liệu trao đổi ion, lượng vật liệu cần để loại bỏ 1 mg crôm trong nước.



Hình 6. Mô hình động học Thomas dạng tuyến tính của quá trình loại bỏ crôm bằng nhựa biến tính PSW-S

Kết luận

Nghiên cứu này đã chỉ ra tính khả thi của việc sử dụng nhựa thải polystyrene làm nguyên liệu để tổng hợp vật liệu trao đổi ion. Kết quả chụp phổ FTIR cho thấy PSW sau khi biến tính có chứa nhóm $-SO_3H$. Bộ điều kiện tối ưu nhất cho phản ứng sulfô hóa nhựa thải polystyrene PSW bằng phản ứng đồng nhất là PSW được

hòa tan trong cyclohexan trong 50 phút ở 60°C, tiếp theo là sulfô hóa bằng axit sulfuric trong 15 phút. Để loại bỏ 1 mg crôm cần 0,25 ml dung môi C_6H_{12} cho quá trình điều chế mẫu vật liệu có hiệu quả tốt nhất. Các nghiên cứu tiếp theo sẽ được tiếp tục triển khai trong tương lai để cải thiện quy trình chế tạo và chất lượng của vật liệu trao đổi ion từ nhựa thải polystyrene.

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội thông qua đề tài mã số TN.18.19. Các tác giả xin trân trọng cảm ơn.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] R. Geyer, J.R. Jambeck, and K.L. Law (2017), "Production, use, and fate of all plastics ever made", *Sci. Adv.*, **3**, e1700782.
- [2] J.R. Jambeck, R. Geyer, C. Wilcox, T.R. Siegler, M. Perryman, A. Andrady, R. Narayan, K.L. Law (2015), "Plastic waste inputs from land into the ocean", *Science*, **347**, pp.768-771.
- [3] D. Hoornweg, P. Bhada-Tata, C. Kennedy (2013), "Environment: Waste production must peak this century", *Nature*, **502**, pp.615-617.
- [4] I. Bekri-Abbes, S. Bayouh, and M. Baklouti (2008), "The removal of hardness of water using sulfonated waste plastic", *Desalination*, **222**, pp.81-86.
- [5] D. Paraskevopoulou, D.S. Achilias, and A. Paraskevopoulou (2012), "Migration of styrene from plastic packaging based on polystyrene into food simulants", *Polym. Int.*, **61**, pp.141-148.
- [6] H.J. Lunk (2015), "Discovery Properties and applications of chromium and its compounds", *Chem. Texts.*, **1**, pp.1-17.
- [7] Trịnh Thị Thanh (2008), *Độc học môi trường và sức khỏe con người*, Nxb Đại học Quốc gia, tr.27.
- [8] H. Li, J. Li, Z. Chi, and W. Ke (2012), "Kinetic and Equilibrium Studies of Chromium (III) Removal from Aqueous Solution by IRN-77 Cation-Exchange Resin", *Procedia Environmental Sciences*, **16**, pp.646-655.
- [9] S. Edebali and E. Pehlivan (2013), "Evaluation of Cr(III) by ion-exchange resins from aqueous solution: equilibrium, thermodynamics and kinetics", *Desalination and Water Treatment*, **52**, pp.37-39.
- [10] M. Teresa García, I. Gracia, G. Duque, A. Lucas and J. Francisco Rodríguez (2009), "Study of the solubility and stability of polystyrene wastes in a dissolution recycling process", *Waste Manag.*, **29**, pp.1814-1818.
- [11] C.R. Martins, G. Ruggeri and M.A. De Paoli (2003), "Synthesis in Pilot Plant Scale and Physical Properties of Sulfonated Polystyrene", *J. Braz. Chem. Soc.*, **14**, pp.797-802.
- [12] I. Bekri-Abbes, S. Bayouh and M. Baklouti (2008), "The removal of hardness of water using sulfonated waste plastic", *Desalination*, **222**, pp.81-86.
- [13] Z. Xie, C. Song, B. Andreaus, T. Navessin, Z. Shi, J. Zhang and S. Holdcroft (2006), "Discrepancies in the Measurement of Ionic Conductivity of PEMs Using Two and Four-Probe AC Impedance Spectroscopy", *S. J. Electrochem. Soc.*, **153**, pp.E173-E178.
- [14] W.J. Lee, H.R. Jung, M.S. Lee, J.O. Kim and K.S. Yang (2003), "Preparation and ionic conductivity of sulfonated-SEBS/SiO₂/plasticizer composite polymer electrolyte for polymer battery", *Solid State Ionics*, **164**, pp.65-72.
- [15] F. Müller, C.A. Ferreira, L. Franco, J. Puiggalí, C. Alemán and E. Armelin (2012), "New Sulfonated Polystyrene and Styrene-Ethylene/Butylene-Styrene Block Copolymers for Applications in Electrodialysis", *J. Phys. Chem. Biophys.*, **116**, pp.11767-11779.
- [16] A. Karaduman (2002), "Pyrolysis of Polystyrene Plastic Wastes with Some Organic Compounds for Enhancing Styrene Yield", *Energ. Sources*, **24**, pp.667-674.