TỔNG HỢP VÀ ĐẶC TRƯNG MÀNG CA/PDA ỨNG DỤNG XỬ LÝ CHÌ (II) TRONG MÔI TRƯỜNG NƯỚC

Đến tòa soạn 16-7-2018

Đặng Thị Tố Nữ, Cao Văn Hoàng, Đặng Thị Phương Dung, Trần Văn Hiên, Nguyễn Phi Hùng Khoa Hóa, Trường Đại học Quy Nhơn

SUMMARY

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF CA/PDA MEMBRANE FOR Pb²⁺ REMOVAL FROM AQUEOUS SOLUTION

Cellulose acetate membrane was successfully synthesized by phase inversion method using cellulose acetate (CA) prepared from sugarcane bagasse. The CA/polydopamine (PDA) membrane was also prepared by coating PDA nanoparticles on the walls of internal pores and on the surface of CA membrane. The membrane parameters were evaluated through water flux and contact angle. The obtained membranes have been characterized by FT-IR/ATR, SEM, DTA-TGA. The experimental isotherm data were analyzed using Freundlich and Langmuir isotherm models. The obtained results show that modifying CA membrane by decorating PDA nanoparticles exhibited favorable permeability and high adsorption capacity for Pb^{2+} in aqueous solution. Particularly, CA/PDA membrane performed maintainable pure water flux (137.6 L/m²h). The adsorption capacity for Pb^{2+} on CA/PDA membrane was 85.47 mg/g. Hence, coating PDA nanoparticles on the CA membrane is an effective approach to improve the membrane performance for heavy metals removal.

Keywords: Cellulose acetate, dopamine, CuSO₄/H₂O₂, polydopamine, adsorption membrane.

1. MỞ ĐẦU

Gần đây, màng hấp phụ với sự kết hợp những ưu điểm của kỹ thuật tao màng và quá trình hấp phụ đã thu hút nhiều nhà nghiên cứu [1-3]. Chúng được chế tạo theo hai hướng khác nhau là hòa trộn vật lý hoặc biến đổi bề mặt. Với phương pháp hòa trộn vật lý, có thể đưa thêm vật liệu lên màng là hạt nano Zr [1], hạt nano Fe₃O₄ [4,5], hat chitosan [6], graphene oxide-TiO₂ [7],... và hoạt động như chất hấp phụ kim loại nặng. Nhưng để tăng khả năng hấp phụ, cần đưa vào màng một lượng lớn chất hấp phụ, việc này dễ làm thay đổi tính chất nhiệt động học của dung dịch tạo màng và ảnh hưởng đến hiệu suất loc của màng [8,9]. Biến đổi bề mặt màng bằng cách đưa thêm những phân tử lớn nhằm cải thiện tính chất hấp phụ, cũng nhận

khá nhiều sự quan tâm của các nhà khoa học [10,11]. Lớp phủ polydopamine (PDA) đóng vai trò như một chất biến đổi bề mặt được sử dung có hiệu quả cho việc loại bỏ kim loại nặng, bởi khả năng bám dính tốt và chứa nhiều nhóm chức. Sự lắng đọng PDA do sự oxi hóa từ không khí xảy ra châm và ít đồng đều. Jing Wang và công sự đã giới thiệu phương pháp lắng đọng nhanh PDA khi sử dụng CuSO₄/H₂O₂ như chất kích hoạt [11]. Cellulose acetate (CA) là một trong những polymer đầu tiên sử dụng để tao màng tách nước cơ bản [13,14]. Màng có độ bền tốt, tính ưa nước cao, khả năng loại bỏ muối và kháng nghẽn tốt, thông lượng nước cao, do đó chúng được ứng dụng rất rộng rãi.

Bài báo này trình bày kết quả về chế tạo màng

CA/PDA định hướng ứng dụng hấp phụ kim loại nặng trong nước. CA được tổng hợp từ bã mía, nguồn sinh khối dồi dào trong tự nhiên, thân thiện môi trường. PDA được lắng đọng lên bề mặt và thành các lỗ xốp của CA bằng cách sử dụng CuSO₄/H₂O₂ cùng với dung dịch dopamine.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Vật liệu

Cellulose acetate (CA) được tổng hợp từ bã mía [15]; dopamine và tris-HCl (sigma); dimethyl sulfoxide (DMSO) và chì (II) nitrate (Merck); axeton, hydropeoxit (H₂O₂) (Xilong).

2.2. Chế tạo màng

Hòa tan 2 g CA vào 9 mL hệ dung môi DMSO/axeton tỉ lệ 3:1 theo thể tích và khuấy liên tục trong 24 h, gia nhiệt ở 50 °C. Để yên 6 h để hết bọt khí, sau đó dung dịch gel được cho lên tấm kính phẳng, dùng thanh cán có rãnh khuôn màng 250 μm cán ngang qua hỗn hợp với tốc độ 1 mm/s. Sau 10 giây trong không khí, chuyển tấm kính này vào bể nước đề ion ở 25 °C để kết tụ màng. Màng trước khi dùng được bảo quản trong nước đề ion.

Để lắng đọng PDA, 50 mL dung dịch dopamine (2 g/L) trong đệm tris-HCl (pH = 8,5) có chứa CuSO₄ 5 mM được cho thêm 0,1 mL H₂O₂ 30% vào để quá trình tự trùng hợp dopamine xảy ra nhanh hơn. Chuyển dung dịch ngay vào mô-đun giữ màng CA, để yên 60 phút, sau đó lấy màng ra và rửa nhiều lần bằng nước cất để loại bỏ hoàn toàn phần PDA còn thừa trên bề mặt. Màng CA/PDA được bảo quản trong nước đề ion.

2.3. Đặc trưng của màng

Hình thái màng được quan sát qua kính hiển vi điện tử quét SEM. Tính chất chuyển pha nhiệt của màng được nghiên cứu qua phương pháp phân tích nhiệt DTA –TGA, quét ở nhiệt độ phòng 30 °C đến 700 °C, tốc độ gia nhiệt 10 °C/phút trong dòng khí N₂ tinh khiết với tốc độ dòng 100 mL/phút. Phổ hồng ngoại IR phân tích cấu trúc của màng CA/PDA với những đình peak đặc trưng trong vùng 400 đến 4000 cm⁻¹.

2.4. Góc tiếp xúc nước

Để nghiên cứu tính chất làm ướt bề mặt của màng, các phép đo góc tiếp xúc với nước được nghiên cứu ở nhiệt độ phòng bằng máy đo góc

tiếp xúc (OCA20, Đức). Tất cả các màng được sấy khô ở nhiệt độ phòng trước khi đo góc tiếp xúc của chúng. Một giọt nước $(2,0 \ \mu L)$ được nhỏ trên bề mặt màng bằng micropipette để xác định góc tiếp xúc.

2.5. Tốc độ dòng chảy qua màng

Tốc độ dòng chảy qua màng được xác định bằng hệ lọc với diện tích màng hiệu dụng là 10,75 cm². Màng đưa vào bộ lọc, được nén trước với áp suất 0,5 bar để có dòng chảy ổn định và sau đó giảm áp suất xuống 0,35 bar, sau 60 phút bắt đầu xác định tốc độ dòng chảy. Công thức tính tốc độ dòng chảy J (L/(m²h) như sau:

$$\mathbf{J} = \frac{\mathbf{v}}{\mathbf{A} \times \Delta \mathbf{t}} \tag{1}$$

Trong đó: V (L) là thể tích nước thấm qua màng, A là diện tích hiệu dụng của màng dùng trong bộ lọc, Δt là thời gian V (L) nước thấm hết qua màng.

Thí nghiệm lọc tách Pb^{2+} được thực hiện với nồng độ đầu vào là 50 ppm. Hiệu suất H (%) tách loại Pb^{2+} trong quá trình lọc màng tính theo công thức:

$$H(\%) = \frac{c_f - c_p}{c_f} * 100\%$$
(2)

Trong đó:

C_f (ppm) là nồng độ ban đầu;

 C_p (ppm) là nồng độ sau khi thấm qua màng của $Pb^{2+}.$

2.6. Khảo sát khả năng hấp phụ kim loại Pb²⁺ của màng

2.6.1. Khảo sát thời gian cân bằng hấp phụ

Cho màng CA/PDA vào cốc 100 mL chứa 50 mL Pb^{2+} 96,416 ppm, pH = 5,4 và đặt trên máy lắc RotoMix Type 48200 với tốc độ quay 100 rpm, trong thời gian 24 h.

Nồng độ Pb²⁺ trước và sau khi hấp phụ ở các khoảng thời gian khác nhau được đo bằng máy đo điện hóa theo phương pháp Vôn –Ampe hòa tan.

2.6.2. Khảo sát đẳng nhiệt hấp phụ

Thí nghiệm hấp phụ như ở mục 2.6.1 với nồng độ Pb^{2+} thay đổi (50-600 ppm).

Đẳng nhiệt hấp phụ chì của màng CA/PDA được khảo sát theo mô hình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir và Freundlich. Phương trình Langmuir và Freundlich tuyến tính được biểu diễn như sau:

$$\frac{c_{\varepsilon}}{q_{\varepsilon}} = \frac{c_{\varepsilon}}{q_{m}} + \frac{1}{q_{m}K_{L}}$$
(3)

$$\log q_{e} = \log K_{F} + \frac{1}{n} \log C_{e} \tag{4}$$

Trong đó: K_L: hằng số (cân bằng) hấp phụ Langmuir; q_e: dung lượng hấp phụ tại thời điểm cân bằng ($q_{g} = \frac{(c_0 - c_g)}{m}$.V); q_m: dung lượng hấp phụ tối đa của chất hấp phụ; C_o và C_e: nồng độ dung dịch ban đầu và sau hấp phụ tại thời điểm cân bằng (mg/L); V (L): thể tích dung dịch hấp phụ; K_F: hằng số Freundlich. 2.6.3. Khảo sát động học hấp phụ Động học hấp phụ bậc 1 và bậc 2 được đưa ra tương ứng theo hai phương trình sau:

$$ln(q_{\varepsilon} - q_{t}) = ln(q_{\varepsilon} - k_{t}t)$$
(5)

$$\frac{c}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_t^2} + \frac{c}{q_t} \tag{6}$$

Với q_t là dung lượng hấp phụ tại thời điểm t,

 \boldsymbol{q}_{s} là dung lượng hấp phụ tại thời điểm cân bằng.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN 3.1. Đặc trưng của màng





Hình 1. Ảnh SEM bề mặt và cross-section của màng CA (a,c), màng CA/PDA (b, d, e)



Hình 2. Phổ FT-IR/ATR của màng CA và CA/PDA



Hình 3. Đường TGA và dTG của màng CA và màng CA/PDA

3.1.1. SEM

Từ ảnh SEM trên hình 1, nhận thấy bề mặt màng và các thành lỗ xốp bên trong của màng CA rất nhẵn, khác biệt rõ rệt với màng CA/PDA. Lớp PDA lắng đọng trên bề mặt của màng cũng như các hạt nano PDA trên thành các lỗ xốp của màng CA/PDA thể hiện rõ trên hình 1b và 1e.

3.1.2. Phổ IR

Để xác nhận sự tồn tại của PDA trên màng CA, phân tích phổ FT-IR đã được nghiên cứu. Hình 2 trình bày các kết quả của phổ FT-IR/ATR của các màng CA và CA/PDA. Màng

CA/PDA cho thấy phổ FT-IR rất giống so nền CA, ngoại trừ cường độ dao động hóa trị của liên kết O-H và N-H nằm trong dải từ 3300 – 3700 cm⁻¹ và dao động hóa trị của liên kết C-H tại 2960 cm⁻¹ tăng lên đáng kể xác nhận lớp PDA đã được cố định thành công lên bề mặt màng CA.

3.1.3. Phân tích nhiệt DTA-TGA

Kết quả được trình bày trong hình 3. Sự sụt khối đầu tiên xảy ra tại khoảng nhiệt độ giữa 95 và 105 °C là do sự mất nước trong các màng. Giai đoạn sụt khối thứ hai xảy ra từ 300 -390 °C là do sự suy thoái của các nhóm chức acetyl [16], [17]. Giai đoạn sụt khối thứ ba xảy ra từ trên 400-520 °C là sự phân hủy của chuỗi polyme CA và PDA [12]. Trên đường dTG thể hiện rõ sự sụt khối ở giai đoạn thứ ba của màng CA/PDA nhiều hơn của màng CA ban đầu chứng tỏ sự tồn tại của lớp PDA. Các màng chế tạo được đều bền nhiệt dưới 300 °C phù hợp cho quá trình lọc của màng siêu lọc.

3.2. Góc tiếp xúc nước



Hình 4. Ảnh chụp góc tiếp xúc của màng CA (a, b) và CA/PDA (c, d) lúc đầu (a, c) và sau 60 s (b, d)

Tính ưa nước bề mặt cao là một yếu tố quan trọng của màng để tăng cường tính thấm qua và giảm ô nhiễm trong thời gian tách nước [11]. Tính ưa nước bề mặt của màng CA và màng biến tính được đánh giá bằng các phép đo góc tiếp xúc nước phụ thuộc vào thời gian (hình 4 và hình 5). Góc tiếp xúc nước của màng CA/PDA giảm từ 39,8° xuống còn 37,5° và màng CA ban đầu giảm từ 57,8° xuống 52,3° sau 60 giây. Như vậy, màng CA/PDA có tính ưa nước cao hơn màng CA ban đầu bởi vì PDA chứa nhiều nhóm chức ưa nước hơn.



Hình 5. Sự biến thiên góc tiếp xúc nước ghi trong 60 giây của màng CA và CA/PDA

3.2. Tốc độ dòng chảy qua màng và hiệu suất tách loại Pb²⁺ qua lọc màng

Tốc độ dòng chảy qua của màng CA là 210,9 $(L.m^{-2}.h^{-1})$ và màng CA/PDA là 137,6 $(L.m^{-2}.h^{-1})$ đối với nước cất tại áp suất vận hành là 0,35 bar. Kết quả này xác nhận lớp PDA vững chắc và hiệu quả đã bao phủ màng nền CA xốp ban đầu bởi sự lắng đọng nhanh chóng với tác nhân CuSO₄/H₂O₂. Vì vậy, màng CA/PDA đặc khít hơn nên tốc độ dòng chảy qua giảm.

Hiệu suất lọc tách Pb²⁺ của màng CA/PDA đạt được là 99,5% với tốc độ dòng chảy qua là 126,1 (L.m⁻².h⁻¹) tại áp suất vận hành là 0,35 bar. Trong quá trình lọc tách chỉ, tốc độ dòng chảy qua có giảm nhẹ nhưng không đáng kể.

3.3. Kết quả khảo sát hấp phụ của màng 3.3.1. Khảo sát thời gian cân bằng hấp phụ

Từ hình 6 cho thấy dung lượng hấp phụ của màng CA/PDA tăng theo thời gian và từ thời

điểm t = 8 h dung lượng thay đổi không đáng kể. Vì vậy chúng tôi chọn thời gian cân bằng hấp phụ là 8 h.



Hình 6. Đồ thị sự phụ thuộc thời gian và dung lượng hấp phụ Pb^{2+} của màng CA/PDA

3.3.2. Đẳng nhiệt hấp phụ Pb²⁺ của màng CA/PDA

Hai mô hình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir và Freundlich được sử dụng để nghiên cứu đẳng nhiệt hấp phụ Pb²⁺ của vật liệu.

Bảng 1. Các thông số đẳng nhiệt Langmuir và Freundlich

Mô hình	Các thông số của mô hình	
	K _L	0,041
Langmuir	q _m (mg/g)	85,47
	\mathbb{R}^2	0,993
	n	4,114
Freundlich	1/n	0,234
	K _F	21,429
	R ²	0,888

Số liệu thực nghiệm ở bảng 1 chỉ ra rằng sự hấp phụ ion Pb^{2+} trên vật liệu màng CA/PDA tuân theo cả hai mô hình đẳng nhiệt Langmuir và Freundlich với hằng số tương quan cao (tương ứng $R^2 = 0,993$ và $R^2 = 0,888$), So sánh R^2 cho thấy mô hình Langmuir phù hợp hơn. Dung lượng hấp phụ cực đại đạt được là q_m = 85,47mg/g. Giá trị K_F = 21,429 tương đối cao và n = 4,114 lớn hơn 1 cho thấy sự hấp phụ Pb²⁺ là thuận lợi tại điều kiện đang xét.

3.3.3. Động học hấp phụ Pb²⁺ của màng CA/PDA

Từ các số liệu thực nghiệm thu được, hồi quy tuyến tính các giá trị thực nghiệm $ln(q_e - q_t)$

hay t/qt theo thời gian, thu được đồ thị dạng đường thẳng trên hình 7a và 7b.



Hình 7. Động học biểu kiến bậc 1 (a) và bậc 2 (b) của Pb²⁺ của màng CA/PDA

Các thông số động học hấp phụ Pb²⁺ trên màng CA/PDA được trình bày trong bảng 2 Bảng 2. Các thông số động học hấp phụ trên màng CA/PDA

Phương	Hằng số k	q _e	R ²
trình	(g/mg.giây)	(mg/g)	
Bậc 1	0,102	45,98	0,916
Bậc 2	0,012	40,00	0,998

Từ hình 7 và bảng 2 cho thấy sự hấp phụ của Pb^{2+} trên màng CA/PDA phù hợp theo mô hình động học biểu kiến bậc 2 ($R^2 = 0.998$) hơn so với mô hình động học biểu kiến bậc 1 ($R^2 = 0.916$).

4. KẾT LUẬN

Vật liệu màng CA/PDA đã được chế tạo thành công theo phương pháp đơn giản và thân thiện môi trường. Màng ưa nước, có dòng chảy cao J = 137,6 (L.m⁻².h⁻¹), và khả năng loại bỏ kim loại nặng cao ở áp suất vận hành thấp 0,35 bar (H% = 99,5%). Đẳng nhiệt hấp phụ Pb²⁺ của

vật liệu tuân theo cả hai mô hình Langmuir và Freundlich, trong đó mô hình Langmuir phù hợp hơn vì có hằng số tương quan cao hơn. Dung lượng hấp phụ cực đại đối với ion Pb²⁺ là 85,47 mg/g. Đồng thời, động học hấp phụ Pb²⁺ của màng CA/PDA tuân theo mô hình động học biểu kiến bâc 2 ($\mathbb{R}^2 = 0.998$).

Lời cảm ơn: Nghiên cứu này được tài trợ một phần kinh phí bởi dự án Team (mã số ZEIN2016PR431).

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1] J. He, T. Matsuura, and J. P. Chen, "A novel Zr-based nanoparticle-embedded PSF blend hollow fiber membrane for treatment of arsenate contaminated water: Material development, adsorption and filtration studies, and characterization," *Journal of Membrane Science*, vol. 452. pp. 433–445, 2014.

[2] C. S. T. Araújo, V. N. Alves, H. C. Rezende, and N. M. M. Coelho, "Development of a flow system for the determination of low concentrations of silver using Moringa oleifera seeds as biosorbent and flame atomic absorption spectrometry," *Microchemical Journal*, vol. 96, no. 1. pp. 82–85, 2010.

[3] C. Wang, Z. Li, J. Chen, Y. Yin, and H. Wu, "Structurally stable graphene oxide-based nanofiltration membranes with bioadhesive polydopamine coating," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 427, pp. 1092–1098, 2018.

[4] S. Koushkbaghi, P. Jafari, J. Rabiei, M. Irani, and M. Aliabadi, "Fabrication of PET/PAN/GO/Fe₃O₄ nanofibrous membrane for the removal of Pb(II) and Cr(VI) ions," *Chem. Eng. J.*, vol. 301, no. Ii, pp. 42–50, 2016.

[5] N. Ghaemi *et al.*, "Polyethersulfone membrane enhanced with iron oxide nanoparticles for copper removal from water: Application of new functionalized Fe₃O₄ nanoparticles," *Chem. Eng. J.*, vol. 263, pp. 101–112, 2015.

[6] J. Zhu, M. Tian, Y. Zhang, H. Zhang, and J. Liu, "Fabrication of a novel 'loose' nanofiltration membrane by facile blending with Chitosan-Montmorillonite nanosheets for dyes purification," *Chem. Eng. J.*, vol. 265, pp. 184–193, 2015.

[7] J. H. Jhaveri, C. M. Patel, Z.V.P. Murthy "Preparation, characterization and application of GO-TiO₂/PVC mixed matrix membranes for improvement in performance"Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 52, 138–146, 2017.

[8] Y. Yang, H. Zhang, P. Wang, Q. Zheng, and J. Li, "The influence of nano-sized TiO₂ fillers on the morphologies and properties of PSF UF membrane," vol. 288, pp. 231–238, 2007.

[9] X. Li *et al.*, "Self-assembly of TiO₂ nanoparticles around the pores of PES ultrafiltration membrane for mitigating organic fouling," *J. Memb. Sci.*, vol. 467, pp. 226–235, 2014.

[10] J. Li, S. Yuan, J. Wang, J. Zhu, J. Shen, and B. Van der Bruggen, "Mussel-inspired modification of ion exchange membrane for monovalent separation," *J. Memb. Sci.*, vol. 553, pp. 139–150, 2018.

[11] J. Wang *et al.*, "High flux electroneutral loose nanofiltration membranes based on rapid deposition of polydopamine/polyethyleneimine," *J. Mater. Chem. A*, vol. 5, no. 28, pp. 14847–14857, 2017.

[12] X. Fang et al., "Internal pore decoration with polydopamine nanoparticle on polymeric ultrafiltration membrane for enhanced heavy metal removal," Chem. Eng. J., vol. 314, pp. 38-49, 2017. [13] Sabad-e-Gul et al.. "Synthesis, characterization and permeation performance of cellulose acetate/polyethylene glycol-600 membranes loaded with silver particles for ultra low pressure reverse osmosis," J. Taiwan Inst. Chem. Eng., vol. 57, pp. 129-138, 2015.

[14] S. Ebrahim, A. Mosry, E. Kanawy, T. Abdel-Fattah, and S. Kandil, "Reverse osmosis membranes for water desalination based on cellulose acetate extracted from Egyptian rice straw," *Desalination and Water Treatment*, vol. 3994, no. November. pp. 1–11, 2015.

[15] Đặng Thị Tố Nữ, Cao Văn Hoàng Phan Vũ Thuyền, Nguyễn Thị Hiền, Nguyễn Phi Hùng "Tổng họp và đặc trung Cellulose acetate từ bã mía" *Tạp chí xúc tác và hấp phụ*, T6 (N4), 50-55, 2017.

[16] G. Rodrigues Filho *et al.*, "Synthesis and characterization of cellulose acetate produced from recycled newspaper," *Carbohydrate Polymers*, vol. 73, no. 1. pp. 74–82, 2008.

[17] M. P. H. N. Archana M. Das, Abdul A. Ali, "Synthesis and characterization of cellulose acetate from rice husk: Eco-friendly condition.pdf." *Carbohydrate Polymers*, pp. 342–349, 2014.