

NGHIÊN CỨU ĐẶC ĐIỂM TÍNH CHẤT CỦA PHỨC ĐA ĐIỆN TÍCH NỘI PHÂN TỬ VÀ ỨNG DỤNG TRONG CẢI TẠO ĐẤT CHỐNG XÓI MÒN

Nguyễn Văn Hoàng¹, Phạm Hoài Nam¹, Trương Đình Tuấn², Nguyễn Văn Huống^{1*}

Tóm tắt: Nghiên cứu này đề cập đến đặc điểm và tính chất của phức IPECs đồng thời đánh giá khả năng cố định lớp đất thông qua các thử nghiệm khả năng chống xói mòn do gió. IPECs được hình thành bởi tương tác giữa các phân polyme tích điện trái dấu, bị hòa tan trong dung dịch muối điện ly mạnh và có khả năng tạo phức với các ion kim loại. Đồng thời, lớp đất được xử lý bằng phức IPECs thì khối lượng mẫu thử gần như không thay đổi ở vận tốc gió thử nghiệm 30 m/s và ở vận tốc dòng nước 20 cm/s. Phức IPECs được hình thành sự tương tác giữa PolyDADMAC và PMAN là vật liệu tiềm năng để cố định các lớp đất ô nhiễm đặc biệt là các lớp đất bị ô nhiễm kim loại độc hại.

Từ khóa: Phức hợp liên polyme tích điện; Cố định đất.

1. MỞ ĐẦU

Sự phát tán thứ cấp các nguồn ô nhiễm là một vấn đề môi trường được nhiều nhà khoa học quan tâm nghiên cứu, đặc biệt là sau các sự cố ô nhiễm môi trường nghiêm trọng xảy ra sau sự cố hóa độc, phóng xạ trong khu vực rộng lớn [1, 4]. Một số vật liệu đã được thử nghiệm áp dụng cho mục đích cố định bề mặt đất khu vực bị ô nhiễm như polyme kỵ nước, polyme ưa nước, muối silicat, sản phẩm dầu mỏ [2, 4]. Tuy nhiên, các loại vật liệu này không mang lại hiệu quả trong một thời gian dài. Các loại polyme hòa tan trong nước sau khi được sử dụng bị loại bỏ khỏi bề mặt đất bằng nước mưa dẫn đến làm giảm hiệu quả chống xói mòn. Chất polyme kỵ nước không thể phân bố đồng đều trong đất, tập trung nhanh trên bề mặt đất tạo thành một lớp phủ mỏng và làm cho các bề mặt đất không thể thẩm thấu không khí [2, 3, 5]. Chính vì vậy, yêu cầu đặt ra đối với các chất cố định lớp đất bề mặt là cần hòa tan trong nước để dễ dàng phân bố trên lớp bề mặt của đất và sau khi được sử dụng thì không bị hòa tan trong nước để tăng hiệu quả cố định lớp đất bề mặt theo thời gian. Phức đa điện tích nội phân tử - IPECs là hợp chất đáp ứng được các yêu cầu trên. Dung dịch IPECs được chuẩn bị trong các dung dịch muối điện ly mạnh và sau khi được sử dụng, các phức IPECs được hình thành và không hòa tan trong nước [5, 7]. Phức đa điện tích nội phân tử đã được sử dụng vào mục đích chống sự phát tán thứ cấp của khu vực bị ô nhiễm trong thảm họa hạt nhân ở Chernobyl và Fukushima [4-6]. Tuy nhiên, ở nước ta hiện nay chưa có nghiên cứu nào về tính chất, đặc điểm và ứng dụng của phức đa điện tích nội phân tử.

Vì vậy, trong nghiên cứu, các thử nghiệm xác định các tính chất, đặc điểm của dung dịch IPECs đã được tiến hành. Đồng thời, đánh giá hiệu quả chống xói mòn do gió của lớp đất khi được xử lý bằng dung dịch phức IPECs.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Hóa chất dụng cụ, thiết bị

2.1.1. Hóa chất

- Poly diallyldimethyl ammonium chloride (PolyDADMAC) - polycation, $M_w > 100.000$, 35% H_2O , 100-250 cP, Macklin – Trung Quốc;
- Sodium polymethacrylate (PMAN) – polycation, $(C_4H_5O_2Na)_n$, 50% H_2O , Weng Jiang Regent Trung Quốc;
- $NaNO_3$, 99%, Xylong Trung Quốc; $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, 98%, Xylong, Trung Quốc.

2.1.2. Thiết bị, dụng cụ

- Máy quang phổ plasma phát xạ khối phổ 7900 ICP-MS;

- Cân phân tích Ohaus PX224/E, cân kỹ thuật Ohaus PX5202E;
- Quạt con sò cao áp QLT-4P, công suất 1,5 kW;
- Thiết bị ly tâm LC-04P;
- Máy đo tốc độ gió cầm tay Tenmar TM-412;
- Các dụng cụ thủy tinh cần thiết: bình định mức, ống đong, cốc thủy tinh, đĩa thủy tinh,...

2.2. Phương pháp nghiên cứu

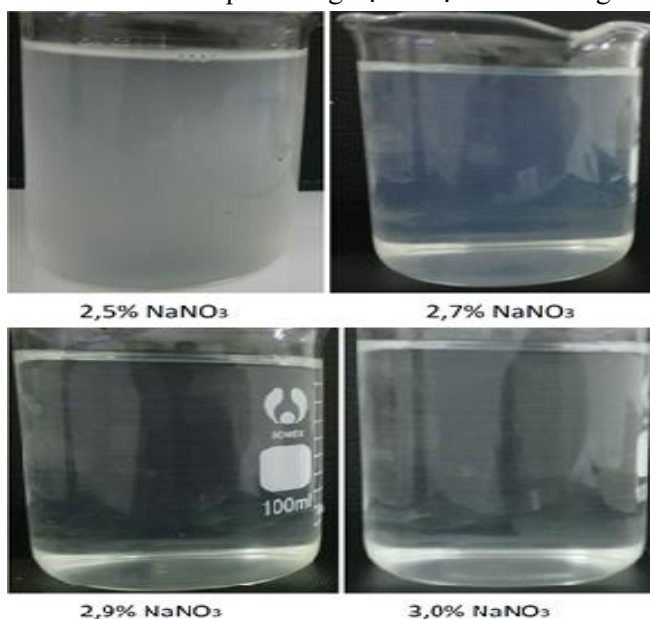
Mẫu đất trong các thử nghiệm được chuẩn bị bằng cách nghiền mịn và sau đó sàng qua rây có kích thước 0,105 mm để loại bỏ các hạt có kích thước lớn. Mẫu đất được sử dụng trong nghiên cứu thuộc loại đất cát có thành phần hóa học 80% cát, 10 – 15% bùn và 5 – 10% sét. Sau đó, mẫu đất được sấy khô ở 80 °C và được bảo quản để sử dụng cho các thử nghiệm. Các mẫu thử nghiệm khả năng chống xói mòn do gió được chuẩn bị trong các đĩa petri có đường kính khoảng 10 cm. Sau đó, các mẫu được đặt trong mô thử nghiệm để đánh giá mức độ xói mòn do gió.

Xác định nồng độ ion kim loại bằng phương pháp phân tích khối phổ bằng máy quang phổ plasma phát xạ khối phổ 7900 ICP-MS (Agilent).

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Ảnh hưởng của nồng độ chất điện ly mạnh đến tương tác giữa polycation và polyanion trong dung dịch

Để nghiên cứu ảnh hưởng của chất điện ly mạnh đến tương tác giữa PolyDADMAC và PMAN trong dung dịch, các dung dịch được chế tạo với hàm lượng thành phần PolyDADMAC 2% và PMAN 2%. Hỗn hợp được bổ sung thêm các chất điện ly mạnh NaNO_3 với nồng độ khác nhau, thay đổi từ 0% đến 3%. Các kết quả thử nghiệm được chỉ ra trong hình 1.



Hình 1. Ảnh hưởng nồng độ NaNO_3 đến sự tương tác giữa PolyDADMAC và PMAN trong dung dịch.

Từ hình 1, nhận thấy dung dịch khi không có chất điện ly mạnh thì trong dung dịch hình thành phức đa điện tích nội phân tử (IPECs) keo tụ dưới đáy cốc thủy tinh do tương tác tĩnh điện giữa polycation (PolyDADMAC) và polyanion (PMAN) trong dung dịch. Khi hàm lượng NaNO_3 trong dung dịch tăng lên 2,5% thì dung dịch thu được màu trắng đục, còn khi nồng độ NaNO_3 tăng lên 2,9 - 3,0% thì dung dịch trong suốt. Điều này có thể được giải thích là do khi ở nồng độ

muối thấp thì sự tương tác giữa các đại phân tử tích điện trái dấu dẫn đến sự trung hòa điện tích và hình thành các đại phân tử có khối lượng lớn, chứa các đoạn mạch kỵ nước, tách khỏi dung dịch [6, 8, 9]. Khi nồng độ muối NaNO_3 tăng lên giảm mức độ tương tác giữa các đại phân tử, các nhóm tích điện trên mạch đại phân tử được bao quanh bởi các ion tích điện trái dấu của muối NaNO_3 , các đại phân tử polycation và polyanion tồn tại riêng rẽ, độc lập trong dung dịch.

3.2. Ảnh hưởng của tỉ lệ polycation và polyanion đến sự hình thành phức IPECs trong dung dịch

Để nghiên cứu lựa chọn được tỉ lệ polycation và polyanion phù hợp cho quá trình hình thành phức IPECs trong dung dịch, các dung dịch được chuẩn bị với tỉ lệ PolyDADMAC và PMAN khác nhau trong dung dịch NaNO_3 3%. Sau đó, lấy chính xác 20 ml dung dịch trên và thêm 20 ml nước cất để xảy ra quá trình tạo phức IPECs trong dung dịch. Xác định thành phần kết tủa tách ra khỏi dung dịch, sấy khô đến khối lượng không đổi trong khoảng 80 °C trong 8 đến 10 giờ. Tỷ lệ hàm lượng PolyDADMAC/ PMAN và kết quả thực nghiệm được chỉ ra ở bảng 1.

Bảng 1. Khối lượng IPECs tạo thành trong dung dịch ở các tỉ lệ PolyDADMAC và PMAN.

TT	Tỉ lệ PolyDADMAC/ PMAN (%wt / %wt)	m_{IPECs} , g
1	0,75 : 2,25	0,2168
2	1,0 : 2,0	0,2792
3	1,5 : 1,5	0,3142
4	2,0 : 1,0	0,1945
5	2,25 : 0,75	0,1225

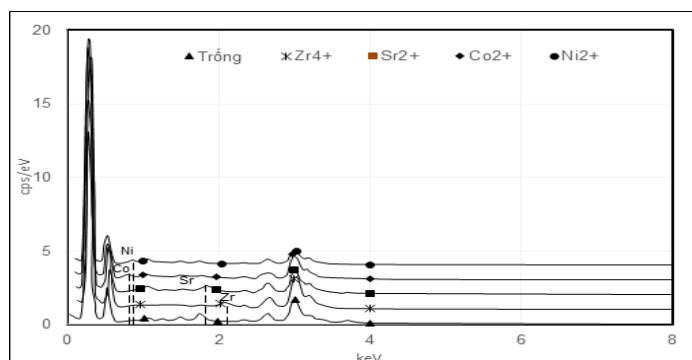
Từ kết quả thử nghiệm ở bảng 1 nhận thấy rằng, khi tăng hàm lượng polymethacrylate (PMAN) trong hỗn hợp polyelectrolyte thì tổng khối lượng phức IPECs keo tụ trong quá trình thử nghiệm tăng lên và đạt giá trị lớn nhất ở tỉ lệ PolyDADMAC/ PMAN là 1/1. Tuy nhiên, khi tăng hàm lượng một trong hai thành phần tăng lên quá cao thì tổng khối lượng phức IPECs keo tụ trong quá trình thử nghiệm giảm đi. Điều này được giải thích là do khi tăng hàm lượng một trong hai thành phần thì phức IPECs được hình thành có chứa nhiều đoạn mạch mang điện tích, có khả năng hòa tan trong nước.

3.3. Nghiên cứu khả năng tạo phức với các ion kim loại của phức IPECs

Để đánh giá mức độ tạo phức của các ion kim loại Co^{2+} , Ni^{2+} , Sr^{2+} và Zr^{4+} với các phức IPECs, tiến hành thí nghiệm xác định hàm lượng ion kim loại trong dung dịch trước và sau khi tạo phức với phức IPECs. Dung dịch chứa ion kim loại được thêm thành phần polyanion (PMAN) và sau đó được thêm từ thành phần polycation (PolyDADMAC) để keo tụ phức IPECs với một tỉ lệ nhất định. Nồng độ ion kim loại trong dung dịch khoảng 200 mg/l, hàm lượng phức IPECs (bằng tổng hàm lượng polycation và polyanion ở tỉ lệ 1:1 về khối lượng) lần lượt là 0%, 1%, 2%, 4% và 6% lần lượt tương ứng với các mẫu M0, M1, M2, M3 và M4. Sau đó, tiến hành loại bỏ thành phần keo tụ bằng phương pháp ly tâm, đồng thời xác định nồng độ ion kim loại của dung dịch.

Kết quả phân tích phổ tán xạ năng lượng tia X – EDX (hình 2) của phức IPECs của PolyDADMAC – PMAN và các ion kim loại chỉ ra rằng, phổ của các phức IPECs khi được tạo thành trong dung dịch chứa ion kim loại thì đều xuất hiện các pic đặc trưng của các ion kim loại tương ứng. Phổ phức IPECs keo tụ trong dung dịch muối Zr^{4+} , Sr^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} xuất hiện pic đặc trưng của kim loại tương ứng như Zr^{4+} ở giá trị 2,1 keV, Sr^{2+} ở giá trị 1,825keV, Ni^{2+} ở giá trị 0,87 keV, Co^{2+} ở giá trị 0,82keV. Điều này chứng tỏ, các phức IPECs có khả năng tạo phức với các ion kim loại [3, 7].

Các kết quả xác định nồng độ ion kim loại trong dung dịch với nồng độ phức IPECs khác nhau trong dung dịch được chỉ ra ở bảng 2.



Hình 2. Kết quả phân tích phổ EDX hỗn hợp phức IPECs và các ion kim loại.

Bảng 2. Ảnh hưởng nồng độ tạo phức IPECs đến nồng độ ion kim loại trong dung dịch.

STT	Tên mẫu	Nồng độ ion kim loại, mg/l			
		Co ²⁺	Ni ²⁺	Sr ²⁺	Zr ⁴⁺
1	M0	207,9	199,8	191,89	195,85
2	M1	78,3	126,8	143,2	151,2
3	M2	65,7	74,1	81,6	76,07
4	M3	38,3	36,0	55,3	54,5
5	M4	35,4	35,7	44,4	51,2

Từ các kết quả bảng 2, nồng độ ion kim loại Co²⁺, Ni²⁺, Sr²⁺ và Zr⁴⁺ đều giảm khi nồng độ phức IPECs trong dung dịch tăng lên, tuy nhiên, mức giảm nồng độ của các kim loại khác nhau không giống nhau. Nồng độ ion kim loại gần như đạt cân bằng ở nồng độ phức IPECs là 4%, với ion Co²⁺ và Ni²⁺ nồng độ đạt cân bằng khoảng 35 mg/l ($5,9 \times 10^{-4}$ M), với ion kim loại Sr²⁺ nồng độ đạt cân bằng 44,4 mg/l (5×10^{-4} M), với ion kim loại Zr⁴⁺ nồng độ đạt cân bằng khoảng 51,2 mg/l ($5,6 \times 10^{-4}$ M). Điều này chứng tỏ rằng, phức IPECs có thể hấp thu và tạo phức được với các ion kim loại trong dung dịch ở nồng độ khoảng 30 – 50 mg/l.

Qua các kết quả thử nghiệm, phức IPECs có khả năng tạo phức mạnh với các ion kim loại mô phỏng phóng xạ như Ni²⁺, Co²⁺, Sr²⁺ và Zr⁴⁺, và có thể tạo phức với các ion kim loại trong dung dịch ở nồng độ 30 – 50 mg/l tương đương với nồng độ 5×10^{-4} M đến 6×10^{-4} M.

3.4. Nghiên cứu khả năng chống xói mòn bụi đất do gió, do nước của phức IPECs

3.4.1. Khả năng chống xói mòn do gió

Khả năng chống xói mòn của bụi đất sau khi được xử lý bằng dung dịch phức IPECs được đánh giá thông qua thử nghiệm đánh giá mức độ xói mòn mẫu đất ở các vận tốc gió khác nhau trong khoảng thời gian 20 phút. Các mẫu thử nghiệm được chuẩn bị cách trộn bụi đất với dung dịch phức IPECs với tỉ lệ về khối lượng phức IPECs /bụi đất như trong bảng 3. Sau đó hỗn hợp trên được bổ sung nước cất với tỷ lệ về thể tích nước / dung dịch IPECs là 1:1. Bụi đất được xử lý bằng phức IPECs sau đó được cho vào đĩa thủy tinh và để khô tự nhiên trong vòng 3 – 4 ngày trước khi thử nghiệm đánh giá mức độ xói mòn do gió ở các vận tốc gió 10 m/s, 20 m/s và 30 m/s. Các kết quả thử nghiệm được chỉ ra ở bảng 3.

Bảng 3. Ảnh hưởng hàm lượng dung dịch IPECs đến khả năng chống xói mòn do gió bụi đất.

TT	Tỉ lệ IPECs/ bụi đất	Khối lượng bụi mất mát, g		
		10 m/s	20 m/s	30 m/s
0	-	7,294	12,699	41,651
1	0,05 : 1	0,105	0,321	0,584
2	0,1 : 1	0,094	0,195	0,316
3	0,2 : 1	0,067	0,179	0,123
4	0,4 : 1	0,066	0,136	0,139

Từ các kết quả ở bảng 3, nhận thấy rằng, khi bụi đất được xử lý bằng dung dịch phức IPECs có khả năng chống xói mòn do gió ở vận tốc gió 30 m/s. Khi hàm lượng sử dụng dung dịch IPECs tăng lên làm tăng khả năng chống xói mòn do gió. Điều này được giải thích là trong phân tử IPECs có chứa các đoạn mạch phân tử trung hòa điện tích nên có tính chất kỵ nước, bên cạnh đó phân tử IPECs có chứa các đoạn mạch phân tử không trung hòa điện tích nên có tính chất ưa nước. Chính vì vậy các phân tử này có khả năng liên kết với các hạt bụi đất và tạo thành các cầu liên kết với nhau, làm tăng khả năng chống xói mòn do gió [1, 6].

3.4.2. Khả năng chống xói mòn do nước

Khả năng chống xói mòn bụi đất do nước sau khi được xử lý bằng dung dịch phức IPECs được đánh giá thông qua thử nghiệm đánh giá mức độ xói mòn mẫu đất dưới tác động dòng nước với vận tốc nước khác nhau trong khoảng thời gian là 60 phút. Các mẫu thử nghiệm được chuẩn bị tương tự như mục 3.4.1 trước khi được thử nghiệm đánh giá khả năng chống xói mòn do nước ở vận tốc dòng nước 5 cm/s, 10 cm/s và 20 cm/s. Kết thúc quá trình thử nghiệm, các mẫu thử nghiệm được để khô tự nhiên và sấy ở nhiệt độ 60 °C trong 6 – 8 giờ. Các kết quả thử nghiệm được chỉ ra ở bảng 4.

Bảng 4. Ảnh hưởng hàm lượng dung dịch IPECs đến khả năng chống xói mòn do nước bụi đất.

TT	Tỉ lệ IPECs/ bụi đất	Khối lượng bụi đất mất đi sau thử nghiệm, g		
		5 cm/s	10 cm/s	20 cm/s
1	Nước	19,34	30,74	69
2	0,05 : 1	5,4	7	17,8
3	0,1 : 1	1,4	1,8	9,6
4	0,2 : 1	0,4	1,2	3
5	0,4 : 1	0,2	0,2	2,8

Kết quả bảng 4 chỉ ra rằng, các mẫu bụi đất được xử lý bằng dung dịch phức IPECs có khả năng chống xói mòn của dòng nước ở vận tốc 20 cm/s ở tỉ lệ khối lượng IPECs/ bụi đất lớn hơn 0,2%. Khi hàm lượng sử dụng dung dịch IPECs tăng lên hàm làm tăng khả năng chống xói mòn do nước. Đối với mẫu bụi được xử lý bằng nước, dưới tác động dòng nước các hạt bụi đất có xu hướng tách rời nhau và bị cuốn theo dòng nước, còn với các mẫu được xử lý bằng dung dịch phức IPECs, các hạt bụi có liên kết với nhau tạo thành các tập hợp lớn hơn, không bị xói mòn dưới tác động dòng nước. Các kết quả thử nghiệm này được giải thích tương tự như trong thử nghiệm đánh giá khả năng chống xói mòn do gió.

4. KẾT LUẬN

1. Nồng độ chất điện ly mạnh trong dung dịch phức đa điện tích nội phân tử (IPECs) ảnh hưởng trực tiếp sự tương tác giữa polycation và polyanion. Trong dung dịch muối NaNO_3 nồng độ lớn hơn 2,9%, thì hỗn hợp PolyDADMAC và PMAN tồn tại riêng rẽ trong dung dịch. Đối với hỗn hợp PolyDADMAC, PMAN và NaNO_3 , thì với nồng độ muối NaNO_3 lớn hơn 2,9% thì phân tử PolyDADMAC và PMAN ít tương tác với nhau trong dung dịch.

2. Tỉ lệ hàm lượng polycation và polyanion ảnh hưởng đến khả năng tạo phức IPECs trong dung dịch.

3. Các phức IPECs có khả năng tạo phức với các ion kim loại nặng như Co^{2+} , Ni^{2+} , Sr^{2+} và Zr^{4+} ở nồng độ rất thấp từ $5 \times 10^{-4}\text{M}$ đến $6 \times 10^{-4}\text{M}$.

4. Các phức IPECs có thể sử dụng để xử lý các lớp đất bị ô nhiễm để chống lại quá trình xói mòn do gió, do nước tránh sự phát tán thứ cấp ô nhiễm ra môi trường xung quanh.

Lời cảm ơn: Nhóm tác giả cảm ơn sự tài trợ về kinh phí của đề tài KC-AT cấp BQP 2018-2020: Nghiên cứu chế tạo hợp chất và phương tiện ngăn chặn sự phát tán của bụi phóng xạ phát sinh từ các vụ nổ và sự cố hạt nhân.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1]. S.V. Mkheikin, L.A. Mamaev, K.A. Rybakov, A.N. Alekseev, "Technology of long-term localisation

- of soils contaminate with radioactive and high-toxic substances”, One decade after Chernobyl: Summing up the Consequences of the Accident, IAEA-CN-63-286, **2**, 266 – 269, (1996).
- [2]. Zezin AB, Mikheikin SV, Rogacheva VB, Zansokhova MF, Sybachin AV, Yaroslavov AA, “Polymeric stabilizers for protection of soil and ground against wind and water erosion”, *Advances in Colloid and Interface Science*, **226**, Part A, 17-23 (2015).
- [3]. Irina G. Panova, Andrey V. Sybachin, Vasily V. Spiridonov, Kamila Kydralieva, Sharipa Jorobekova, Alexander B. Zezin, Alexander A. Yaroslavova, “Non-stoichiometric interpolyelectrolyte complexes: Promising candidates for protection of soils”, *Geoderma* **307**, 91-97 (2017).
- [4]. Yong Suk Choi, Sang Woon Kwon, Hee-Man Yang, Kune Woo Lee, Bum-Kyoung Seo, Jei Kwon Moon, “Characterization for Soil Fixation by Polyelectrolyte Complex”, *Transactions of the Korean Nuclear Society Spring Meeting Jeju*, (2014).
- [5]. S. V. Mikheikin, A. N. Alekseev, L. V. Pronina, A. Yu. Smirnov, “Interpolyelectrolyte Complexes as Contaminated Topsoil Structureformers”, *Proceedings of the Int. Conf “Waste Management’98”*, Tucson, AZ, (1998).
- [6]. S. Mikheikin, E. Laguzin, P. Ogulnik, L. Pronina, A. Smirnov, V. Simonov, A. Alexeev, “Interpolyelectrolyte complexes for contaminated soil immobilization and remediation”, *Proceedings of the Int. Conf “Waste Management’00”*, Tucson, AZ, (2000).
- [7]. S.V. Mikheikin, V. L. Kovaleva, M. R. Petrov, “Interpolyelectrolyte complexes as a barrier to radionuclide migration within soil”, *Proceedings of the Int. Conf “Waste Management’99”*, Tucson, AZ, (1999).
- [8]. Dmitry V. Pergushov, Vladimir A. Izumrudov, Alexander B. Zezin, and Victor A. Kabanov, “Interpolyelectrolyte complexes as smart binders with controllable stability in water-salt solutions”, *3rd International Conference on Intelligent Materials and 3rd European Conference on Smart Structures and Materials* (1996).
- [9]. Rungsima Chollakup, John B. Beck, Klaus Dirnberger, Matthew Tirrell, Claus D. Eisenbach, “Polyelectrolyte Molecular Weight and Salt Effects on the Phase Behavior and Coacervation of Aqueous Solutions of Poly(acrylic acid) Sodium Salt and Poly(allylamine) Hydrochloride”, *Macromolecules* **46** (6), 2376-2390 (2013).

ABSTRACT

CHARACTERISTICS OF INTERPOLYELECTROLYTE COMPLEXS AND APPLICATION FOR SOIL IMPROVEMENT AGAINST EROSION

The study deals with the properties of the interpolyelectrolyte complexes (IPECs) and evaluates the soil's immobilization ability through wind erosion resistance tests. IPECs are formed by interaction of oppositely charged polyelectrolytes, dissolved in strongly electrolytic saline solution and complex with metal ions. The soil layer treated with IPECs, the sample weight was almost unchanged at the test wind speed of 30 m/s and the test water speed of 20 cm/s. IPECs are formed by interaction of poly diallyldimethyl ammonium chloride and sodium polymethacrylate are potential materials to immobilize contaminated soils, especially those contaminated with toxic metals.

Keywords: Interpolyelectrolyte complexes; Polyelectrolyte; Soil fixation.

Nhận bài ngày 02 tháng 5 năm 2021

Hoàn thiện ngày 21 tháng 6 năm 2021

Chấp nhận đăng ngày 10 tháng 10 năm 2021

Địa chỉ: ¹Viện Công nghệ mới/Viện KH-CN quân sự;

²Viện Công nghệ/Tổng cục Công nghiệp Quốc phòng.

*Email: vanhuongvg@gmail.com.