



(12) **BẢN MÔ TẢ GIẢI PHÁP HỮU ÍCH THUỘC BẰNG ĐỘC QUYỀN
GIẢI PHÁP HỮU ÍCH**

(19) **Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN)
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ**

(11)



2-0004259

(51) **C08J 5/22; C08J 5/00; C08J 5/20**
2022.01

(13) **Y**

(21) 2-2023-00681

(22) 07/11/2023

(45) 25/08/2025 449

(43) 26/02/2024 431

(73) Trường Đại học Phenikaa (VN)

Phó Nguyễn Văn Trác, Phường Yên Nghĩa, Quận Hà Đông, Thành Phố Hà Nội

(72) Nguyễn Thị Thu Thủy (VN); Lê Thị Lệ (VN); Trần Quang Huy (VN); Vũ Ngọc Phan (VN); Nguyễn Thế Hữu (VN); Nguyễn Văn Mạnh (VN); Bùi Trung Hiếu (VN).

(54) **QUY TRÌNH SẢN XUẤT MÀNG COMPOSIT GO-PVDF/CS ỨNG DỤNG LOẠI
BỎ ION KIM LOẠI NẶNG TRONG MÔI TRƯỜNG NƯỚC**

(21) 2-2023-00681

(57) Giải pháp hữu ích đề xuất quy trình sản xuất màng composit GO-PVDF/CS ứng dụng loại bỏ ion kim loại nặng trong môi trường nước, trong đó quy trình này bao gồm các bước: a) tạo vật liệu graphen oxit (GO); b) chuẩn bị dung dịch GO-PVDF; c) tạo màng sợi GO-PVDF bằng phương pháp quay điện; d) chuẩn bị dung dịch CS; e) thu màng composit GO-PVDF/CS. Quy trình này được thực hiện thông qua phương pháp quay điện và phương pháp tạo lớp phủ hỗ trợ bằng lọc hút chân không để tạo ra vật liệu composit GO-PVDF/CS hai lớp giúp cải thiện tính ưa nước, lưu lượng dòng chảy qua màng cao và tăng cường khả năng loại bỏ ion kim loại nặng theo cơ chế lọc hấp phụ. Vật liệu GO-PVDF/CS được tổng hợp từ nguồn nguyên liệu tự nhiên, sẵn có và sản phẩm thu được từ quy trình theo giải pháp hữu ích có cấu trúc đồng nhất, có hiệu quả loại bỏ ion kim loại trong nước cao với quy trình thực hiện đơn giản nên dễ dàng ứng dụng trong thực tế.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Giải pháp hữu ích thuộc lĩnh vực khoa học vật liệu và xử lý môi trường, cụ thể là giải pháp hữu ích đề cập đến quy trình sản xuất màng composit GO-PVDF/CS ứng dụng để hấp phụ ion kim loại nặng trong môi trường nước.

Tình trạng kỹ thuật của giải pháp hữu ích

Việc loại bỏ kim loại nặng khỏi nước thải đóng một vai trò quan trọng bởi vì các chất ô nhiễm này có thể gây ra những vấn đề nghiêm trọng cho sự tồn tại của sinh vật sống ngay cả ở nồng độ thấp. Ví dụ, mangan (Mn) là kim loại phổ biến đóng vai trò quan trọng trong việc trao đổi chất và sinh lý của cơ thể con người và nó có trong nhiều nguồn nước mặt và nước ngầm. Tuy nhiên việc tiếp xúc nhiều lần và lâu dài với Mn có thể gây ra các nguy cơ về sức khỏe cho con người. Các nghiên cứu đã báo cáo rằng trẻ em và người lớn uống nước có hàm lượng Mn cao (240-350 g/L) trong thời gian dài sẽ dẫn đến suy giảm chức năng trí tuệ và khả năng vận động (Sharma et al., “Manganese nanoparticles induce blood-brain barrier disruption, cerebral blood flow reduction, edema formation and brain pathology associated with cognitive and motor dysfunctions”, Progress in Brain Research, 265, 385-406, 2021; AlTowyan et al., “The removal of manganese ions from industrial wastewater using local Saudi and commercial bentonite clays”, Groundwater for Sustainable Development, 19, 100821, 2022). Sử dụng các nguồn nước nhiễm kim loại nặng khác như asen, chì, cadimi, đồng v.v. có thể gây ra ngộ độc mãn tính và cấp tính, dẫn đến chậm phát triển, nhiễm độc thần kinh, tổn thương thận, gan và phổi, ung thư và thậm chí có nguy cơ tử vong trong trường hợp phơi nhiễm với lượng lớn (Rehman et al., “Prevalence of exposure of heavy metals and their impact on health consequences”, Journal of Cellular Biochemistry, 119, 157-184, 2017). Do đó, nghiên cứu để đề xuất quy trình hoặc vật liệu có khả năng loại bỏ hiệu quả kim loại nặng khỏi môi trường nước đã được nhiều nhà khoa học trên thế giới quan tâm. Cho đến nay, đã có các kỹ thuật khác nhau được áp dụng để loại bỏ kim loại nặng bao gồm phương pháp vật lý, phương pháp hóa học và phương pháp sinh học (Nasir et al., “Adsorptive nanocomposite membranes for heavy metal remediation: Recent progresses and challenges”, Chemosphere, 232, 96-112, 2019), trong đó phương

pháp sử dụng màng lọc hấp phụ thể hiện tính chọn lọc cao, độ ổn định, không tạo ra sản phẩm phụ, quy trình vận hành đơn giản và hoạt động được liên tục.

Màng lọc được chế tạo bằng phương pháp quay điện đã thu hút sự chú ý đáng kể trong các ứng dụng lọc vì có độ xốp cao (khoảng 80%), diện tích bề mặt riêng lớn với cấu trúc mao quản liên kết với nhau. Do đó, các màng này có ưu điểm là giúp lưu lượng qua màng cao hơn với áp suất vận hành thấp hơn so với màng lọc thông thường (Shirazi et al., “Electrospun nanofibrous membranes for water treatment”, *Advances in Membrane Technologies*, 57, 467-504, 2020). Tuy nhiên, màng quay điện đơn thuần sẽ không hiệu quả trong việc tách các ion kim loại nặng do kích thước mao quản lớn cỡ micromet nên dễ dàng cho ion kim loại nặng có kích thước nhỏ hơn đi qua (Ge et al., “Biomimetic multilayer nanofibrous membranes with elaborated superwettability for effective purification of emulsified oily wastewater”, *ACS applied materials & interfaces*, 10, 16183-16192, 2018). Vấn đề này có thể được giải quyết bằng cách phủ một lớp màng polime siêu mỏng và có khả năng hấp phụ trên bề mặt màng quay điện để nâng cao hiệu quả tách và duy trì tính thấm của màng (Mokhena et al., “Development of multifunctional nano/ultrafiltration membrane based on a chitosan thin film on alginate electrospun nanofibers”, *Journal of Cleaner Production*, 156, 470-479, 2017).

Polyvinyliden fluorit (PVDF) là một trong những vật liệu màng lọc được sử dụng phổ biến để loại bỏ chất ô nhiễm trong nước do có các đặc tính nổi bật như ổn định nhiệt, kháng hóa chất và bền cơ học (Kang et al., “Application and modification of poly (vinylidene fluoride) (PVDF) membranes—a review”, *Journal of membrane science*, 463, 145-165, 2014). Tuy nhiên, PVDF lại là một polime kỵ nước nên làm giảm lưu lượng dòng chảy qua màng và gây tắc màng. Do đó để sử dụng PVDF làm màng lọc nước thì cần thiết phải biến tính bề mặt của nó. Màng PVDF phủ lớp nano chitosan (CS) (Boributh et al., “Modification of PVDF membrane by chitosan solution for reducing protein fouling”, *Journal of Membrane Science*, 342, 97-104, 2009) hoặc graphene oxit-chitosan (GO-CS) (Mehranbod et al., “Modification and superhydrophilization of electrospun polyvinylidene fluoride membrane using graphene oxide-chitosan nanostructure and performance evaluation in oil/water separation”, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9, 106245, 2021) mang lại đặc tính chống bám cặn tốt hơn và lưu lượng cao hơn so với màng không biến tính. CS và GO được đánh giá là những vật liệu có khả năng hấp phụ kim loại tốt nên việc bổ sung các chất hấp

phụ này vào màng PVDF có thể hình thành đồng thời chức năng hấp phụ và lọc của màng (Qalyoubi et al., “Recent progress and challenges of adsorptive membranes for the removal of pollutants from wastewater. Part II: Environmental applications”, *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*, 3, 100102, 2021).

Một số nghiên cứu gần đây đã báo cáo rằng sự kết hợp của PVDF với các vật liệu vô cơ có thể tạo ra một composit tốt hơn để loại bỏ các chất ô nhiễm trong môi trường nước. Bandara và cộng sự đã báo cáo tổng hợp màng composit PVDF-alpha-zirconium phosphate, kết quả cho thấy có sự cải thiện đáng kể về tính chất chống bám bẩn của màng, đồng thời có khả năng loại bỏ 93,1% Cu^{2+} khỏi dung dịch nước thông qua trao đổi ion và lực hút tĩnh điện mạnh giữa các hạt nano $\alpha\text{-ZrP}$ và ion kim loại nặng (Bandara et al., “Use of response surface methodology to develop and optimize the composition of a chitosan–polyethyleneimine–graphene oxide nanocomposite membrane coating to more effectively remove Cr (VI) and Cu (II) from water”, *ACS applied materials & interfaces*, 11, 17784-17795, 2019). Park và cộng sự (Park et al., “Removal of hexavalent chromium(VI) from wastewater using chitosan-coated iron oxide nanocomposite membranes”, *Toxics*, 10, 98, 2022) đã sử dụng hệ thống lọc chân không để cố định các hạt nano oxit sắt phủ CS trên màng PVDF. Màng tổng hợp đã cho thấy khả năng hấp phụ cao đối với Cr^{4+} cả trong hấp phụ theo mẻ và hệ thống lọc dòng chảy liên tục. Zhang và cộng sự (Zhang et al., “A high-flux and anti-interference dual-functional membrane for effective removal of Pb (II) from natural water”, *Journal of hazardous materials*, 384, 121492, 2020) đã phát triển màng PmGn@PVDF có chức năng kép, trong đó GO được phân tán vào ma trận màng và polydopamine (PDA) được lắng đọng trên bề mặt màng. Do có lớp PDA, màng PmGn@PVDF thể hiện ái lực cao với Pb^{2+} bằng cách tạo phức với các nhóm amino trong khi thành phần GO duy trì dòng chảy cao. Như vậy, việc bổ sung chất hấp phụ vào màng dẫn đến sự phát triển của màng hấp phụ có chức năng kép là hấp phụ và lọc màng (Khulbe et al., “Removal of heavy metals and pollutants by membrane adsorption techniques”, *Applied water science*, 8, 1-30, 2018). Đồng thời, các màng này khi được cấu tạo từ hai lớp hoặc nhiều lớp với sự kết hợp những ưu điểm riêng của từng lớp sẽ nâng cao được hiệu suất hấp phụ và lọc.

Các công nghệ sử dụng màng lọc để xử lý nước sinh hoạt điển hình hiện nay là vi lọc (MF), siêu lọc (UF), lọc màng nano, lọc màng thẩm thấu ngược (RO). Các công nghệ này làm việc dựa trên cơ chế lọc cơ học, loại bỏ những thành phần có kích thước

lớn hơn kích thước lỗ của màng lọc. Màng lọc RO có thể loại bỏ hoàn toàn các phân tử nhỏ nhưng có nhược điểm là tạo ra một lượng lớn nước thải thứ cấp và màng dễ bị tắc khi xử lý nguồn nước cứng, nước lợ. Trong khi đó, màng MF và UF vẫn có thể cho các phân tử nhỏ (ion) đi qua nên không thể xử lý triệt để nước nhiễm ion kim loại nặng.

Bản chất kỹ thuật của giải pháp hữu ích

Giải pháp hữu ích nhằm khắc phục các nhược điểm nêu trên của các màng lọc hiện nay, cụ thể là giải pháp hữu ích đề cập đến quy trình sản xuất màng composit GO-PVDF/CS để loại bỏ ion kim loại nặng trong môi trường nước. Quy trình theo giải pháp hữu ích cho phép tạo ra màng composit GO-PVDF/CS với cấu trúc hai lớp. Lớp thứ nhất là lớp màng sợi nano PVDF chứa GO được chế tạo bằng phương pháp quay điện. Màng GO-PVDF chế tạo được có độ xốp và kích thước mao quản lớn cho phép dòng chảy qua màng cao và tạo nền cấu trúc ổn định cho lớp thứ hai. GO được sử dụng để thiết kế bề mặt màng nhằm cải thiện tính ưa nước của màng, giúp màng bám dính với lớp thứ hai bền chặt hơn. Hơn nữa, nhờ các nhóm chức chứa oxy trong cấu trúc GO, lớp màng GO-PVDF cũng có khả năng hấp phụ ion kim loại nặng. Lớp thứ hai là lớp màng CS mỏng được phủ lên trên bề mặt màng GO-PVDF. Lớp màng CS giúp tăng khả năng thấm nước của màng, đồng thời chứa các nhóm chức hydroxyl và amino đóng vai trò là vị trí liên kết để tăng cường khả năng hấp phụ. Quy trình theo giải pháp hữu ích cho phép sản xuất màng composit GO-PVDF/CS có độ bền cơ học tốt, lưu lượng dòng chảy qua màng cao và tăng cường khả năng loại bỏ ion kim loại nặng theo cơ chế lọc hấp phụ.

Theo đó, giải pháp hữu ích đề xuất quy trình sản xuất màng composit GO-PVDF/CS bằng phương pháp quay điện, trong đó quy trình này bao gồm các bước:

a) tạo vật liệu graphen oxit (GO) bằng cách trộn 1 – 3 g bột graphit với 15 – 45 ml axit H_2SO_4 98%, hỗn hợp trên được đặt trong bể lạnh ở nhiệt độ nằm trong khoảng 0 – 5 °C và khuấy khoảng 30 – 60 phút, sau đó 3 – 9 g KMnO_4 được thêm từ từ vào hỗn hợp đồng thời duy trì nhiệt độ trong khoảng 20 – 25 °C, hỗn hợp tiếp tục được khuấy trong khoảng 30 – 120 phút rồi bổ sung khoảng 100 – 200 ml nước cất, tiếp theo, bổ sung khoảng 3 – 5 ml H_2O_2 30% vào bằng cách nhỏ từng giọt và khuấy đến khi dung dịch chuyển từ màu đen sang màu nâu nhạt, hỗn hợp được lọc và rửa với 70 ml HCl 0,1M và nước cất đến khi pH = 7, thu được GO ướt, sau đó sấy khô ở nhiệt độ 80 °C trong 12 giờ để thu được bột GO;

b) chuẩn bị dung dịch GO-PVDF bằng cách phân tán 0,03 – 0,05 g bột GO trong 8,6 – 9,0 g hỗn hợp dung môi N-N dimethyl formamit và axeton với tỷ lệ khối lượng trong khoảng 1,0 – 1,5 trong bể rung siêu âm 1 giờ, sau đó khoảng 1,0 – 1,4 g polyvinyliden fluorit (PVDF) được thêm vào dung dịch trên và khuấy hỗn hợp đến khi tan hoàn toàn ở nhiệt độ trong khoảng 45 – 55 °C trong 6 giờ;

c) tạo màng sợi GO-PVDF bằng phương pháp quay điện bằng cách cho hỗn hợp được đồng nhất ở bước b) vào trong xi lanh nhựa 5 ml có nối với kim phun bằng thép không gỉ và điều chỉnh tốc độ bơm dung dịch qua đầu kim phun trong khoảng 0,8 – 1,2 ml/giờ, khoảng cách từ đầu kim phun tới trống quay thu sản phẩm được cố định từ 18 – 22 cm, quá trình quay điện được thực hiện trong khoảng 7 – 9 giờ tại điện áp 7 – 10 kV, màng sợi GO-PVDF đã chế tạo được cắt thành hình tròn đường kính 9 cm;

d) chuẩn bị dung dịch chitosan (CS) bằng cách hòa tan hoàn toàn 1,2 – 1,8 g CS trong 50 ml dung dịch axit axetic 2 % khối lượng, sau đó để lắng trong 5 giờ để loại bỏ hoàn toàn bọt khí;

e) tạo màng composite GO-PVDF/CS bằng cách đặt màng GO-PVDF đã chuẩn bị ở bước c) vào phễu lọc bằng sứ có đường kính 9 cm trong hệ thống bơm hút chân không, đổ dung dịch CS đã chuẩn bị ở bước d) vào phễu rồi bật bơm chân không để áp suất đạt đến 18 – 22 kPa rồi tắt, dung dịch CS chảy từ từ qua màng GO-PVDF đến hết và được để khô tự nhiên qua 1 đêm, màng thu được sau đó được xử lý bởi NaOH 0,1M trong ethanol 50% trong khoảng 20 – 40 phút, tiếp tục màng được rửa bằng nước cất đến khi đạt pH = 7, cuối cùng màng được đem đi sấy khô ở nhiệt độ nằm trong khoảng 58 – 62 °C trong 4 giờ thu được màng composite GO-PVDF/CS ổn định.

Giải pháp hữu ích cũng đề cập đến đặc tính và khả năng hấp phụ loại bỏ ion Mn^{2+} của màng composite GO-PVDF/CS thu được từ quy trình theo giải pháp hữu ích, trong đó thành phần CS và GO có thể tương tác với nhau thông qua liên kết cộng hóa trị, liên kết hydro hoặc tương tác tĩnh điện do có nhiều nhóm chức nên CS có thể bám chặt vào bề mặt sợi GO-PVDF. Hơn nữa, quy trình trên giúp CS không chỉ có trên bề mặt của màng composite mà còn có trong các mao quản của lớp sợi GO-PVDF quay điện.

Mô tả vắn tắt hình vẽ

Hình 1 là ảnh hiển vi điện tử quét (SEM) (a) và ảnh hiển vi điện tử truyền qua (TEM) (b) của màng sợi GO-PVDF quay điện, ảnh SEM mặt cắt ngang của màng composite GO-PVDF/CS (c), ảnh SEM của màng composite GO-PVDF/CS trước và sau

khi lọc (d, e), ảnh chụp (f) của màng GO-PVDF/CS tạo ra bằng quy trình theo giải pháp hữu ích.

Hình 2 là phổ raman của màng sợi GO-PVDF quay điện (a), màng composit GO-PVDF/CS trước khi lọc (b), màng sợi PVDF quay điện (c) và màng composit GO-PVDF/CS sau khi lọc (d).

Hình 3 là giản đồ góc tiếp xúc với nước (a), độ dày và độ hấp phụ butanol (b) của màng PVDF, GO-PVDF quay điện và màng composit GO-PVDF/CS tạo ra bằng quy trình theo giải pháp hữu ích.

Hình 4 là giản đồ thể hiện khả năng hấp phụ Mn^{2+} thay đổi theo pH (a) và nồng độ dung dịch Mn^{2+} (b) của màng composit GO-PVDF/CS tạo ra bằng quy trình theo giải pháp hữu ích.

Hình 5 là giản đồ thể hiện khả năng hấp phụ Mn^{2+} sau 3 chu kì tái sinh (a) và khả năng hấp phụ Mn^{2+} của mẫu nước ngầm thực sau 2 lần lọc (b) của màng composit GO-PVDF/CS tạo ra bằng quy trình theo giải pháp hữu ích.

Mô tả chi tiết giải pháp hữu ích

Sau đây, giải pháp hữu ích được mô tả chi tiết với các phương án và các ví dụ thực hiện cụ thể, tuy nhiên, những phương án và các ví dụ này chỉ nhằm mục đích minh họa và làm rõ bản chất của giải pháp hữu ích chứ không nhằm hạn chế phạm vi yêu cầu bảo hộ của giải pháp hữu ích.

Giải pháp hữu ích nhằm sản xuất màng composit GO-PVDF/CS bằng phương pháp quay điện với cấu tạo hai lớp có độ bền cơ học tốt, lưu lượng dòng chảy qua màng cao và tăng cường khả năng loại bỏ ion kim loại nặng theo cơ chế lọc hấp phụ.

Theo đó, giải pháp hữu ích đề xuất quy trình sản xuất màng composit GO-PVDF/CS ứng dụng loại bỏ ion kim loại nặng trong môi trường nước, trong đó quy trình này bao gồm các bước: a) tạo vật liệu graphen oxit (GO); b) chuẩn bị dung dịch GO-PVDF; c) tạo màng sợi GO-PVDF bằng phương pháp quay điện; d) chuẩn bị dung dịch CS; e) thu màng composit GO-PVDF/CS.

Bản chất của phương pháp sản xuất màng composit GO-PVDF/CS theo giải pháp hữu ích là chế tạo màng sợi GO-PVDF bằng phương pháp quay điện sau đó tạo lớp màng CS trên nền màng sợi GO-PVDF bằng phương pháp lọc hút chân không. Việc này cho phép hai lớp màng liên kết được chặt chẽ với nhau, cải thiện được khả năng thẩm uớt cũng như tăng các vị trí tâm hấp phụ cho màng, đồng thời vẫn đảm bảo lưu lượng

dòng qua màng lớn, phù hợp là vật liệu màng lọc làm việc theo cả hai cơ chế là lọc cơ học và hấp phụ.

Trong bước tổng hợp GO từ graphit, 15 – 45 ml H_2SO_4 đặc được thêm vào bình cầu thủy tinh đựng sẵn 1 – 3 g graphit để hình thành hợp chất trung gian axit sulfuric-graphit. Quá trình oxi hóa được thực hiện trong điều kiện khuấy trộn liên tục trong thời gian 30 – 60 phút ở nhiệt độ trong khoảng 0 – 5 °C để thuận lợi cho phản ứng xảy ra. Sau đó, 3 – 9 g KMnO_4 được thêm từ từ vào hỗn hợp đồng thời duy trì nhiệt độ trong khoảng 20 – 25 °C, tiếp tục khuấy trong khoảng 30 – 120 phút rồi bổ sung khoảng 100 – 200 ml nước cất. Tiếp theo, 3 – 5 ml H_2O_2 30% được bổ sung vào hỗn hợp bằng cách nhỏ từng giọt và khuấy đến khi dung dịch chuyển từ màu đen sang màu nâu nhạt, sau đó hỗn hợp được lọc và rửa với 70 ml HCl 0,1M và nước cất đến khi pH = 7, thu được GO ướt. GO ướt được sấy khô ở nhiệt độ 80 °C trong 12 giờ và nghiền bằng cối mã nã để thu được bột GO.

Trong bước tạo màng sợi nano GO-PVDF bằng phương pháp quay điện, lọ thủy tinh chứa 0,03 – 0,05 g bột GO trong 8,6 – 9,0 g hỗn hợp dung môi N-N dimethyl formamit và axeton với tỷ lệ khối lượng trong khoảng 1,0 – 1,5 được đặt trong bể rung siêu âm 1 giờ để GO phân tán đều trong dung dịch. Sau đó 1,0 – 1,4 g PVDF được thêm vào dung dịch trên và hỗn hợp được khuấy đến khi tan hoàn toàn ở nhiệt độ trong khoảng 45 – 55 °C trong 6 giờ, thu được dung dịch GO-PVDF đồng nhất trong suốt. Hỗn hợp sau đó được để nguội và đưa vào trong xi lanh 5 ml có nối với kim phun bằng thép không gỉ. Quá trình quay điện được thực hiện trong khoảng thời gian 7 – 9 giờ tại điện áp 7 – 10 kV với tốc độ bơm dung dịch qua đầu kim phun trong khoảng 0,8 – 1,2 ml/giờ và khoảng cách từ đầu kim phun tới trống quay thu sản phẩm trong khoảng 18 – 22 cm. Màng sợi nano GO-PVDF đã chế tạo được cắt thành hình tròn đường kính 9 cm.

Trong bước tạo màng composit GO-PVDF/CS, dung dịch chitosan (CS) được chuẩn bị bằng cách hòa tan hoàn toàn 1,2 – 1,8 g CS trong 50 ml axit axetic 2 % khối lượng, sau đó để lắng trong 5 giờ để loại bỏ hoàn toàn bọt khí. Màng GO-PVDF hình tròn đường kính 9 cm được đặt vào phễu sứ (đường kính 9 cm) trong hệ thống bơm hút chân không, sau đó đổ dung dịch CS đã chuẩn bị vào phễu rồi bật bơm chân không để áp suất đạt đến 18 – 22 kPa thì tắt. Khi đó, dung dịch CS sẽ chảy từ từ qua màng GO-PVDF đến hết và được để khô tự nhiên qua 1 đêm. Màng composit thu được sau đó được xử lý bởi NaOH 0,1M trong ethanol 50 % trong khoảng 20 – 40 phút và tiếp tục

được rửa bằng nước cất đến khi đạt pH = 7. Cuối cùng màng này được đem đi sấy khô ở nhiệt độ nằm trong khoảng 58 – 62 °C trong 4 giờ thu được màng composit GO-PVDF/CS ổn định.

Ví dụ thực hiện giải pháp hữu ích

Ví dụ 1. Sản xuất màng composit GO-PVDF/CS

1 g bột graphit được trộn với 15 ml H₂SO₄ 98% trong bình cầu đặt trong bể lạnh. Hỗn hợp được khuấy 30 phút trong bể lạnh ở 2 °C. Tiếp theo, 3,15 g KMnO₄ được thêm từ từ vào hệ huyền phù đồng thời duy trì nhiệt độ luôn ổn định ở 23 °C. Sau đó hỗn hợp tiếp tục được khuấy trong 1 giờ và 110 ml nước cất được thêm vào từ từ. Sau thời gian trên, 3,5 ml H₂O₂ 30% được thêm vào bằng cách nhỏ từng giọt và khuấy đến khi hỗn hợp chuyển từ màu đen sang màu nâu nhạt. Cuối cùng, hỗn hợp được lọc và rửa với 70 ml HCl 0,1M và nước cất đến pH = 7. Graphen oxit (GO) được sấy khô ở 80°C trong 12 giờ và được nghiền bằng cối mã não để thu được bột GO.

Cân 0,04 g bột GO vào lọ thủy tinh có chứa 8,8 g hỗn hợp dung môi N-N dimethyl formamit và axeton với tỷ lệ khối lượng 60/40 rồi đặt trong bể rung siêu âm 1 giờ. Tiếp tục thêm 1,2 g polyvinyliden fluorit (PVDF) vào dung dịch trên và khuấy hỗn hợp đến khi tan hoàn toàn ở nhiệt độ 50 °C trong 6 giờ. Hỗn hợp GO-PVDF sau khi để nguội đến nhiệt độ phòng được đưa vào trong xi lanh 5 ml có nối với kim phun bằng thép không gỉ để thực hiện quá trình quay điện tạo màng sợi nano GO-PVDF. Quá trình quay điện được thực hiện trong 8 giờ tại điện áp 8 kV với tốc độ bơm 1,0 ml/giờ và khoảng cách từ đầu kim tới bộ thu sản phẩm được cố định là 20 cm. Màng sợi nano GO-PVDF đã chế tạo được cắt thành hình tròn đường kính 9 cm.

Hòa tan hoàn toàn 1,5 g chitosan (CS) trong 50 ml axit axetic 2 % khối lượng. Sau đó dung dịch được để lắng trong 5 giờ để loại bỏ hoàn toàn bọt khí. Màng sợi GO-PVDF được cắt thành hình tròn đường kính 9 cm được đặt vừa khít vào phễu sứ trong hệ thống bơm hút chân không, sau đó đổ dung dịch CS đã chuẩn bị vào phễu rồi bật bơm chân không để áp suất đạt đến 20 kPa thì tắt. Dung dịch CS sẽ chảy từ từ qua màng GO-PVDF đến hết và được để khô tự nhiên qua 1 đêm. Màng thu được sau đó được xử lý bởi NaOH 0,1M trong ethanol 50% trong 30 phút và tiếp tục được rửa bằng nước cất đến khi đạt pH = 7. Cuối cùng màng được đem đi sấy khô ở nhiệt độ 60 °C trong 4 giờ thu được màng composit GO-PVDF/CS ổn định.

Ví dụ 2. Xác định đặc tính màng composit GO-PVDF/CS thu được

Để xác định hình thái của màng composit GO-PVDF/CS, tiến hành chụp ảnh hiển vi điện tử quét (SEM) và hiển vi điện tử truyền qua (TEM) với các mẫu màng composit GO-PVDF và GO/PVDF/CS thu được từ quy trình theo Ví dụ 1. Kết quả trên Hình 1a và 1b cho thấy các sợi GO-PVDF quay điện có kích thước đồng đều với bề mặt sợi gồ ghề và xuất hiện các tấm GO trên bề mặt sợi. Điều này có thể giúp cải thiện khả năng thấm ướt nước cũng như hấp phụ ion kim loại của màng composit. Ảnh SEM mặt cắt ngang của màng composit GO-PVDF/CS ở Hình 1c cho sự bám dính tuyệt vời giữa lớp trên cùng CS và lớp GO-PVDF quay điện, một phần CS được lưu giữ bên trong mao quản của màng GO-PVDF với mật độ giảm dần từ bề mặt phủ đến mặt còn lại của màng composit. Điều này xảy ra do sự hình thành liên kết hydro hoặc tương tác tĩnh điện giữa các nhóm chức của GO và CS. Ngoài ra, có thể quan sát thấy các vết sợi PVDF xuất hiện trên bề mặt màng CS (hình 1d) chứng tỏ chiều dày lớp màng CS không quá lớn. Màng composit GO-PVDF/CS sau khi lọc dung dịch ion Mn^{2+} có chiều dày lớp CS giảm có thể do hiện tượng xói mòn trong quá trình lọc.

Để xác định sự có mặt của thành phần GO có trong màng composit GO-PVDF và GO-PVDF/CS, tiến hành phân tích quang phổ raman cho các màng composit thu được từ quy trình theo Ví dụ 1. Cụ thể, Hình 2 là phổ raman của màng sợi PVDF, GO-PVDF quay điện, màng composit GO-PVDF/CS trước và sau khi lọc. Phổ Raman của màng sợi GO-PVDF (Hình 2c) xuất hiện hai dải hấp thụ tại 1312 cm^{-1} và 1594 cm^{-1} tương ứng đặc trưng cho dải D và G của GO. Hình 2b cho thấy cường độ của các dải D và G trong phổ raman của màng composit GO-PVDF/CS bị giảm đáng kể so với màng sợi GO-PVDF. Hơn nữa, đỉnh của hai dải này trở nên rộng hơn và nhiều hơn, cung cấp bằng chứng về sự tương tác mạnh mẽ giữa GO và CS. Kết quả là các phân tử CS bao phủ hoàn toàn màng sợi GO-PVDF, dẫn đến làm giảm tín hiệu tán xạ raman. Sau quá trình lọc, các dải D và G của màng composit GO-PVDF/CS ở Hình 2d vẫn xuất hiện với đỉnh rộng nhưng cường độ cao hơn, nguyên nhân là do sự ăn mòn của lớp CS như đã quan thấy ở ảnh SEM.

Để xác định góc tiếp xúc với nước, độ dày và độ hấp phụ butanol của màng composit, lần lượt sử dụng camera Samsung (Hàn Quốc), dụng cụ đo độ dày kỹ thuật số Mitutoyo (Nhật Bản) và phương pháp hấp phụ n-butanol bằng màng composit thu được từ quy trình theo Ví dụ 1. Cụ thể, Hình 3 là kết quả đo góc tiếp xúc với nước, độ dày và độ hấp phụ butanol của màng PVDF, GO-PVDF quay điện và màng composit GO-

PVDF/CS. Hình 3a cho thấy tính ưa nước của màng PVDF quay điện đã được cải thiện đáng kể nhờ thêm thành phần GO vào sợi PVDF quay điện và phủ lớp polime CS ưa nước trên bề mặt màng GO-PVDF quay điện. Màng PVDF quay điện có góc tiếp xúc với nước là $134,1^\circ$, thể hiện tính chất kỵ nước cao của PVDF. Khi bổ sung GO, góc tiếp xúc với nước của màng GO-PVDF giảm xuống còn $127,5^\circ$ do có thêm GO ưa nước trên bề mặt sợi PVDF. Tính ưa nước của màng được cải thiện đáng kể khi phủ CS, với giá trị góc tiếp xúc là dưới 65° đối với màng composit GO-PVDF/CS. Bên cạnh đó, Hình 3b cũng cho thấy độ dày và độ hấp phụ butanol của màng tăng khi bổ sung thêm các thành phần GO và CS. Việc bổ sung GO dẫn đến tăng nhẹ sự hấp phụ butanol của màng GO-PVDF quay điện (89,3%) so với màng PVDF quay điện (73,3%). Trong khi đó, sự hấp phụ butanol tăng đáng kể (300%) sau khi phủ lớp CS. Kết quả này liên quan đến sự cải thiện tính ưa nước của màng như được xác nhận bằng phép đo góc tiếp xúc với nước.

Ví dụ 3. Thiết lập mô hình hấp phụ ion Mn^{2+}

Thực hiện pha dung dịch Mn^{2+} có nồng độ 100 mg/L từ $MnSO_4 \cdot 4H_2O$ vào bình định mức chứa 1000 ml nước cất. Sau đó pha loãng để thu được dung dịch Mn^{2+} có nồng độ mong muốn từ 2 đến 6 mg /L. Độ pH của dịch Mn^{2+} được điều chỉnh bằng dịch H_2SO_4 20%. Đặt màng composit GO-PVDF/CS vừa khít phễu lọc Buchner, đổ 100 ml dung dịch Mn^{2+} đã xác định nồng độ vào phễu lọc rồi bật bơm chân không để đạt áp suất chân không là 10 kPa. Dung dịch liên tục chảy qua màng xuống bình và kết thúc sau 1 giờ, tương đương lưu lượng dòng chảy là $157,3 \text{ l}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar})$. Dịch lọc được thu lại và tuần hoàn qua màng lọc thêm bốn lần nữa trước khi được đem đi kiểm tra nồng độ Mn^{2+} . Nồng độ của dung dịch Mn^{2+} trước và sau khi lọc bằng màng GO-PVDF/CS được xác định bằng phép đo khối phổ plasma kết hợp cảm ứng (ICP/MS).

Kết quả thử nghiệm khả năng lọc hấp phụ ion Mn^{2+} được thể hiện trên Hình 4 và Hình 5. Cụ thể, Hình 4 là đồ thị thể hiện khả năng lọc hấp phụ ion Mn^{2+} của màng composit GO-PVDF/CS thu được từ quy trình theo Ví dụ 1 theo ảnh hưởng của pH (Hình 4a) và theo nồng độ của dung dịch Mn^{2+} (Hình 4b). Hiệu suất loại bỏ Mn^{2+} của màng lọc được tính bằng tỉ lệ phần trăm của lượng Mn^{2+} bị hấp phụ bởi màng với lượng Mn^{2+} ban đầu có trong dung dịch. Hiệu suất loại bỏ Mn^{2+} tăng khi pH tăng từ 4 lên 6 và loại bỏ được 90,7% Mn^{2+} trong nước tại pH bằng 6. Khả năng loại bỏ Mn^{2+} của màng thấp ở giá trị pH thấp là do sự hiện diện của nhiều ion hydronium (H_3O^+) gần bề mặt chất hấp phụ, cạnh tranh với các ion Mn^{2+} tích điện dương ở vị trí hấp phụ. Hơn nữa,

các nhóm amin của CS bị proton hóa ở độ pH thấp, tạo ra lực đẩy tĩnh điện với các ion Mn^{2+} tích điện dương và làm giảm các phối tử tạo phức với Mn^{2+} . Bên cạnh đó, hiệu suất loại bỏ Mn^{2+} của màng composit GO-PVDF/CS tăng nhẹ khi nồng độ Mn^{2+} tăng lên đến 3,0 mg/L và sau đó quan sát thấy xu hướng ngược lại khi nồng độ Mn^{2+} tiếp tục tăng (Hình 4b). Nồng độ Mn^{2+} ban đầu cao tạo ra động lực tăng cường sự truyền khối giữa dung dịch Mn^{2+} và bề mặt chất hấp phụ. Tuy nhiên, bề mặt chất hấp phụ có các tâm hoạt động khả dụng hạn chế, chúng sẽ liên kết với một lượng Mn^{2+} nhất định để đạt đến trạng thái bão hòa. Do đó, các ion Mn^{2+} tự do còn lại trong dung dịch nhiều hơn khi nồng độ ban đầu tăng lên dẫn đến hiệu suất loại bỏ có giá trị thấp.

Hình 5 là đồ thị thể hiện khả năng hấp phụ Mn^{2+} sau 3 chu kì tái sinh và khả năng loại bỏ Mn^{2+} trong mẫu nước ngầm thực sau 2 lần lọc của màng composit GO-PVDF/CS. Kết quả Hình 5a cho thấy hiệu suất loại bỏ Mn^{2+} của màng GO-PVDF/CS giảm dần sau hai chu kỳ tái sinh đầu tiên và sau đó ổn định ở chu kỳ tiếp theo, đạt hiệu suất loại bỏ Mn^{2+} khoảng 65%. Điều này có thể là do quá trình giải hấp Mn^{2+} trên màng composit có thể không xảy ra hoàn toàn, dẫn đến tâm hấp phụ hoạt động có ít hơn cho chu kỳ hấp phụ tiếp theo. Hiệu suất loại bỏ Mn^{2+} trong mẫu nước ngầm thực tế của màng GO-PVDF/CS được lấy từ giếng tại huyện Chương Mỹ, thành phố Hà Nội, Việt Nam được thể hiện trong Hình 5b. Kết quả, nồng độ Mn^{2+} trong mẫu nước thực giảm đáng kể từ 5,72 mg/l xuống còn 1,07 mg/l và 0,38 mg/l, tương ứng với hiệu suất loại bỏ Mn^{2+} lần lượt là 81,3 % và 64,5 % sau hai quá trình lọc. Hiệu quả lọc đối với mẫu nước thực chứa Mn^{2+} thấp hơn so với dung dịch chuẩn Mn^{2+} có cùng nồng độ, có thể là do sự cạnh tranh hấp phụ của các ion cùng tồn tại phổ biến trong nước ngầm ở Việt Nam như Fe^{2+} và Fe^{3+} .

Sản phẩm màng composit GO-PVDF/CS chế tạo bằng quy trình theo giải pháp hữu ích có khả năng hấp phụ trong một phạm vi rộng của pH và nồng độ dung dịch Mn^{2+} . Quy trình lọc hấp phụ bằng màng composit GO-PVDF/CS đơn giản, tạo điều kiện thuận lợi để ứng dụng vào thực tế.

Hiệu quả đạt được của giải pháp hữu ích

Quy trình sản xuất màng composit GO-PVDF/CS theo giải pháp hữu ích cho phép tạo ra màng composit GO-PVDF/CS đã cải thiện tính ưa nước, lưu lượng dòng chảy qua màng cao và tăng cường khả năng loại bỏ ion kim loại nặng theo cơ chế lọc hấp phụ.

Quy trình theo giải pháp hữu ích đơn giản, dễ thực hiện. Bằng kỹ thuật quay điện và kỹ thuật tạo lớp phủ hỗ trợ bằng lọc hút chân không, quy trình cho phép lớp sợi GO-PVDF và lớp CS được liên kết chặt chẽ với nhau, lớp CS phủ hoàn toàn trên bề mặt sợi GO-PVDF. Màng composit có cấu tạo hai lớp giúp màng có nhiều tâm hấp phụ hơn nhằm tăng cường khả năng hấp phụ chất ô nhiễm. Màng composit GO-PVDF/CS đồng đều về hình thái và tính chất hóa lý bề mặt, giúp màng lọc hấp phụ để loại bỏ các ion kim loại nặng trong môi trường nước với quy trình thực hiện đơn giản.

Quy trình theo giải pháp hữu ích cho phép tận dụng các nguồn nguyên liệu có sẵn trong tự nhiên, tiết kiệm chi phí sản xuất, góp phần giải quyết nhu cầu nước sạch cho con người.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Quy trình sản xuất màng composit GO-PVDF/CS ứng dụng loại bỏ ion kim loại nặng trong môi trường nước, trong đó quy trình này bao gồm các bước:

a) tạo vật liệu graphene oxit (GO) bằng cách trộn 1 – 3 g bột graphite với 15 – 45 ml axit H_2SO_4 98%, hỗn hợp trên được đặt trong bể lạnh ở nhiệt độ nằm trong khoảng 0 – 5 °C và khuấy khoảng 30 – 60 phút, sau đó 3 – 9 g KMnO_4 được thêm từ từ vào hỗn hợp đồng thời duy trì nhiệt độ trong khoảng 20 – 25 °C, hỗn hợp tiếp tục được khuấy trong khoảng 30 – 120 phút rồi bổ sung khoảng 100 - 200 ml nước cất, tiếp theo, bổ sung khoảng 3 – 5 ml H_2O_2 30% vào bằng cách nhỏ từng giọt và khuấy đến khi dung dịch chuyển từ màu đen sang màu nâu nhạt, hỗn hợp được lọc và rửa với 70 ml HCl 0,1M và nước cất đến khi pH = 7, thu được GO ướt, sau đó sấy khô ở nhiệt độ 80 °C trong 12 giờ để thu được bột GO;

b) chuẩn bị dung dịch GO-PVDF bằng cách phân tán 0,03 – 0,05 g bột GO trong 8,6 – 9,0 g hỗn hợp dung môi N-N dimethyl formamit và axeton với tỷ lệ khối lượng trong khoảng 1,0 – 1,5 trong bể rung siêu âm 1 giờ, sau đó khoảng 1,0 – 1,4 g polyvinyliden fluorit (PVDF) được thêm vào dung dịch trên và khuấy hỗn hợp đến khi tan hoàn toàn ở nhiệt độ trong khoảng 45 – 55 °C trong 6 giờ;

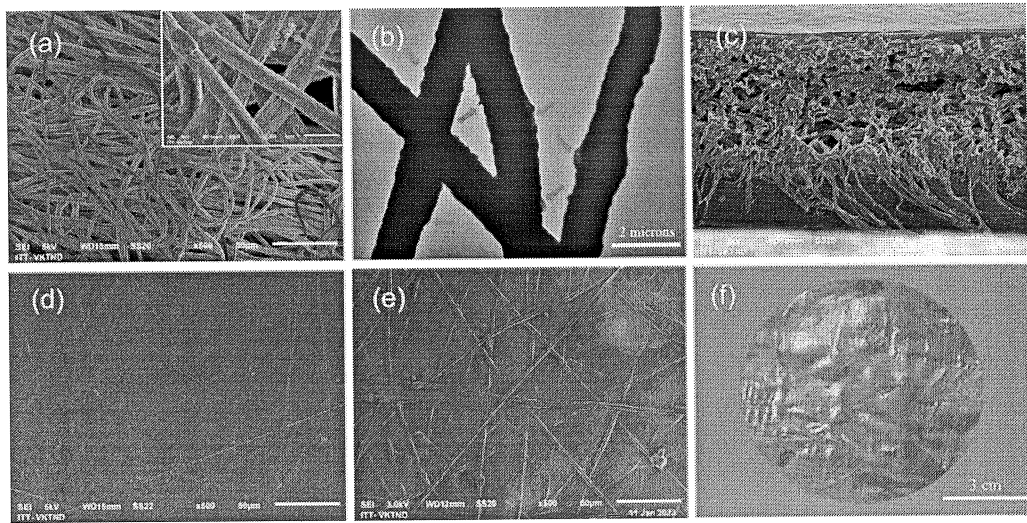
c) tạo màng sợi GO-PVDF bằng phương pháp quay điện bằng cách cho hỗn hợp được đồng nhất ở bước b) vào trong xi lanh nhựa 5 ml có nối với kim phun bằng thép không gỉ và điều chỉnh tốc độ bơm dung dịch qua đầu kim phun trong khoảng 0,8 – 1,2 ml/giờ, khoảng cách từ đầu kim phun tới trống quay thu sản phẩm được cố định từ 18 – 22 cm, quá trình quay điện được thực hiện trong khoảng 7 – 9 giờ tại điện áp 7 – 10 kV, màng sợi GO-PVDF đã chế tạo được cắt thành hình tròn đường kính 9 cm;

d) chuẩn bị dung dịch chitosan (CS) bằng cách hòa tan hoàn toàn 1,2 – 1,8 g CS trong 50 ml dung dịch axit axetic 2 % khối lượng, sau đó để lắng trong 5 giờ để loại bỏ hoàn toàn bọt khí;

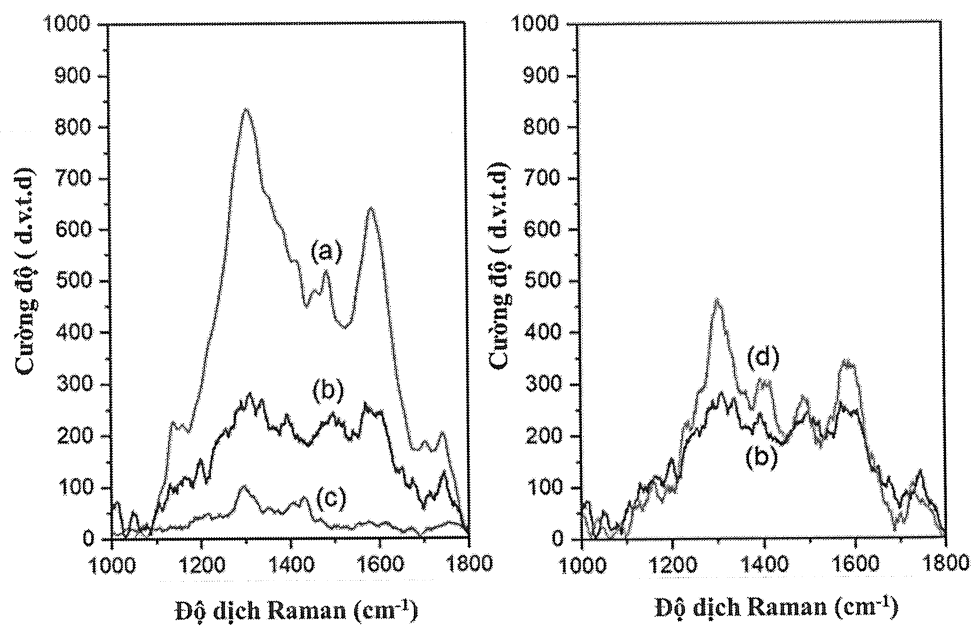
e) tạo màng composite GO-PVDF/CS bằng cách đặt màng GO-PVDF đã chuẩn bị ở bước c) vào phễu lọc bằng sứ có đường kính 9 cm trong hệ thống bơm hút chân không, đổ dung dịch CS đã chuẩn bị ở bước d) vào phễu rồi bật bơm chân không để áp suất đạt đến 18 – 22 kPa rồi tắt, dung dịch CS chảy từ từ qua màng GO-PVDF đến hết và được để khô tự nhiên qua 1 đêm, màng thu được sau đó được xử lý bởi NaOH 0,1M trong ethanol 50% trong khoảng 20 – 40 phút, tiếp tục màng được rửa bằng nước cất

đến khi đạt $\text{pH} = 7$, cuối cùng màng được đem đi sấy khô ở nhiệt độ nằm trong khoảng $58 - 62\text{ }^{\circ}\text{C}$ trong 4 giờ thu được màng composit GO-PVDF/CS ổn định.

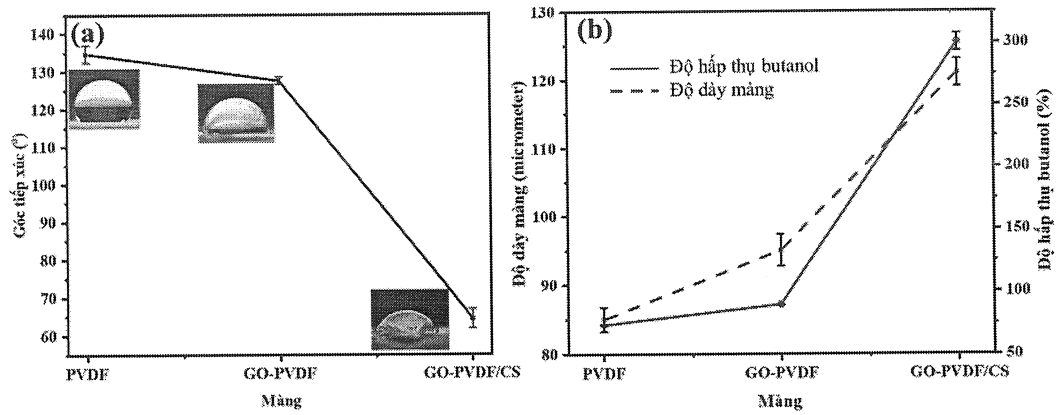
HÌNH 1



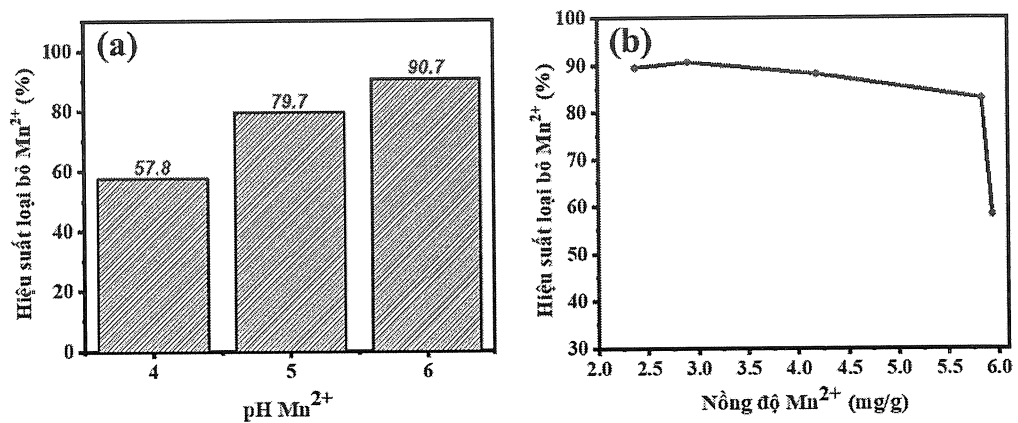
HÌNH 2



HÌNH 3



HÌNH 4



HÌNH 5

