

ĐẶC TÍNH HÓA LÝ VÀ HIỆU QUẢ LOẠI BỎ KIM LOẠI NẶNG (Mn^{2+}) TRONG NƯỚC THẢI CỦA MÀNG POLYVINYLDIENE FLUORIDE PHỦ GRAPHENE OXIDE VÀ CHITOSAN

PHYSIOCHEMICAL CHARACTERIZATION AND HEAVY-METAL (Mn^{2+}) REMOVAL EFFICIENCY OF POLYVINYLDIENE FLUORIDE MEMBRANES COATED WITH GRAPHENE OXIDE AND CHITOSAN

Nguyễn Văn Mạnh¹, Nguyễn Mạnh Khải¹,
Lê Thị Lệ², Nguyễn Thị Thu Thủy^{2,*}

DOI: <http://doi.org/10.57001/huiv5804.2024.092>

TÓM TẮT

Trong nghiên cứu này, màng polyvinylidene fluoride (PVDF) phủ graphene oxide (GO) và chitosan (CS) được chế tạo với mục đích ứng dụng làm màng lọc loại bỏ Mn^{2+} trong nước. Màng PVDF phủ GO và CS tạo thành ba lớp, bao gồm: lớp màng sợi PVDF được chế tạo bằng phương pháp electrospinning (quay điện), lớp thứ hai là lớp hạt GO được phun phủ trên bề mặt PVDF bằng phương pháp electrospinning và lớp thứ ba là lớp màng CS mỏng phủ lên trên lớp hạt GO. Trong đó, màng sợi PVDF góp phần tạo nên độ bền cơ học cho màng lọc còn GO và CS đóng vai trò là các thành phần có khả năng hấp phụ Mn^{2+} . Ngoài ra, lớp màng CS cũng làm tăng tính ưa nước của màng, từ đó làm tăng khả năng thấm ướt nước của màng. Đặc tính của màng lọc được phân tích bằng các phương pháp SEM, FT-IR và Raman. Kết quả đánh giá khả năng loại bỏ Mn^{2+} trong nước của màng lọc cho thấy màng lọc có thể loại bỏ trên 80% Mn^{2+} trong dung dịch nước. Màng sợi cũng làm giảm đáng kể nồng độ Mn^{2+} trong mẫu nước giếng khoan tại Hà Nội sau các lần lọc, cho thấy khả năng ứng dụng cao của màng trong thực tế.

Từ khóa: Graphene oxide, chitosan, màng lọc, Mn^{2+} , electrospinning.

ABSTRACT

In this study, polyvinylidene fluoride (PVDF) membrane coated with graphene oxide (GO) and chitosan (CS) was fabricated with the aim of being used as a filter to remove Mn^{2+} in water. PVDF membrane coated GO and CS formed three layers, including: the first layer is electrospun PVDF membrane, the second layer is the layer of GO particles sprayed on the surface of PVDF membrane, and the third layer is a thin CS film on top of GO particles. The PVDF fiber membrane contributes to the mechanical strength of the filter while GO and CS act as components capable of absorbing Mn^{2+} . In addition, the CS layer also increases the hydrophilicity of the membrane, thereby increasing the water permeability of the membrane. The properties of the fabricated membrane were analyzed by SEM, FT-IR, and Raman methods. The PVDF membrane coated with GO and CS can remove over 80% of Mn^{2+} in an aqueous solution. This membrane also significantly reduced the concentration of Mn^{2+} in the real water sample taken in Hanoi after several filtration processes through the membranes, suggesting the high applicability of PVDF membrane coated with GO and CS in practice.

Keywords: Graphene oxide, chitosan, membrane, Mn^{2+} , electrospinning.

¹Khoa Công nghệ Hóa, Trường Đại học Công nghiệp Hà Nội

²Viện nghiên cứu Nano, Trường Đại học Phenikaa

*Email: thuy.nguyenthithu@phenikaa-uni.edu.vn

Ngày nhận bài: 10/10/2023

Ngày nhận bài sửa sau phản biện: 25/01/2024

Ngày chấp nhận đăng: 25/3/2024

1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Tình trạng ô nhiễm kim loại nặng trong nước đang là vấn đề khá nghiêm trọng hiện nay. Nguồn gốc của kim loại nặng này xuất phát từ thuốc nhuộm, thuốc trừ sâu [1], nước thải công nghiệp của các ngành công nghiệp mạ, hóa chất, sản xuất pin, cơ khí, khai thác quặng, dệt may [2]. Các kim loại nặng mang các tính chất độc hại đe dọa đến sự sống của các sinh vật thủy sinh, ảnh hưởng nguy hại cho sức khỏe của con người ngay cả ở nồng độ rất thấp [3, 4]. Ví dụ, nhiễm độc kim loại chì có thể gây các bệnh về đường tiêu hóa, thiếu máu và các bệnh liên quan đến huyết áp [2]. Tương tự, đồng có độc tính gây ra các triệu chứng liên quan đến đường hô hấp, suy gan và suy thận dù với nồng độ thấp [5]. Mangan trong nước tồn tại dưới dạng ion hòa tan Mn^{2+} , nếu hàm lượng Mn^{2+} nằm ngoài ngưỡng giới hạn cho phép, sẽ gây ra một số bệnh về hệ thần kinh, gây độc cho phổi và tim mạch. Sử dụng nguồn nước bị nhiễm Mangan trong thời gian dài cũng làm giảm khả năng ngôn ngữ, giảm khả năng vận động, thậm chí lâu ngày dẫn đến hệ thống thần kinh không được bình thường [6, 7]. Vì vậy việc xử lý ô nhiễm môi trường nước bị nhiễm kim loại nặng đã, đang và ngày càng được quan tâm hơn nữa. Các phương pháp xử lý nước nhiễm kim loại nặng phổ biến như phương pháp sinh học, trao

đổi ion, kết tủa, hấp phụ, màng lọc... Tuy nhiên hiệu quả của từng phương pháp là khác nhau và phụ thuộc nhiều vào nồng độ kim loại nặng cần xử lý [8]. Một trong những giải pháp hữu ích, nhanh, đơn giản, tiện lợi là sử dụng màng lọc polyme thích hợp để làm sạch nước bị nhiễm tạp chất [9].

Chitosan (β -(1,4)-D-glucosamine) (CS) có nhiều ưu điểm như có khả năng tự phân hủy sinh học, có tính tương thích sinh học cao, ít độc hại và có hoạt tính kháng khuẩn [10, 11]. Màng polyme của CS có các nhóm chức hydroxyl và amin có khả năng tạo phức với các ion kim loại, đặc biệt là các ion kim loại chuyển tiếp. Vì vậy, CS được đánh giá là những vật liệu có khả năng hấp phụ kim loại tốt [12]. Tuy nhiên, màng CS có nhược điểm là độ bền cơ học thấp. Để giải quyết nhược điểm này, có thể tạo lớp màng CS phủ trên lớp màng khác có độ bền cơ học cao hơn.

Polyvinylidene fluoride (PVDF) có các đặc tính là ổn định nhiệt, kháng hóa chất và dễ tạo màng làm cho PVDF trở nên lý tưởng để sử dụng trong các ứng dụng màng y sinh và xử lý nước thải [13]. Tuy nhiên, do đặc tính kỵ nước của PVDF nên khi sử dụng làm màng lọc thì lưu lượng dòng chảy qua màng giảm và dễ tắc màng. Do đó thông thường cần phải biến tính bề mặt màng PVDF để làm màng lọc nước. Graphene oxide (GO) có cấu trúc dạng tấm nên diện tích bề mặt lớn, có thể kết hợp với nhiều thành phần khác nhau để tạo nên vật liệu composit có các tính chất vượt trội. Thông qua quá trình electrospinning, GO có thể được bổ sung vào màng sợi PVDF, từ đó cải thiện được tính ưa nước của màng polymer [14]. Trên bề mặt của GO tồn tại các nhóm chức phân cực như cacbonyl, epoxy, hydroxyl cho phép nó tương tác với rất nhiều các phân tử khác, đặc biệt là với các ion kim loại nặng có mặt trong dung dịch thông qua sự phức bề mặt, hoặc tương tác tĩnh điện giữa bề mặt âm GO và các cation kim loại, chất màu.

Trong nghiên cứu này, sự hấp phụ của Mn^{2+} bằng màng PVDF phủ hạt GO và CS được nghiên cứu. Lớp màng sợi PVDF và lớp hạt GO cùng được chế tạo bằng phương pháp electrospinning, để tạo ra màng hai lớp có độ xốp lớn giúp tăng lưu lượng dòng chảy qua màng lọc, đồng thời tạo độ bền cơ học cho màng lọc. Ngoài ra, lớp GO và CS cung cấp các trung tâm hấp phụ, giúp loại bỏ Mn^{2+} ra khỏi dung dịch nước.

2. PHƯƠNG PHÁP VÀ NỘI DUNG NGHIÊN CỨU

2.1. Hóa chất

Poly vinylidene fluoride (PVDF, Kynar@761, nguồn gốc Hàn Quốc), chitosan (CS, khối lượng 30.000 Da, độ deacetyl hóa $\geq 95\%$, nguồn gốc Trung Quốc), graphite (độ tinh khiết 99%, nguồn gốc Sigma Aldrich), axeton (CH_3COCH_3 , độ tinh khiết 99%, nguồn gốc Hàn Quốc), dimethyl formamide (DMF, độ tinh khiết 99,9 %, nguồn gốc Hàn Quốc), ethanol (dạng lỏng, độ tinh khiết 99%, nguồn gốc Việt Nam), natri hydroxide (NaOH, nguồn gốc Việt Nam), mangan sunfat tetra hydrat ($MnSO_4 \cdot 4H_2O$, độ tinh khiết 98,5%, nguồn gốc Sigma Aldrich), nước cất 2 lần.

2.2. Chế tạo màng sợi PVDF phủ GO và CS

Chế tạo màng sợi PVDF: Dung dịch PVDF 12% khối lượng (wt%) trong hỗn hợp dung môi DMF/Axeton theo tỉ lệ 60/40

được chuẩn bị. Thông số quá trình quay điện được cố định như sau: tốc độ phun 1,0ml/giờ, khoảng cách từ kim phun đến bộ thu sản phẩm là 18cm, điện áp chế tạo màng sợi PVDF là 8kV. Tổng lượng dung dịch phun trong suốt quá trình là 8ml.

Chế tạo lớp hạt GO trên màng PVDF: Graphene oxide (GO) được tổng hợp từ graphite bằng phương pháp Hummer biến tính theo quy trình trong [15]. Dung dịch chứa GO được chuẩn bị với 0,056g GO được phân tán trong hỗn hợp dung môi DMF/Axeton theo tỉ lệ 50/50 (5g DMF và 5g Axeton). Màng sợi nano PVDF sau khi đã được hình thành trên trống quay, các hạt GO tiếp tục được phủ lên bề mặt màng sợi nano PVDF bằng phương pháp electrospinning. Tổng lượng dung dịch GO được phun là 6ml với tốc độ bơm 1,0ml/giờ, khoảng cách 20cm và điện áp đặt cho quá trình chế tạo lớp GO là 14kV.

Chế tạo lớp CS trên bề mặt PVDF đã phủ GO: Sau khi hạt GO được phun phủ trên bề mặt PVDF, màng CS tiếp tục được phủ lên trên bề mặt hạt GO. Các khối lượng CS khác nhau được hòa tan trong dung dịch axit axetic 2 wt% để thu dung dịch CS với các nồng độ khác nhau. Màng PVDF phủ GO được cắt thành hình tròn có đường kính 9cm và được đặt vào trong phễu lọc Buchner. Lớp chitosan được hình thành bằng cách cho 50ml dung dịch CS đi qua lớp PVDF phủ GO trong phễu dưới áp suất chân không. Màng được giữ nguyên trong phễu lọc qua đêm rồi sau đó được lấy ra để sấy trong tủ sấy ở nhiệt độ 60°C trong 12 giờ. Tiếp theo, màng được ngâm trong dung dịch NaOH 1M trong ethanol 50 wt% và rửa nhiều lần bằng nước cất đến khi pH ~ 7. Cuối cùng, màng được sấy trong tủ sấy ở nhiệt độ 60°C đến khối lượng không đổi.

2.3. Đánh giá khả năng hấp phụ của màng PVDF phủ GO và CS

Khả năng loại bỏ Mn^{2+} của màng PVDF phủ GO và CS được đánh giá theo pH của dung dịch Mn^{2+} , nồng độ chitosan và nồng độ ban đầu của ion kim loại Mn^{2+} ($2 \div 6$ mg/L).

Quy trình lọc được tiến hành như sau: Màng lọc PVDF phủ GO và CS được cắt thành hình tròn có đường kính 9cm và đặt vừa khít vào phễu của một bộ lọc Buchner, có nối với máy bơm hút chân không. Cố định màng trên phễu, sau đó đổ 100ml dung dịch Mn^{2+} có nồng độ xác định vào phễu lọc và bật máy hút chân không đến khi áp suất đạt 10kPa. Dung dịch chảy từ từ qua màng xuống bình trong khoảng thời gian 1 giờ thì hết. Dịch lọc được thu hồi và tiếp tục tuần hoàn qua màng lọc thêm 4 lần nữa. Nồng độ ion kim loại sau khi hấp phụ được đo bằng phương pháp ICP-MS. Đánh giá khả năng hấp phụ của màng dựa trên lượng chất bị hấp phụ ở trạng thái cân bằng (q_e , mg/g) hay hiệu suất lọc (R, %) được tính theo công thức:

$$q_e = \frac{C_0 - C_e}{m} \times V \quad (1)$$

$$R(\%) = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (2)$$

Trong đó:

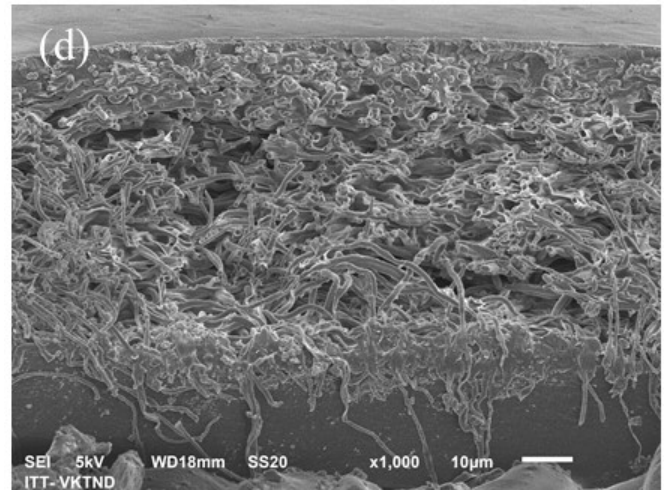
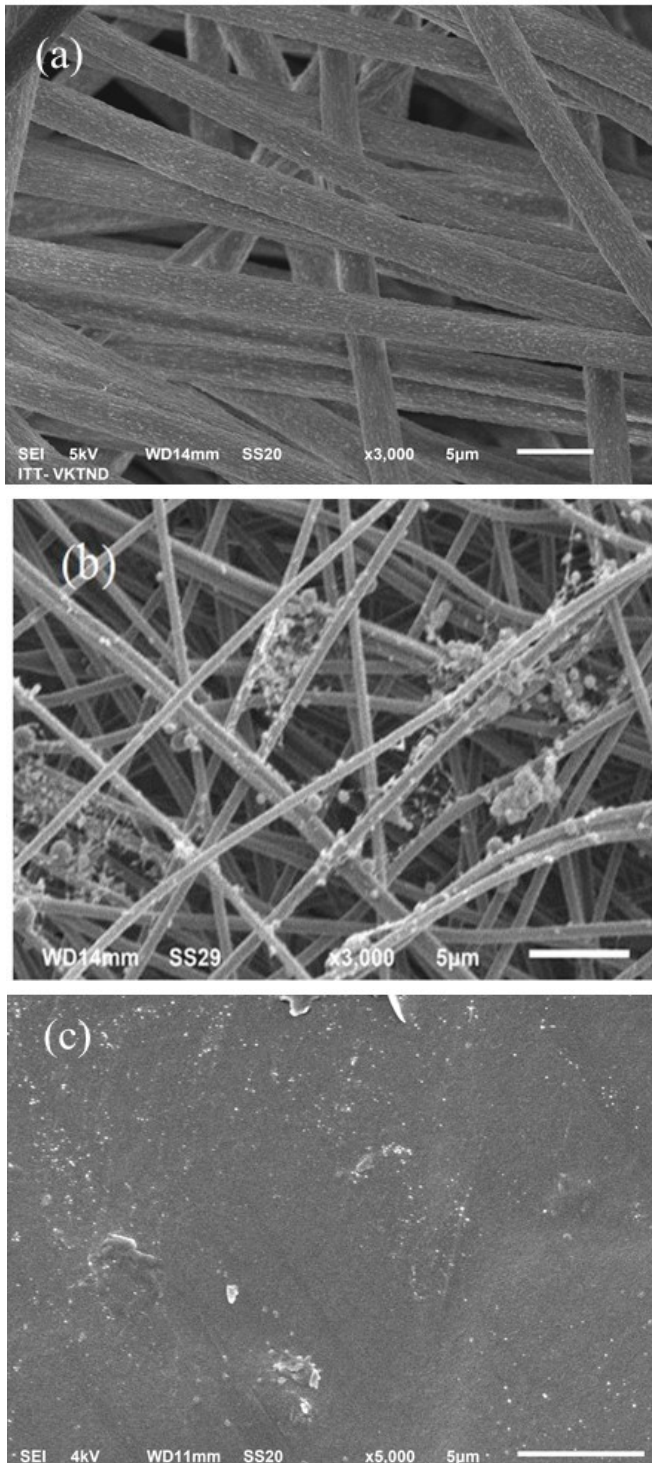
C_0 (mg/L) là nồng độ Mn^{2+} trong dung dịch trước lọc;

C_e (mg/L) là nồng độ Mn^{2+} ở trạng thái cân bằng;
 V (L) là thể tích dung dịch Mn^{2+} ;
 m (g) là khối lượng của màng khô.

Khả năng hấp phụ Mn^{2+} của màng lọc PVDF phủ GO và CS đối với mẫu nước thực được lấy ở giếng khoan theo TCVN 6663-11:2022 (ISO 5667=11:2009) tại số 19 thôn 1 xã Quảng Bi, Chương Mỹ, Hà Nội cũng được thực hiện.

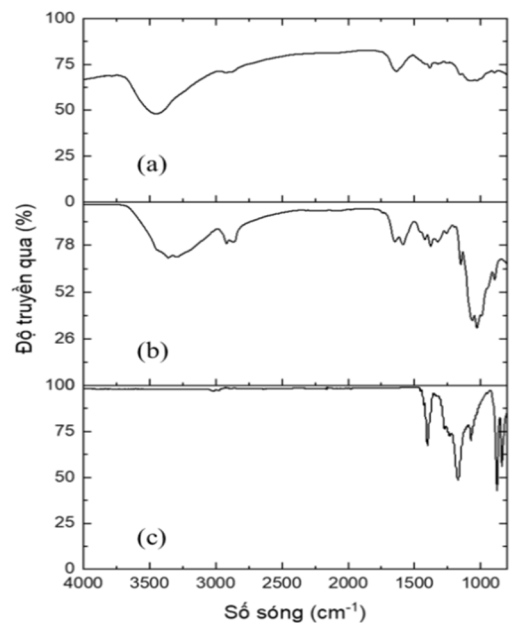
3. KẾT QUẢ VÀ BÀN LUẬN

3.1. Đặc trưng hóa học của màng sợi PVDF phủ GO và CS

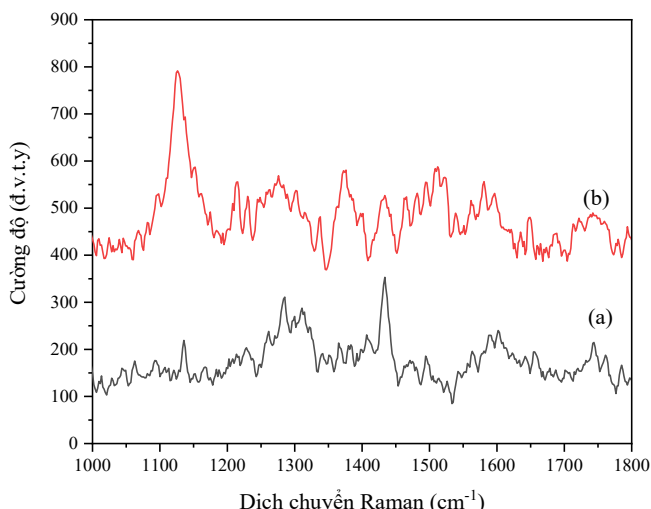


Hình 1. Ảnh SEM của (a) bề mặt màng sợi PVDF, (b) bề mặt màng sợi PVDF phủ hạt GO, (c) bề mặt màng sợi PVDF phủ hạt GO và CS và (d) mặt cắt ngang màng sợi PVDF phủ hạt GO và CS

Hình 1 là ảnh SEM của bề mặt màng sợi PVDF, bề mặt màng sợi PVDF phủ hạt GO, bề mặt màng sợi PVDF phủ hạt GO và CS, mặt cắt ngang màng sợi PVDF phủ hạt GO và CS. Sợi PVDF có bề mặt không nhẵn bởi chứa các mao quản nhỏ phân bố đồng đều (hình 1a). Các đám hạt GO bám dính tốt trên bề mặt sợi PVDF. Kích thước của các hạt GO này vào khoảng vài chục nano mét. Bề mặt màng PVDF đã phủ hạt GO được phủ kín bởi lớp màng CS (hình 1c). Có thể quan sát thấy sự bám dính chặt chẽ giữa lớp màng CS và lớp màng sợi PVDF phủ GO do CS bám dính tốt trên bề mặt sợi và đi vào một phần mao quản của lớp màng sợi (hình 1d). Tuy nhiên, vẫn tồn tại các lỗ mao quản trống trong mặt cắt ngang của màng sợi PVDF phủ hạt GO và CS, giúp màng đảm bảo được lưu lượng nước chứa ion kim loại nặng đi qua màng. Chiều dày lớp màng PVDF phủ hạt GO và CS khoảng 70µm.



Hình 2. Phổ FTIR của (a) CS, (b) màng PVDF phủ hạt GO và CS và (c) màng sợi PVDF



Hình 3. Phổ Raman của (a) màng PVDF phủ hạt GO và (b) màng PVDF phủ hạt GO và CS

Trên phổ FTIR (hình 2) của màng PVDF phủ hạt GO và CS xuất hiện các pic ở bước sóng 3360 và 3293 cm^{-1} đặc trưng cho các liên kết của nhóm -OH và -NH của phân tử CS. Các pic đặc trưng cho liên kết -C=O và -NH của amide bậc 1 xuất hiện ở bước sóng 1645 và 1584 cm^{-1} . Ngoài ra, các pic đặc trưng cho liên kết -CH₂ (1419 cm^{-1}), -CH₃ (1376 cm^{-1}), -C-O- (1062 và 1028 cm^{-1}) cũng được tìm thấy trên phổ FTIR của màng PVDF phủ hạt GO và CS. Tuy nhiên, có thể tìm thấy sự chuyển dịch bước sóng của đỉnh pic đặc trưng cho dao động của nhóm -OH và -NH của màng PVDF phủ hạt GO và CS (3360 và 3293 cm^{-1}) so với CS (3450 cm^{-1}). Các tín hiệu đặc trưng cho dao động của các liên kết trong phân tử PVDF không được tìm thấy trên phổ FTIR của màng PVDF phủ hạt GO và CS, chứng tỏ sự bao phủ hoàn toàn của CS trên bề mặt màng PVDF.

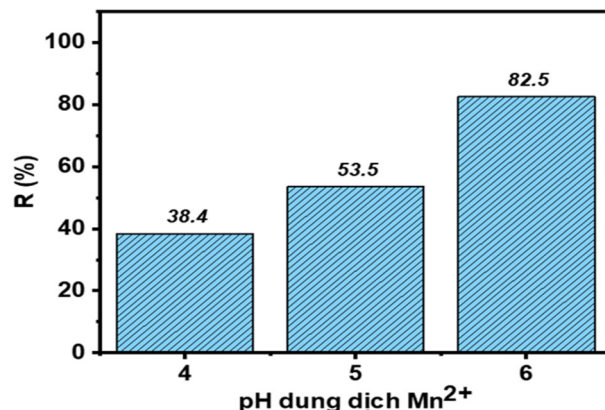
Phổ Raman của màng sợi PVDF, màng PVDF phủ GO và màng PVDF phủ GO và CS được thể hiện trên hình 3. Trên phổ Raman của màng PVDF phủ GO (hình 3a) xuất hiện 2 đỉnh tại 1298 cm^{-1} và 1602 cm^{-1} lần lượt đặc trưng cho dải D và G trong cấu trúc của GO. Dải G đặc trưng cho các dao động của các nguyên tử cacbon liên kết sp² trong lớp GO, trong khi dải D đặc trưng cho sự dao động của các nguyên tử cacbon ngoài mặt phẳng tạo ra bởi các khuyết tật và biến dạng trong quá trình oxy hóa. Trên phổ Raman của màng PVDF phủ GO và CS cũng xuất hiện dải D và G với cường độ tín hiệu yếu hơn. Như vậy, bằng phương pháp Raman, vẫn có thể phát hiện sự có mặt của GO trong màng mặc dù màng CS bao phủ hoàn toàn bề mặt màng PVDF phủ GO.

3.2. Đánh giá khả năng hấp phụ Mn²⁺ của màng sợi PVDF phủ GO và CS

3.2.1. Khảo sát ảnh hưởng của pH dung dịch Mn²⁺

Trong thí nghiệm này, pH của dung dịch Mn²⁺ được điều chỉnh bằng dung dịch H₂SO₄ 1M để có nồng độ là 2,85mg/L với độ pH là 4, 5 và 6. Giá trị pH của dung dịch Mn²⁺ phải nhỏ hơn 7 để ion Mn²⁺ không bị kết tủa. Giá trị này cũng không được thấp quá vì pH thấp quá sẽ ảnh hưởng đến tính ổn định của màng CS. Các màng PVDF phủ hạt GO và CS 1 wt% được

sử dụng để lọc 100ml dung dịch Mn²⁺ ở từng pH với cùng một thời gian lọc. Ảnh hưởng của pH đến hiệu suất lọc Mn²⁺ của màng PVDF phủ GO và CS được thể hiện trong hình 4.

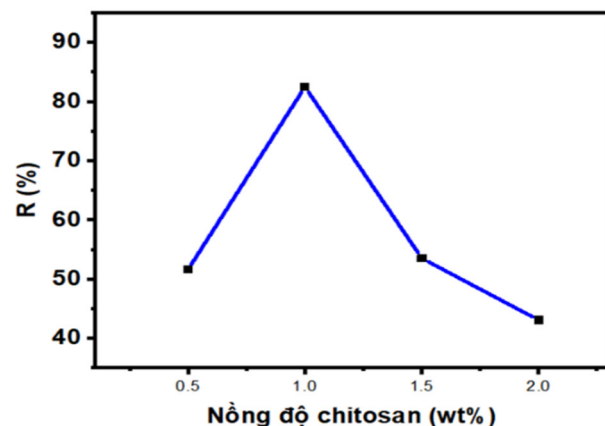


Hình 4. Ảnh hưởng của pH đến hiệu suất lọc của màng PVDF phủ GO và CS

Kết quả cho thấy, hiệu suất lọc tăng theo chiều tăng của giá trị pH lần lượt pH ở 4, 5, 6 là 38,4%, 53,5% và 82,5%. Điều này có thể giải thích như sau: ở pH thấp, nồng độ H⁺ trong dung dịch cao, nhóm -NH₂ của CS dễ dàng bị proton hóa tạo nhóm -NH₃⁺. Nhóm -NH₃⁺ mang điện tích dương tạo lực đẩy tĩnh điện đối với các ion Mn²⁺, do đó làm giảm các tâm hấp phụ của màng đối với Mn²⁺. Vì vậy, ở các khảo sát tiếp theo, dung dịch Mn²⁺ có pH 6 được sử dụng.

3.2.2. Khảo sát ảnh hưởng của nồng độ chitosan

Khảo sát hiệu suất lọc của màng PVDF phủ GO và CS theo các nồng độ dung dịch CS 0,5; 1; 1,5 và 2,0 wt%. Do dung dịch CS có nồng độ khác nhau, độ nhớt của chúng khác nhau, kết quả là sẽ ảnh hưởng đến lượng CS nằm trong mao quản màng sợi PVDF cũng như chiều dày lớp màng CS trên bề mặt, từ đó ảnh hưởng đến hiệu suất lọc của màng. Các thông số khác được giữ không đổi trong quá trình khảo sát ảnh hưởng của nồng độ dung dịch CS đến hiệu suất lọc của màng PVDF phủ GO và CS bao gồm: nồng độ dung dịch Mn²⁺ 3ppm, pH = 6, thời gian lọc 5 giờ.

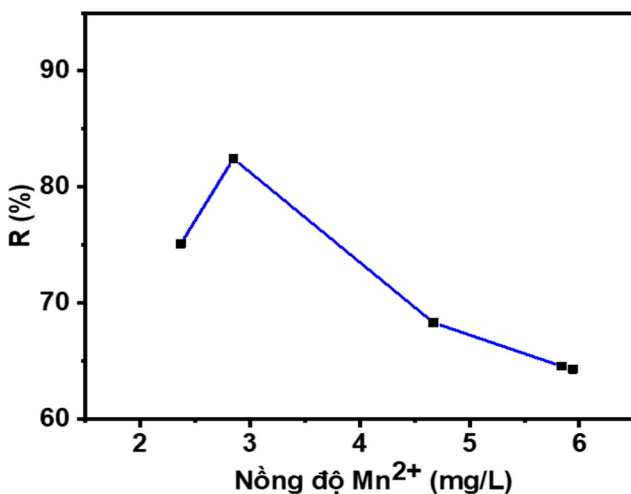


Hình 5. Ảnh hưởng của nồng độ dung dịch CS đến hiệu suất lọc của màng PVDF phủ GO và CS

Hình 5 biểu diễn ảnh hưởng của nồng độ dung dịch CS đến hiệu suất lọc của màng PVDF phủ GO và CS. Ở nồng độ

dung dịch CS thấp 0,5 wt%, hiệu suất lọc của màng PVDF phủ GO và CS thấp, đạt 51,6%. Khi tăng dần nồng độ CS từ 0,5 đến 1,0 wt%, hiệu suất lọc tăng đáng kể, đạt 82,5% và giảm dần ở nồng độ CS tiếp theo. Kết quả này có thể được giải thích như sau: khi nồng độ CS thấp, độ nhớt của dung dịch thấp, do đó dung dịch CS dễ dàng đi qua lớp màng PVDF và chỉ một lượng nhỏ CS được giữ lại trong mao quản của lớp màng PVDF. Khi tăng nồng độ CS lên 1,0 wt%, lượng CS được giữ lại trong mao quản màng PVDF nhiều hơn, tạo nhiều tâm hấp phụ Mn^{2+} trong màng hơn mà vẫn đảm bảo độ xốp thích hợp để dung dịch Mn^{2+} tiếp xúc với tâm hấp phụ một cách hiệu quả nhất. Nếu tăng nồng độ CS lên trên 1,0 wt%, lượng CS bị giữ lại trong mao quản của màng PVDF nhiều hơn, bít các lỗ mao quản lại, làm giảm độ xốp của màng đồng thời làm giảm khả năng tiếp xúc của dung dịch Mn^{2+} với tâm hấp phụ trong màng. Kết quả là ở nồng độ dung dịch CS 1,0 wt%, hiệu suất lọc của màng là cao nhất.

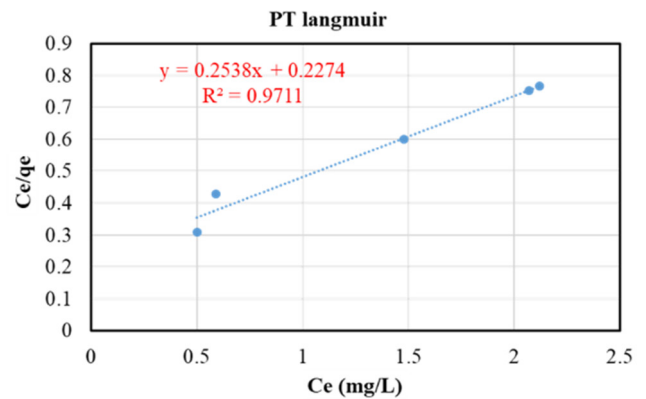
3.2.3. Khảo sát ảnh hưởng của nồng độ dung dịch Mn^{2+}



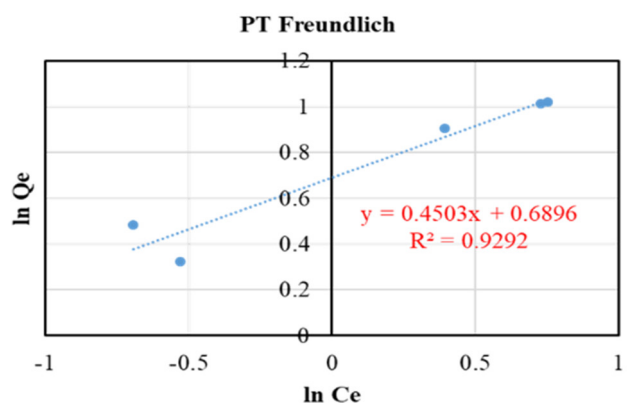
Hình 6. Ảnh hưởng của nồng độ Mn^{2+} đến hiệu suất lọc của màng PVDF phủ GO và CS

Khả năng loại bỏ Mn^{2+} của màng lọc PVDF phủ GO và CS 1,0 wt% theo nồng độ Mn^{2+} được thể hiện trên hình 6. Hiệu suất loại bỏ Mn^{2+} (R) của màng thay đổi theo nồng độ dung dịch Mn^{2+} ban đầu. Khi nồng độ dung dịch Mn^{2+} ban đầu là 2,37 mg/L thì R đạt 75,1%. Hiệu suất đạt cực đại 82,5% khi nồng độ dung dịch Mn^{2+} là 2,85mg/L và sẽ giảm dần khi theo chiều tăng nồng độ dung dịch Mn^{2+} . Tại nồng độ Mn^{2+} lớn nhất 5,94mg/L thì hiệu suất loại bỏ còn 58,3%. Khi nồng độ dung dịch Mn^{2+} tăng, mật độ ion trong dung dịch tăng làm tăng khả năng tiếp xúc của ion Mn^{2+} với các tâm hấp phụ trên bề mặt màng, từ đó tăng hiệu suất lọc. Tuy nhiên, khi màng đã đạt đến dung lượng hấp phụ cực đại thì khi tăng nồng độ dung dịch Mn^{2+} cũng không làm tăng lượng chất hấp phụ trên màng. Vì vậy mà hiệu suất lọc của màng đối với các dung dịch có nồng độ Mn^{2+} lớn bị giảm.

Phương trình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir và Freudlich của màng PVDF phủ GO và CS đối với dung dịch Mn^{2+} được thể hiện trên hình 7 và 8. Các thông số được tính toán từ phương trình đẳng nhiệt được đưa ra trong bảng 1.



Hình 7. Phương trình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir của màng PVDF phủ GO và CS đối với dung dịch Mn^{2+}



Hình 8. Phương trình đẳng nhiệt hấp phụ Freudlich của màng PVDF phủ GO và CS đối với dung dịch Mn^{2+}

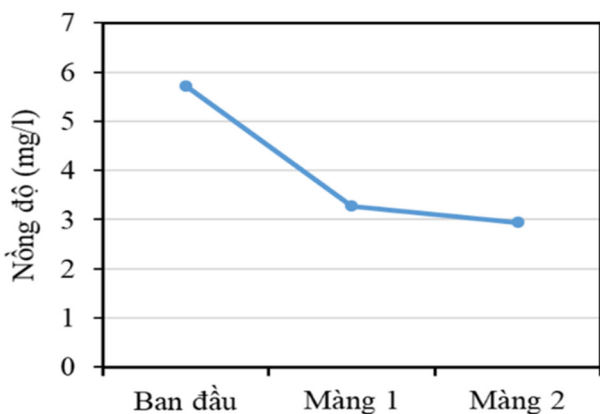
Bảng 1. Các thông số được tính toán từ phương trình đẳng nhiệt Langmuir và Freundlich

Mô hình Langmuir			Mô hình Freundlich		
q_{max}	K_L	R^2	K_f	n	R^2
(mg/g)	(L/mg)		(mg/g)(mg/l) ⁿ		
3,94	1,12	0,9711	4,89	2,22	0,9292

Kết quả bảng 1 thu được cho thấy, sự hấp phụ của Mn^{2+} trên màng PVDF phủ GO và CS phù hợp với mô hình Langmuir hơn so với mô hình Freudlich. Điều này có nghĩa là sự hấp phụ của Mn^{2+} trên màng PVDF phủ GO và CS là sự hấp phụ đơn lớp và đồng nhất.

3.2.4. Khả năng lọc hấp phụ của màng PVDF phủ GO và CS trên mẫu nước thực chứa Mn^{2+}

Mẫu nước thực nhiễm Mn^{2+} được lấy ở giếng khoan tại số 19 thôn 1 xã Quảng Bi, Chương Mỹ, Hà Nội theo TCVN 6663-11:2022 (ISO 5667=11:2009) có nồng độ Mn^{2+} là 5,72mg/L. Mẫu nước này được lọc qua màng PVDF phủ GO và CS ở các điều kiện sau: nồng độ CS 1 wt%, pH = 6, thời gian lọc 5 giờ. Dịch lọc thu được ở lần lọc thứ nhất tiếp tục được lọc qua màng PVDF phủ GO và CS thứ 2 ở cùng điều kiện. Sau mỗi lần lọc, dịch lọc được phân tích xác định nồng độ Mn^{2+} còn lại trong dịch lọc. Kết quả về nồng độ Mn^{2+} trong dung dịch sau mỗi lần lọc được thể hiện trên hình 9.



Hình 9. Khả năng hấp phụ của màng PVDF phủ GO và CS đối với mẫu thực nhiễm Mn²⁺

Kết quả cho thấy, ở lần lọc qua màng thứ 1, nồng độ Mn²⁺ trong mẫu nước thực giảm từ 5,72mg/L xuống 3,28mg/L. Ở lần lọc thứ 2, nồng độ Mn²⁺ tiếp tục giảm xuống còn 2,95mg/L. Như vậy, sau hai lần lọc qua màng PVDF phủ GO và CS, nồng độ Mn²⁺ trong mẫu nước thực từ nồng độ 5,72mg/l đã giảm xuống đến nồng độ 2,95mg/l. Hiệu suất lọc đối với mẫu nước thực chứa Mn²⁺ giảm hơn so với dung dịch Mn²⁺ trong các khảo sát trong phòng thí nghiệm. Điều này có thể là do trong mẫu nước thực còn chứa nhiều loại ion kim loại khác, khi đó xảy ra sự hấp phụ cạnh tranh giữa các ion kim loại trên các tâm hấp phụ hoạt động của màng lọc, làm giảm khả năng hấp phụ đối với Mn²⁺. Như vậy, mẫu nước thực chứa Mn²⁺ có thể phải cho lọc qua nhiều màng lọc PVDF phủ GO và CS để giảm nồng độ Mn²⁺ đến ngưỡng cho phép theo tiêu chuẩn QCVN 01-1:2018/BYT ban hành ngày 14/12/2018 về hàm lượng Mn²⁺ trong nước sinh hoạt.

4. KẾT LUẬN

Trong nghiên cứu này, màng lọc trên cơ sở màng sợi PVDF phủ GO và CS đã được chế tạo thành công. Kết quả SEM và FTIR cho thấy màng sợi PVDF phủ GO và CS có cấu trúc đồng đều, lớp CS phủ kín bề mặt màng PVDF/GO và có sự bám dính của CS trên sợi PVDF nằm bên trong màng. Khả năng loại bỏ Mn²⁺ của màng sợi PVDF phủ GO và CS thay đổi theo nồng độ Mn²⁺ ban đầu và đạt 82,5% khi nồng độ Mn²⁺ là 2,85 mg/L ở pH 6, nồng độ CS 1 wt% và thời gian lọc 5 giờ. Điều này chứng tỏ, màng sợi PVDF phủ GO và CS có tiềm năng ứng dụng làm màng lọc loại bỏ ion kim loại nặng trong nước.

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Quỹ phát triển khoa học và công nghệ Quốc gia (Nafosted), mã số 104.2-2019.30.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1]. Ullah I., et al., "Biosorption of chromium onto native and immobilized sugarcane bagasse waste biomass," *Ecological engineering*, 60: 99-107, 2013.

[2]. Gherasim C. V., and P. Mikulášek, "Influence of operating variables on the removal of heavy metal ions from aqueous solutions by nanofiltration," *Desalination*, 343: p. 67-74, 2014.

[3]. Cabral Pinto M. M. S., et al., "The cancer and non-cancer risk of Santiago Island (Cape Verde) population due to potential toxic elements exposure from soils," *Geosciences*, 7(3): p. 78, 2017.

[4]. Sankhla M. S., et al., "Heavy metals contamination in water and their hazardous effect on human health - a review," *Int. J. Curr. Microbiol. App. Sci*, 5(10): p. 759-766, 2016.

[5]. Bilal M., et al., "Waste biomass adsorbents for copper removal from industrial wastewater - a review," *Journal of hazardous materials*, 263: p. 322-333, 2013.

[6]. Miah M. R., et al., "The effects of manganese overexposure on brain health," *Neurochemistry international*, 135: p. 104688, 2020.

[7]. Levy B. S., and W. J. Nassetta, "Neurologic effects of manganese in humans: a review," *International Journal of Occupational and Environmental Health*, 9(2): p. 153-163, 2003.

[8]. Crini G., and E. Lichtfouse, "Advantages and disadvantages of techniques used for wastewater treatment," *Environmental Chemistry Letters*, 17: p. 145-155, 2019.

[9]. Punia P., et al., "Recent Advances in Detection and Removal of Heavy Metals from Contaminated Water," *ChemBioEng Reviews*, 2022.

[10]. Duan J., et al., "High strength chitosan hydrogels with biocompatibility via new avenue based on constructing nanofibrous architecture," *Macromolecules*, 48(8): p. 2706-2714, 2015.

[11]. Rabea E.I., et al., "Chitosan as antimicrobial agent: applications and mode of action," *Biomacromolecules*, 4(6): p. 1457-1465, 2003.

[12]. Najafabadi H.H., et al., "Removal of Cu²⁺, Pb²⁺ and Cr⁶⁺ from aqueous solutions using a chitosan/graphene oxide composite nanofibrous adsorbent," *Rsc Advances*, 5(21): p. 16532-16539, 2015.

[13]. Kang G. D., and Y. M. Cao, "Application and modification of poly (vinylidene fluoride)(PVDF) membranes - a review". *Journal of Membrane Science*, 463: p. 145-165, 2014.

[14]. Jang W., et al., "PVDF/graphene oxide hybrid membranes via electrospinning for water treatment applications," *Rsc Advances*, 5(58): p. 46711-46717, 2015.

[15]. Huan P. D., *Research on the production of polyvinylidene fluoride (PVDF)/graphene oxide (GO) nanofiber membranes, applied as arsenic adsorbent materials*. Hanoi University of Industry, 2018.

AUTHORS INFORMATION

Nguyen Van Manh¹, Nguyen Manh Khai¹, Le Thi Le², Nguyen Thi Thu Thuy²

¹Faculty of Chemical Technology, Hanoi University of Industry, Vietnam

²Phenikaa University Nano Institute, Vietnam