

## Nghiên cứu cải thiện cơ tính của giá thể polyvinyl alcohol/sodium alginate ứng dụng để cố định sinh khối vi sinh vật

Nguyễn Văn Tuyền<sup>1</sup>, Trần Hùng Thuận<sup>1</sup>, Đỗ Quang Trung<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup>Trung tâm Công nghệ Vật liệu, Viện Ứng dụng Công nghệ;

<sup>2</sup>Phòng Thí nghiệm Hóa học Môi trường, Đại học Khoa học Tự nhiên - Đại học Quốc gia Hà Nội.

\*Email: doquangtrung@hus.edu.vn.

Nhận bài ngày 18/01/2022; Hoàn thiện ngày 17/02/2022; Chấp nhận đăng ngày 10/4/2022.

DOI: <https://doi.org/10.54939/1859-1043.j.mst.78.2022.93-100>

### TÓM TẮT

Trong nghiên cứu này, một loại hạt gel polyvinyl alcohol-sodium alginate (PVA/SA) mới đã được thử nghiệm cho quá trình cố định sinh khối vi sinh vật để ứng dụng trong lĩnh vực xử lý nước thải. Các hạt gel được chế tạo từ PVA, SA và graphene oxide (GO) với nồng độ GO khác nhau (0,02, 0,2; 2; 20 và 200 mg/L). Kết quả nghiên cứu cho thấy, một số tính chất cơ bản bao gồm độ tròn và tỉ lệ trương nở của hạt gel không có sự khác biệt đáng kể khi thay đổi nồng độ GO. Đồng thời, khi nồng độ GO càng tăng thì càng giúp nâng cao độ bền cơ học của hạt gel. Độ bền của hạt gel cao nhất khi nồng độ GO là 200 mg/L. Cũng tại nồng độ này, hạt gel có khả năng xử lý xanh methylen cao nhất (91,2%) và tốc độ tiêu thụ oxy nhanh nhất (0,31 mg/L/phút) so với hạt gel PVA/SA không có GO. Kết quả này bước đầu đã chứng minh rằng, việc bổ sung GO là một cách thức hiệu quả để tăng cường độ bền cơ học của hạt gel PVA/SA.

**Từ khóa:** Graphene oxide; Polyvinyl alcohol-natri alginate; Cố định sinh khối; Bùn hoạt tính; Giá thể.

### 1. MỞ ĐẦU

Cố định sinh khối là quá trình được thực hiện thông qua việc kết dính hoặc cố định các đối tượng (enzyme, vi khuẩn, động vật và tế bào thực vật) bởi các vật liệu hữu cơ hoặc vô cơ không hòa tan trong nước [1-3]. Trong xử lý nước thải, công nghệ này đã được thử nghiệm thành công trên nhiều đối tượng khác nhau như nước thải luyện cốc [4] hay cố định sinh khối anammox để tăng cường loại bỏ nitơ [5]. Ưu điểm của phương pháp cố định sinh khối bao gồm: duy trì hoạt độ cao và nồng độ vi sinh vật cao, giảm chi phí cho việc xử lý bùn, bảo vệ vi sinh vật khỏi tác động tiêu cực của môi trường, có thể tái sử dụng, tương đối dễ dàng tách các pha lỏng rắn [6].

Polyvinyl alcohol (PVA) là vật liệu rất hứa hẹn và thường được ứng dụng trong quá trình cố định sinh khối do độ độc thấp, tương thích sinh học, hấp thụ chất nền, chi phí sản xuất thấp [7-9]. Tuy nhiên, gel PVA nguyên chất có tính cơ kém, do đó, việc ứng dụng và phát triển của chúng bị giới hạn trong thời gian dài. Để cải thiện được nhược điểm này, gần đây phương pháp bổ sung chất độn kích thước nano vào hỗn hợp thành phần của hạt gel cố định sinh khối được chú ý hơn cả [10, 11]. Trong đó, GO là một vật liệu tiềm năng để làm chất độn do tỉ trọng thấp và tính chất cơ học tốt, giúp tạo ra các vật liệu composite có đặc tính ưu việt như độ bền cao, suất đàn hồi cao, độ dày thấp và nhẹ [12]. Bên cạnh đó, GO cũng là một vật liệu siêu tương thích sinh học có thể cung cấp môi trường tăng trưởng lý tưởng, ít độc hoặc không độc đối với một số loài vi khuẩn nhất định. GO cũng có diện tích bề mặt riêng lớn, ưa nước, hoạt tính cao và có thể là một vật liệu phù hợp cho giá thể cố định sinh khối vi sinh vật [13].

Vì vậy, hai mục tiêu chính của nghiên cứu này bao gồm: (1) đánh giá khả năng có thể tăng cường độ bền cơ học hay ảnh hưởng đến tính chất vật lý của hạt gel PVA/SA khi bổ sung GO, (2) khảo sát khả năng hấp thụ xanh methylen (MB) và khả năng tiêu thụ oxy của các vi sinh vật được cố định trong hạt gel.

### 2. VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP

#### 2.1. Bùn hoạt tính

Bùn hoạt tính được sử dụng trong nghiên cứu được thu thập từ hệ thống xử lý nước thải quy mô phòng thí nghiệm tại trung tâm Công nghệ Vật liệu, viện Ứng dụng Công nghệ. Hệ thống bao gồm quá trình xử lý thiếu khí, hiếu khí và kỵ khí (nồng độ chất rắn lơ lửng (MLSS) = 20 ~ 25 g/L, nồng độ chất rắn lơ lửng bay hơi MLVSS = 15 ~ 20 g/L). Bùn được rửa bằng nước cất và dung dịch đệm photpho (PBS) để loại bỏ tạp chất còn lại trước khi được sử dụng cho quá trình cố định sinh khối.

## 2.2. Quy trình cố định sinh khối vi sinh vật

Bùn hoạt tính được cố định trong hỗn hợp gel bằng phương pháp axit boric với các nồng độ GO khác nhau. Hỗn hợp gel bao gồm 15% PVA (Kuraray Co., Ltd Ấn Độ, độ trùng hợp là 2000) và 2% natri alginate (SA) (Shanghai Zhanyun Chemical Co., Ltd) đã được hấp ở 121 °C trong 20 phút. Thể tích khác nhau của dung dịch GO gốc (1,5 g/L) (Jiangsu, Trung Quốc) đã được đưa vào hỗn hợp PVA-SA để đạt được nồng độ GO cần thiết lần lượt là 0 (GO1); 0,02 (GO2); 0,2 (GO3); 2 (GO4); 20 (GO5); 200 (GO6) mg/L. Sau đó, dung dịch này được trộn với một thể tích tương đương của bùn hoạt tính. Hỗn hợp đồng nhất được nhỏ giọt vào dung dịch B(OH)<sub>3</sub> và CaCl<sub>2</sub> 2% để tạo thành hạt hình cầu và ngâm trong 1 giờ kết hợp khuấy nhẹ nhàng. Sau đó, các hạt được chuyển sang dung dịch natri sunfat 0,5 M và ngâm trong 1 giờ ở nhiệt độ phòng. Cuối cùng, hạt gel được làm sạch và bảo quản ở 4 °C trong nước cất [14].

## 2.3. Đặc trưng của hạt gel

### 2.3.1. Độ tròn của hạt gel

Một chiếc kính hiển vi điện tử (Dino-Lite Digital Microscope) được sử dụng để chụp hình ảnh của hạt gel. Kính thước và hình dáng cơ bản của hạt gel sau đó sẽ được phân tích bằng phần mềm chuyên dụng (Dino lite capture 2.0) đã được kết nối với kính hiển vi. Các giá trị đo được sẽ sử dụng để tính toán độ tròn của hạt gel (sphericity factor (SF)) theo công thức (1). Theo công thức này, hình cầu chuẩn sẽ có giá trị SF là 0 [15, 16].

$$SF = \frac{d_{max} - d_{min}}{d_{max} + d_{min}} \quad (1)$$

Trong đó,  $d_{max}$  là đường kính tối đa của hạt gel và  $d_{min}$  là đường kính tối thiểu.

### 2.3.2. Tỷ lệ trương nở

Trong thí nghiệm này, 20 hạt gel mỗi loại sẽ được đưa vào cốc thủy tinh 100 ml chứa 80 ml nước. Mỗi cốc sẽ được khuấy đều bằng máy khuấy từ trong thời gian 7 ngày ở nhiệt độ phòng và kích thước các hạt gel sẽ được kiểm tra hàng ngày bằng kính hiển vi điện tử để tính toán độ trương nở theo công thức sau [6, 17]:

$$SR = \frac{V_t - V_0}{V_0} 100\% \quad (2)$$

Trong đó,  $V_0$  và  $V_t$  là thể tích hạt vào ngày đầu tiên và ngày cuối cùng của được ngâm.

### 2.3.3. Độ bền cơ học

Một cốc 500 mL, chứa 100 hạt gel và 100 mL nước cất được khuấy ở tốc độ 1000 vòng/phút trong 10 phút. Tốc độ khuấy là 1000 vòng/phút. Trong quá trình khuấy, do hạt gel có độ đàn hồi tốt nên chỉ bị cắt thành những mảnh vụn nhỏ trong khi toàn bộ cấu trúc của hạt gel vẫn được giữ nguyên. Các mảnh vụn của hạt gel có thể làm tăng nồng độ chất hữu cơ trong nước cất ban đầu [18]. Do đó, tổng nhu cầu oxy hóa học (TCOD) đã được sử dụng để đại diện cho độ bền cơ học của hạt gel. Cụ thể, sau khi dừng khuấy trộn và các hạt gel còn nguyên vẹn lắng hoàn toàn, tiến hành thu thập 2 ml dung dịch sau lắng để phân tích TCOD theo phương pháp tiêu chuẩn [19]. Phép đo được lặp lại 3 lần và lấy kết quả trung bình.

## 2.4. Đánh giá khả năng ứng dụng trong xử lý nước thải

### 2.4.1. Khả năng hấp thụ xanh methylen

Để ước tính khả năng hấp thụ, các hạt gel được cân và ngâm trong dung dịch 20 mg/L xanh methylen (MB). Sau đó, phần dung dịch sau lắng được thu thập để xác định khả năng hấp thụ bằng cách sử dụng máy quang phổ UV-Vis (HACH DR600) ở bước sóng 665 nm. Những thay đổi về khả năng hấp thụ đã được ghi lại để tính hệ số hấp thụ ( $q_{MB}$ ) và tỷ lệ xử lý MB ( $R_{MB}$ ) bằng các phương trình sau [20]:

$$R_{MB} = \frac{C_o - C_e}{C_o} 100\% \quad (3)$$

$$q_{MB} = \frac{(C_o - C_e)V}{m} \quad (4)$$

Trong đó:  $C_o$  (mg/L) và  $C_e$  (mg/L) lần lượt là nồng độ ban đầu và tại trạng thái cân bằng của dung dịch MB;  $V$  (L) là thể tích của dung dịch MB; và  $m$  (g) là trọng lượng của hạt gel.

#### 2.4.2. Tốc độ hấp thụ oxy - oxygen uptake rate (OUR)

Một bể xử lý chứa 800 mL nước thải giả lập (250 mg/L COD và 25 mg/L  $NH_4^+-N$ ) được bổ sung 200 mL hạt gel. Nước thải giả lập cũng sẽ chứa các thành phần dinh dưỡng và nguyên tố vi lượng cần thiết khác cho vi sinh vật [19]. Trước khi vận hành, bể xử lý được sục khí đến khi đạt trạng thái bão hòa oxy. Sau đó, dừng sục khí và tiến hành theo dõi sự thay đổi của nồng độ oxy hòa tan (DO) bằng cách sử dụng thiết bị đo DO (YSI5000-230V). Sự biến thiên của DO được theo dõi liên tục theo thời gian thực và được biểu diễn dưới dạng đường cong DO-t. OUR được tính theo phương trình sau [21]:

$$OUR = \frac{DO_1 - DO_2}{t_2 - t_1} \quad (5)$$

Trong đó: OUR là tốc độ tiêu thụ oxy ( $mgO_2/L$ . phút);  $DO_1$  và  $DO_2$  là nồng độ DO bão hòa và nồng độ DO cuối cùng;  $t$  là thời gian, phút.

### 2.5. Phân tích thống kê

Các phép phân tích thống kê được thực hiện bằng phần mềm SPSS IBM 26. Kiểm định Kolmogorov Smirnov được sử dụng để kiểm tra phân bố của dữ liệu. T-test và ONE way-ANOVA được sử dụng để so sánh sự khác biệt giữa các kết quả trong các thí nghiệm khác nhau. Kiểm định Tukey được sử dụng để xác định sự khác biệt đáng kể giữa các nhóm. Tất cả các thử nghiệm được thực hiện ở giá trị  $R^2 = 99,95\%$ .

## 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

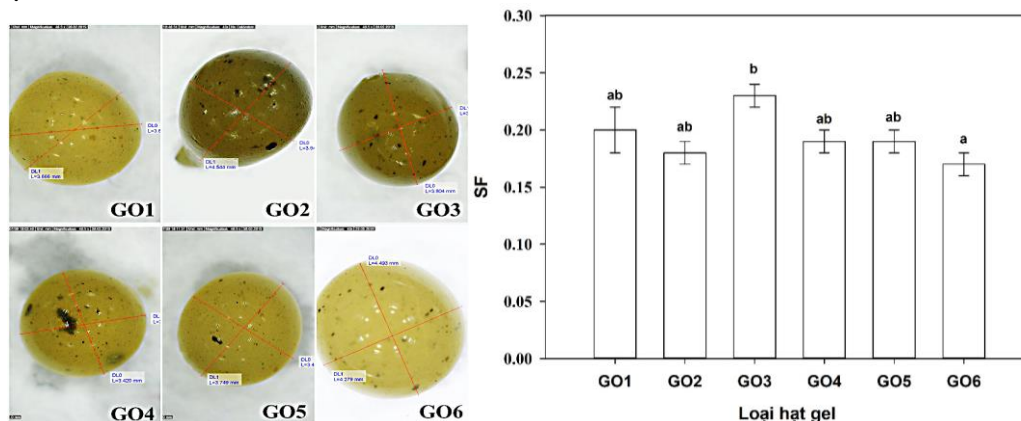
### 3.1. Ảnh hưởng của nồng độ GO tới độ tròn của hạt gel

Hạt gel được coi là hình cầu khi hệ số SF dưới 0,05. Giá trị SF lên đến 0,1 tương ứng với các hạt gel có hình thon dài [22]. Hầu hết các hạt gel thu được trong nghiên cứu gần với hình dạng thon dài với đường kính trung bình là từ 3,5 mm đến 4 mm. Nguyên nhân có thể do khoảng cách từ đầu nhỏ giọt dung dịch polyme tới bề mặt của dung dịch chứa tác nhân liên kết ngang hoặc do độ nhớt của hỗn hợp gel. Ngoài ra, kết quả cũng cho thấy các hạt gel có nồng độ GO là 0,2 mg/L và 200 mg/L ( $p < 0,05$ ) có sự khác biệt đáng kể về SF, tương ứng là  $0,23 \pm 0,01$  và  $0,17 \pm 0,01$  (hình 1).

### 3.2. Ảnh hưởng của nồng độ GO tới độ trương nở của hạt gel

Việc xác định độ trương nở (SR) của hạt gel PVA/SA trong nước cần thiết để đảm bảo độ ổn định cao khi được sử dụng liên tục trong môi trường nước thải. Độ trương nở của các loại hạt gel khác nhau được hiển thị trong hình 2. Giá trị SR của hạt GO3 là lớn nhất trong tất cả các kết quả nghiên cứu đạt  $324,67 \pm 3,3\%$ . Có hai lý do cho kết quả này: (1) nano GO là vật liệu ưa nước và chứa nhiều nhóm -COOH và -OH, có thể hình thành liên kết hydro với nước và do đó làm cho hydrogel kết hợp với nhiều phân tử nước hơn [10], (2) do mức độ liên kết ngang vật lý thấp của PVA [23].

Tuy nhiên, tỷ lệ trương nở tối đa của hạt gel PVA/SA/GO giảm khi GO được tăng từ 0,2 đến 200 mg/L. SR của hạt gel GO6 là  $231 \pm 2,16\%$ , thấp hơn 1,35 lần so với GO1, là  $313 \pm 2,94\%$  và thấp hơn 1,2 lần so với mẫu hạt gel chế tạo cùng điều kiện trong nghiên cứu của Takei và cộng sự [11]. Các nhóm  $-\text{COOH}$  và  $-\text{OH}$  trên các tấm nano GO cũng có thể hình thành các liên kết hydro với các đại phân tử PVA [24]. Sự tương tác liên quan giữa các chuỗi polyme PVA/SA và tấm nano GO có thể hạn chế sự hấp thụ nước của gel PVA/SA trong môi trường nước thải [25]. Do đó, đường kính của các hạt giảm, tương đương với SR thấp hơn. Bên cạnh đó, một số kết quả được hiển thị trong bảng 1 cho thấy mối tương quan đáng kể giữa nồng độ GO trong PVA/SA và giá trị SR.

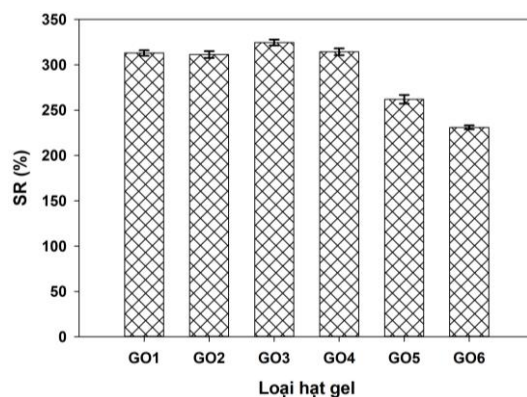


Hình 1. Hình dạng và SF của các hạt gel từ GO1 đến GO6 sau khi được chế tạo.

Bảng 1. Mối tương quan giữa nồng độ SR và GO trong hạt gel PVA/SA.

	SR	GO
SR	Tương quan Pearson	1
	Sig. (2-tail)	-.856**
	N	18
Nồng độ GO	Tương quan Pearson	-.856**
	Sig. (2-tail)	.000
	N	18

\*\* . Tương quan là đáng kể ở mức 0,01 (2-tail).



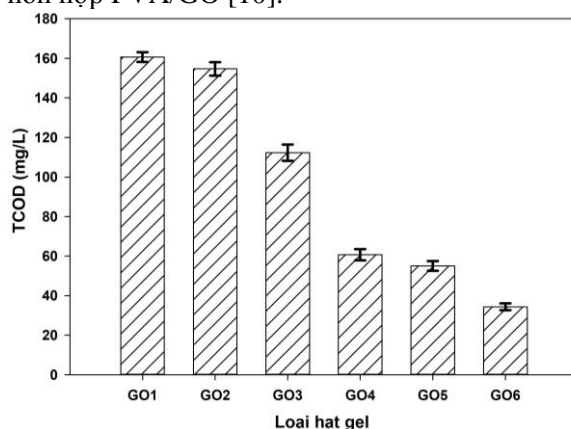
Hình 2. SR của hạt gel có nồng độ GO khác nhau.

Dữ liệu được trình bày dưới dạng giá trị trung bình ( $n = 3$ ).

### 3.3. Ảnh hưởng của nồng độ GO đối với độ bền cơ học của hạt gel

Kết quả phân tích cho thấy, độ bền cơ học (hình 3) đã được cải thiện khi hàm lượng GO được

tăng từ 0 lên 200 mg/L. Độ bền cơ học cao nhất (PVA/SA/GO với 200 mg/L GO) tương đương với giá trị TCOD thấp nhất của dung dịch sau khuấy (TCOD = 34,33±1,7). Ngược lại, độ bền thấp nhất là của các hạt GO1 (với TCOD = 160,67±2,49 mg/L). Mối tương quan đáng kể giữa nồng độ GO và độ bền cơ học cũng được quan sát thấy trong bảng 2. Morimune và cộng sự báo cáo rằng GO không có ảnh hưởng rõ ràng đến độ kết tinh của PVA/GO [26]. Các nhóm chức năng hydroxyl và carboxyl trên các mặt phẳng cơ bản và các cạnh của GO rất phù hợp để hình thành các tương tác mạnh mẽ với các nhóm hydroxyl trên các đại phân tử PVA. Điều này cung cấp khả năng phân tán lực tốt giữa PVA và các tấm nano GO và giúp tăng cường độ bền cơ học. Tuy nhiên, Tao cheng-an và cộng sự đã quan sát được rằng khi hàm lượng GO lớn hơn 200 mg/L, các tấm GO bị xếp chồng và không thể phân tán hoàn toàn vào dung dịch PVA. Điều này dẫn tới thiếu liên kết hydro giữa các tấm GO và làm suy yếu các hiệu ứng tăng cường của GO đối với tính chất cơ học hỗn hợp PVA/GO [10].



**Hình 3.** Độ bền cơ học của hạt gel ở các nồng độ GO khác nhau.

**Bảng 2.** Mối tương quan giữa độ bền cơ học và nồng độ GO trong hạt gel PVA/SA.

		<b>Nồng độ GO</b>	<b>Độ bền</b>
<b>Nồng độ GO</b>	Tương quan Pearson	1	-.611**
	Sig. (2 tail)		.007
	N	18	18
<b>Độ bền</b>	Tương quan Pearson	-.611**	1
	Sig. (2 tail)	.007	
	N	18	18

\*\* . Tương quan là đáng kể ở mức tin cậy 0,01 (2 tail).

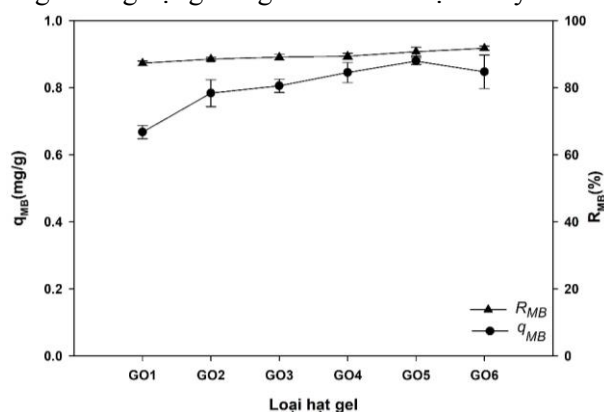
**3.4. Ảnh hưởng của nồng độ GO tới khả năng hấp thụ xanh methylen và tốc độ tiêu thụ oxy của hạt gel**

Xử lý amonia là một trong những vai trò chính của giai đoạn xử lý hiếu khí. Amoni thường tồn tại trong nước ở dạng ion dương NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, đặc điểm này tương tự như MB. Trong khi đó, các hạt PVA/SA được đặc trưng bởi một số lượng lớn các nhóm hydroxyl, vì vậy, khả năng hấp thụ thuốc nhuộm MB bằng hạt gel bị ảnh hưởng bởi các tương tác tĩnh điện. Như vậy, thử nghiệm này có thể giúp ước tính được khả năng hấp thụ chất dinh dưỡng của các hạt gel khi áp dụng trong thực tế.

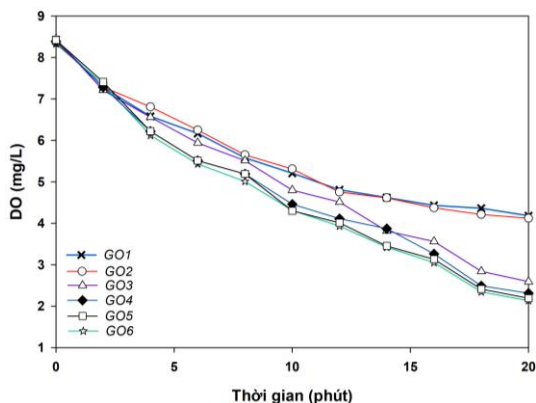
Kết quả cho thấy, việc bổ sung GO vào hạt gel PVA/SA không gây ra sự khác biệt đáng kể về khả năng hấp thụ (q<sub>MB</sub>) và tỷ lệ loại MB (R<sub>MB</sub>). Tất cả các loại hạt gel đều thể hiện khả năng hấp thụ tốt với thuốc nhuộm cation. Hệ số hấp thụ cao nhất đã được ghi nhận với hạt gel GO5 (0,8795 mg/g) và tỷ lệ xử lý cao nhất được ghi nhận với GO5 và GO6. Phân tích thống kê cho thấy sự khác biệt trong các giá trị này không có nhiều mối liên hệ với nồng độ GO (p>0,05).

Anna BanachWisniewska và cộng sự [25] cũng cho rằng nhiệt độ thể ảnh hưởng đáng kể tới khả năng hấp thụ MB, chứ không phải GO.

Hình 5 cho thấy sự thay đổi của giá trị DO sau 20 phút thử nghiệm với các hạt gel. Sự suy giảm nồng độ DO chủ yếu xảy ra do hoạt động của vi sinh vật được cố định. Tốc độ tiêu thụ DO càng nhanh chứng tỏ hoạt động của các vi sinh vật sẽ càng mạnh. Điều này được thể hiện rõ khi so sánh giá trị OUR giữa các hạt gel GO1 và GO6. Giá trị OUR của hạt gel GO6 cao hơn so với hạt gel GO1 và cao hơn kết quả trong nghiên cứu Zhang [21]. Kết quả này cho thấy, các vi sinh vật vẫn hoạt động tốt sau khi được cố định và việc bổ sung GO vào cấu trúc của hạt gel đã không làm ảnh hưởng tiêu cực tới hoạt động của các vi sinh vật này. Như vậy, với độ bền cơ học tốt, hạt gel PVA/SA/GO vừa có thể bảo vệ các vi sinh vật được cố định, giúp duy trì nồng độ sinh khối, vừa đảm bảo khả năng cung cấp dinh dưỡng cho vi sinh vật. Những đặc điểm này giúp PVA/SA/GO có tiềm năng để ứng dụng trong các bể sinh học xử lý nước thải.



Hình 4. Hệ số hấp thụ ( $q_{MB}$ ) và tỷ lệ xử lý MB ( $R_{MB}$ ) của các hạt gel ở nồng độ GO khác nhau.



Hình 5. Đường cong DO-t của hạt gel từ GO1 đến GO6 trong môi trường nước thải giả lập có giá trị COD là 250 mg/L và 25 mgN/L  $NH_4^+-N$ .

Bảng 3. So sánh OUR của hai loại hạt gel GO1 và GO6.

Loại hạt	DO <sub>1</sub> (mg/L)	DO <sub>2</sub> (mg/L)	t <sub>2</sub> - t <sub>1</sub> (min)	OUR (mg/L/min)
GO1	8,43	4,18	20	0,21
GO6	8,33	2,13	20	0,31

#### 4. KẾT LUẬN

Kết quả trong nghiên cứu này đã cho thấy, việc bổ sung GO trong quá trình chế tạo đã giúp tăng cường độ bền cơ học của hạt gel PVA/SA. Các hạt gel PVA/SA có độ bền cơ học tốt nhất khi nồng độ GO là 200 mg/L (GO6) ứng với độ trương nở thấp nhất ( $231 \pm 2,16\%$ ). Bên cạnh đó,

việc bổ sung GO không ảnh hưởng đến một số tính chất vật lý khác của hạt gel PVA/SA bao gồm độ tròn và khả năng hấp thụ MB. Khi các hạt gel PVA/SA/GO được thử nghiệm trong quá trình xử lý nước thải giả lập, kết quả cho thấy không có sự ức chế của GO tới hoạt động của vi sinh vật đã được cố định trong cấu trúc các hạt gel. Như vậy, PVA/SA/GO có thể là một công nghệ đầy hứa hẹn ứng dụng trong quá trình xử lý các loại nước thải có thể xử lý bằng con đường sinh học.

**Lời cảm ơn:** Nghiên cứu này được thực hiện trong khuôn khổ đề tài nghiên cứu của Nghiên cứu sinh Nguyễn Văn Tuyển được tài trợ bởi tập đoàn Vingroup và hỗ trợ bởi chương trình học bổng đào tạo thạc sĩ, tiến sĩ trong nước của Quỹ Đổi mới sáng tạo Vingroup (VINIF), Viện Nghiên cứu Dữ liệu lớn (VinBigdata), mã số 2020.TS.57.

### TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. G. Mitropoulou, V. Nedovic, A. Goyal, và Y. Kourkoutas. *Immobilization technologies in probiotic food production*. J Nutr Metab., **số 2013** (2013), tr 1-14.
- [2]. A. Basso và S. Serban. *Industrial applications of immobilized enzymes - A review*. Mol. Catal., **số 479** (2019), tr 110607-110626.
- [3]. X. Zhang, S. You, L. Ma, C. Chen, và C. Li. *The application of immobilized microorganism technology in wastewater treatment*. 2nd International Conference on Machinery, Materials Engineering, Chemical Engineering and Biotechnology (2015). Atlantis Press.
- [4]. F. Zhong, S. Li, và K. Yuan. *Immobilization of Dominant Bacteria by Polyvinyl Alcohol và Its Effect on COD Removal from Coking Wastewater*. in IOP Conference Series: Materials Science and Engineering (2019). IOP Publishing.
- [5]. Y. Lu, L. Ma, Y. Liang, B. Shan, và J. Chang. *Enhancing nitrogen removal performance in a bioreactor using immobilized anaerobic ammonium oxidation sludge by polyvinyl alcohol-sodium alginate (PVA-SA)*. Pol. J. Environ. Stud., **số 27** (2018), tr 773-778.
- [6]. T. Takei, K. Ikeda, H. Ijima, và K. Kawakami, *Fabrication of poly (vinyl alcohol) hydrogel beads crosslinked using sodium sulfate for microorganism immobilization*. Process Biochem., **số 46(2)** (2011), 566-571.
- [7]. N.T. Minh, M. Choi, N. Park, H. Bae, N.T. Minh, M. Choi, N. Park, và H. Bae. *Critical design factors for polyvinyl alcohol hydrogel entrapping ammonia-oxidizing bacteria: biomass loading, distribution of dissolved oxygen, và bacterial liability*. Environ. Eng. Res., **số 26** (2020), tr 1-7
- [8]. Y. Wang, Y. Liu, M. Feng, và L. Wang. *Study of the treatment of domestic sewage using PVA gel beads as a biomass carrier*. J. Water Reuse Desalin., **số 8** (2018), tr 340-349.
- [9]. M.P. Shah, S. Rodriguez-Couto, và S.S. Sengor, *Emerging Technologies in Environmental Bioremediation*. Elsevier, 2020.
- [10]. T. Cheng-an, Z. Hao, W. Fang, Z. Hui, Z. Xiaorong, và W. Jianfang. *Mechanical properties of Graphene oxide/polyvinyl alcohol composite film*. Polym. Polym. Compos., **số 25** (2017), tr 11-16.
- [11]. M. Aslam, M.A. Kalyar, và Z.A. Raza, *Polyvinyl alcohol: A review of research status and use of polyvinyl alcohol based nanocomposites*. Polym. Eng. Sci., **số 58** (2018), tr 2119-2132.
- [12]. X. Wu, Y. Xie, C. Xue, K. Chen, X. Yang, L. Xu, J. Qi, và D. Zhang. *Preparation of PVA-GO composite hydrogel and effect of ionic coordination on its properties*. Mater. Res. Express., **số 6** (2019), 075306.
- [13]. Y. Sha, J. Liu, J. Yu, S. Xu, W. Yan, Z. Li, và M. Shahbaz. *Effect of Graphene oxide on the ammonia removal and bacterial community in a simulated wastewater treatment process*. J Environ Eng, **số 146** (2020), 04020097.
- [14]. N. Tuyen, J. Ryu, J. Yae, H. Kim, S. Hong, và D. Ahn. *Nitrogen removal performance of anammox process with PVA-SA gel bead crosslinked with sodium sulfate as a biomass carrier*. J. Ind. Eng. Chem, **số 67** (2018), tr 326-332.
- [15]. J.-W. Woo, H.-J. Rob, H.-D. Park, C.-I. Ji, Y.-B. Lee, và S.-B. Kim. *Sphericity optimization of calcium alginate gel beads and the effects of processing conditions on their physical properties*. Food Sci. Biotechnol., **số 16** (2007), tr 715-721.

- [16]. B.-B. Lee, R. Ibrahim, S.-Y. Chu, N.A. Zulkifli, và P. Ravindra. *Alginate liquid core capsule formation using the simple extrusion dripping method*. J. Polym. Eng., số 35 (2015), tr 311-318.
- [17]. Y. Zhang và L. Ye. *Improvement of permeability of poly (vinyl alcohol) hydrogel by using poly (ethylene glycol) as porogen*. Polym. Plast. Technol. Eng., số 50 (2011), tr 776-782.
- [18]. S. Magdum, G. Minde, và V. Kalyanraman. *Rapid determination of indirect cod and polyvinyl alcohol from textile desizing wastewater*. Pollut. Res., số 32 (2013), tr 515-519.
- [19]. W.E. Federation và A. Association standard methods for the examination of water và wastewater. American Public Health Association (APHA): Washington, DC, USA, 2005.
- [20]. A. Banach-Wiśniewska, M. Cwiertniewicz-Wojciechowska, và A. Ziemińska-Buczyńska. *Effect of temperature shifts and anammox biomass immobilization on sequencing batch reactor performance and bacterial genes abundance*. Int J Sci Environ Technol Title, 2020, tr 1-12.
- [21]. L. S. Zhang, W. Z. Wu, và J. I. Wang. *Immobilization of activated sludge using improved polyvinyl alcohol (PVA) gel*. J. Environ. Sci., số 19 (2007), tr 1293-1297.
- [22]. W. P. Voo, C. W. Ooi, A. Islam, B. T. Tey, và E. S. Chan. *Calcium alginate hydrogel beads with high stiffness and extended dissolution behaviour*. Eur. Polym. J., số 75 (2016), tr 343-353.
- [23]. T. Takei, K. Ikeda, H. Ijima, M. Yoshida, và K. Kawakami. *A comparison of sodium sulfate, sodium phosphate, and boric acid for preparation of immobilized Pseudomonas putida F1 in poly (vinyl alcohol) beads*. Polym. Bull., số 69 (2012), tr 363-373.
- [24]. L. Zhang, Z. Wang, C. Xu, Y. Li, J. Gao, W. Wang, và Y. Liu. *High strength Graphene oxide/polyvinyl alcohol composite hydrogels*. J. Mater. Chem., số 21 (2011), tr 10399-10406.
- [25]. A. Banach-Wiśniewska, M. Tomaszewski, M.S. Hellal, và A. Ziemińska-Buczyńska. *Effect of biomass immobilization and reduced Graphene oxide on the microbial community changes and nitrogen removal at low temperatures*. Sci. Rep., số 11 (2021), tr 1-12.
- [26]. S. Morimune, T. Nishino, và T. Goto. *Poly (vinyl alcohol)/Graphene oxide nanocomposites prepared by a simple eco-process*. Polym. J., số 44 (2012), 1056-1063.

#### ABSTRACT

##### **Research on enhancing the mechanical strength of polyvinyl alcohol/sodium alginate gel beads applied in biological wastewater treatment**

*This study investigated a new type of polyvinyl alcohol-sodium alginate (PVA/SA) gel beads for immobilization of activated sludge biomass. Gel beads are made from PVA, SA, and graphene oxide (GO) with different concentrations of GO (0.02, 0.2; 2; 20 and 200 mg/L). The results showed that the basic properties, including the roundness and expansion rate of the gel beads, did not differ significantly between the GO concentrations. At the same time, the higher the concentration of go, the more it improves the mechanical strength of the gel beads. The highest strength was when GO levels reached 200 mg/L. At the same concentration, the gel beads achieved the highest methylene blue absorption capacity (91.2%) and the fastest oxygen consumption rate (0.31 mg/L/min) compared to PVA/SA gel beads without GO. This result initially demonstrated that the addition of GO is an effective way to enhance the mechanical strength of PVA/SA gel beads.*

**Keywords:** Graphene oxide; Polyvinyl alcohol-sodium alginate; Immobilization; Activated sludge; Carrier.