

BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO  
TRƯỜNG ĐẠI HỌC PHENIKAA

**LÊ THỊ LỆ**

**NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO MÀNG LỌC ĐA LỚP TRÊN CƠ SỞ  
POLYVINYLIDENE FLUORIDE/ GRAPHENE OXIDE/ CHITOSAN  
BẰNG PHƯƠNG PHÁP ELECTROSPINNING  
ỨNG DỤNG LOẠI BỎ ION KIM LOẠI NẶNG TRONG NƯỚC**

**Ngành: Kỹ thuật hóa học**

**Mã số: 8520301**

**LUẬN VĂN THẠC SĨ NGÀNH KỸ THUẬT HÓA HỌC**

NGƯỜI HƯỚNG DẪN KHOA HỌC:

1. TS. Nguyễn Thị Thu Thủy
2. TS. Vũ Ngọc Phan

HÀ NỘI - 2023

## MỤC LỤC

MỤC LỤC.....	i
LỜI CẢM ƠN .....	iv
LỜI CAM ĐOAN .....	v
DANH MỤC VIẾT TẮT .....	vi
DANH MỤC BẢNG BIỂU .....	vii
DANH MỤC HÌNH ẢNH .....	viii
MỞ ĐẦU.....	1
1.    Lý do chọn đề tài.....	1
2.    Mục tiêu nghiên cứu.....	2
3.    Đối tượng và phạm vi nghiên cứu của đề tài .....	3
4.    Phương pháp nghiên cứu.....	3
5.    Ý nghĩa có khoa học thực tiễn của đề tài .....	4
6.    Cấu trúc của luận văn.....	5
CHƯƠNG 1: TỔNG QUAN.....	6
1.1 Tình hình ô nhiễm và phương pháp xử lý ô nhiễm kim loại nặng trong nước .6	
1.2 Nguyên tắc làm việc và tính chất sợi thu bởi phương pháp electrospinning ....8	
1.2.1 Giới thiệu phương pháp electrospinning .....	8
1.2.2 Tính chất và ứng dụng sợi nano chế tạo bằng phương pháp electrospinning .....	11
1.3 Đặc trưng tính chất và vai trò của thành phần cấu tạo màng PVDF/GO/CS..15	
1.3.1 Polyvinylidene fluoride .....	15
1.3.2 Graphene oxide .....	16
1.3.3 Chitosan .....	18

1.4 Tình hình nghiên cứu trong và ngoài nước .....	20
1.4.1 Tình hình nghiên cứu thế giới .....	20
1.4.2 Tình hình nghiên cứu tại Việt Nam .....	24
CHƯƠNG 2: PHƯƠNG PHÁP, KỸ THUẬT NGHIÊN CỨU .....	26
2.1 Hóa chất và thực nghiệm.....	26
2.1.1 Hóa chất.....	26
2.1.2 Dụng cụ và thiết bị.....	27
2.2 Phương pháp tiến hành.....	28
2.2.1 Quy trình chế tạo màng PVDF/GO.....	28
2.2.2 Quy trình phủ màng CS để chế tạo màng PVDF/GO/CS cast.....	29
2.2.3 Quy trình phủ hạt CS để chế tạo màng PVDF/GO/CS el bằng electrospinning .....	30
2.3 Các phương pháp phân tích đặc trưng vật liệu.....	31
2.3.1 Phương pháp hiển vi điện tử quét (SEM) và hiển vi điện tử truyền qua (TEM).....	31
2.3.2 Xác định đặc trưng hóa học của màng bằng phổ Raman.....	31
2.3.3 Một số phương pháp khác.....	32
2.4 Đánh giá khả năng lọc hấp phụ ion kim loại nặng mangan ( $Mn^{2+}$ ) của màng.....	33
2.4.1 Quy trình lọc màng PVDF/GO/CS.....	33
2.4.2 Đánh giá khả năng hấp phụ $Mn^{2+}$ của màng PVDF/GO/CS.....	33
2.4.3 Tính toán quá trình hấp phụ .....	36
CHƯƠNG 3: KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN.....	38
3.1. Đặc trưng hình thái của màng sợi PVDF/GO chế tạo bằng phương pháp electrospinning .....	38
3.2. Khảo sát các thông số ảnh hưởng đến quá trình tạo màng PVDF/GO/CS cast .....	39

3.3. Khảo sát các thông số ảnh hưởng đến quá trình tạo màng PVDF/GO/CS el	41
3.4. Đánh giá ảnh hưởng của phương pháp chế tạo đến khả năng hấp phụ của màng PVDF/GO/CS.....	46
3. 5 Phân tích đặc trưng của màng PVDF/GO/CS cast.....	52
3.5.1 Đặc trưng hình thái học của màng sợi PVDF/GO/CS cast .....	52
3.5.2 Đặc trưng hóa học của màng composite PVDF/GO/CS cast.....	53
3.5.3 Tính chất nhiệt của màng PVDF/GO/CS cast .....	54
3.6 Ảnh hưởng của các thông số đến đến khả năng hấp phụ của màng PVDF/GO/CS cast .....	55
3.6.1 Ảnh hưởng của thời gian đến khả năng lọc hấp phụ của màng PVDF/GO/CS cast .....	55
3.6.2 Ảnh hưởng của pH dung dịch $Mn^{2+}$ đến khả năng lọc hấp phụ của màng PVDF/GO/CS cast .....	56
3.6.3 Ảnh hưởng của nồng độ CS đến khả năng hấp phụ của màng PVDF/GO/CS cast .....	58
3.6.4 Ảnh hưởng của nồng độ $Mn^{2+}$ đến khả năng lọc hấp phụ của màng PVDF/GO/CS cast .....	59
3.6.5 Đường đẳng nhiệt hấp phụ .....	60
3.6.6 Đánh giá khả năng lọc hấp phụ $Mn^{2+}$ của màng PVDF/GO/CS cast trên mẫu nước thực.....	62
3.2.7 Đánh giá khả năng tái sinh màng PVDF/GO/CS cast.....	63
KẾT LUẬN VÀ KHUYẾN NGHỊ .....	65
TÀI LIỆU THAM KHẢO.....	66

## LỜI CẢM ƠN

Lời đầu tiên em xin được gửi sự biết ơn và lời cảm ơn sâu sắc nhất tới TS. Nguyễn Thị Thu Thủy- Viện nghiên cứu Nano và TS. Vũ Ngọc Phan - Khoa Công nghệ sinh học, Hóa học và Kỹ thuật môi trường - Trường Đại học Phenikaa đã tận tình hướng dẫn và giúp đỡ em trong suốt quá trình học tập và hoàn thành luận văn này.

Em xin gửi lời cảm ơn tới các thầy, cô Viện nghiên cứu Nano và Khoa Công nghệ sinh học, Hóa học và Kỹ thuật môi trường - Trường Đại học Phenikaa đã tận tình giúp đỡ và hỗ trợ về trang thiết bị trong phòng thí nghiệm trong suốt thời gian em thực hiện luận văn.

Em xin gửi lời cảm ơn tới gia đình và anh chị, bạn bè - những người đã luôn động viên, chia sẻ, giúp đỡ em trong suốt thời gian thực hiện đề tài.

Với lượng kiến thức còn hạn chế và thời gian thực hiện luận văn ngắn nên trong quá trình nghiên cứu cũng như trình bày luận văn tốt nghiệp còn nhiều thiếu sót và hạn chế. Vậy nên em rất mong muốn nhận được những góp ý, nhận xét của thầy cô.

Em xin chân thành cảm ơn!

Hà Nội, ngày 5 tháng 12 năm 2023

## **LỜI CAM ĐOAN**

Tôi xin cam đoan tuân thủ quy định về liêm chính học thuật và các quy định hiện hành của pháp luật về sở hữu trí tuệ, việc sử dụng hoặc trích dẫn kết quả nghiên cứu của người khác đã được dẫn nguồn đầy đủ, rõ ràng tại vị trí trích dẫn và tại danh mục tài liệu tham khảo. Các số liệu và những kết quả nghiên cứu được trình bày trong luận văn này trung thực và một số kết quả đã được công bố trong các tạp trí trong và ngoài nước đứng tên nhóm nghiên cứu.

Hà Nội, ngày 5 tháng 12 năm 2023

Học viên

## DANH MỤC VIẾT TẮT

<b>Tên viết tắt</b>	<b>Tên tiếng anh</b>	<b>Tên tiếng việt</b>
CS	Chitosan	Chitosan
CS cast	Chitosan casting	Chitosan chế tạo bằng phương pháp phủ màng
CS el	Chitosan electrospinning	Chitosan chế tạo bằng phương pháp electrospinning
DDA	Degree of deacetylation	Độ deacetyl hoá
DMF	Dimethylformamide	Dimethylformamide
GO	Graphene oxide	Graphene oxide
ICP/MS	Inductively coupled plasma-mass-spectrometry	Phương pháp phân tích xác định nồng độ nguyên tố thấp
PVDF	Polyvinylidene fluoride	Polyvinylidene fluoride
PVDF/GO/CS	Polyvinylidene fluoride/ Graphene oxide/ Chitosan	Polyvinylidene fluoride/ Graphene oxide/ Chitosan
SEM	Scanning electron microscope	Kính hiển vi điện tử quét
TEM	Transmission electron microscope	Kính hiển vi điện tử truyền qua

## DANH MỤC BẢNG BIỂU

Bảng 1. 1: Một số phương pháp xử lý ô nhiễm kim loại nặng .....	7
Bảng 1. 2: Một số nghiên cứu chế tạo vật liệu màng sợi bằng phương pháp electrospinning để ứng dụng làm màng hấp phụ .....	14
Bảng 1. 3: Tính chất vật lý của đơn lớp graphene ở nhiệt độ phòng .....	17
Bảng 2. 1: Một số hóa chất sử dụng.....	26
Bảng 2. 2: Dụng cụ và thiết bị sử dụng.....	27
Bảng 2. 3: Tỷ lệ pha các mẫu $Mn^{2+}$ theo độ pH.....	34
Bảng 3. 1: Thông số của màng PVDF, PVDF/GO và PVDF/GO/CS.....	40
Bảng 3. 2: Ảnh hưởng của nồng độ CS đến quá trình electrospinning.....	41
Bảng 3. 3: Ảnh hưởng của điện áp đến quá trình electrospinning.....	42
Bảng 3. 4: Ảnh hưởng của khoảng cách đến quá trình electrospinning .....	44
Bảng 3. 5: Ảnh hưởng của tốc độ bơm đến quá trình electrospinning .....	45
Bảng 3. 6: Một số thông số của thí nghiệm (a) và (b) đối với màng PVDF/GO và PVDF/GO/CS.....	47
Bảng 3. 7: Thông số của phương trình Langmuir và Freundlich.....	60
Bảng 3. 8: Phân loại sự phù hợp của mô hình đẳng nhiệt bằng tham số $R_L$ .....	62
Bảng 3. 9: Giá trị tham số cân bằng $R_L$ của quá trình hấp phụ $Mn^{2+}$ ở các nồng độ khác nhau .....	62



## DANH MỤC HÌNH ẢNH

Hình 1. 1: Hệ thống thiết bị electrospinning.....	8
Hình 1. 2: Các dạng cấu trúc của sợi nano.....	12
Hình 1. 3: Ứng dụng của sợi nano .....	13
Hình 1. 4: Cấu trúc của PVDF .....	15
Hình 1. 5: Một số ứng dụng của PVDF .....	15
Hình 1. 6: Cấu trúc cơ bản của vật liệu graphene .....	16
Hình 1. 7: Cấu trúc cơ bản của GO theo Lerf – Klinowski .....	17
Hình 1. 8: Cấu trúc của (a) chitin trên lý thuyết (b) CS trên lý thuyết và (c) CS trong thực tế với DDA > 50 % .....	19
Hình 1. 9: Quy trình loại bỏ Cr(VI) sử dụng màng poly(vinylidene fluoride) nanocomposit sắt phủ chitosan (Chi@Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -PVDF) .....	21
Hình 1. 10: Mô hình chế tạo và loại bỏ thuốc nhuộm của màng Fe-PVDF.....	22
Hình 1. 11: Quy trình chế tạo và loại bỏ ion của màng CS/PVP/PVA/CNTs .....	23
Hình 2. 1: Sơ đồ tổng hợp màng PVDF/GO.....	28
Hình 2. 2: Sơ đồ quy trình phủ màng CS để chế tạo màng PVDF/GO/CS cast .....	29
Hình 2. 3: Sơ đồ quy trình phủ lớp hạt CS để chế tạo màng PVDF/GO/CS el bằng electrospinning .....	30
Hình 2. 4: Cách xác định góc tiếp xúc .....	32
Hình 3. 1: (a) Ảnh SEM của sợi PVDF (b) Ảnh SEM và (c) Ảnh TEM sợi PVDF/GO electrospinning.....	38
Hình 3. 2: Lưu lượng dòng chảy của màng lọc PVDF/GO và PVDF/GO/CS theo thí nghiệm (a) và (b).....	48

Hình 3. 3: Khả năng lọc hấp phụ của màng theo phương pháp tạo màng CS (a) thời gian lọc của chu kỳ không cố định; (b) thời gian lọc của mỗi chu kỳ cố định 60 phút .....	49
Hình 3. 4: Cơ chế hấp phụ của GO .....	50
Hình 3. 5: Cơ chế hấp phụ của màng lọc PVDF/GO/CS .....	51
Hình 3. 6: (a) Ảnh SEM mặt cắt ngang màng PVDF/GO/CS cast, (b, c) Ảnh SEM của lớp trên cùng màng composite PVDF/GO/CS cast trước và sau khi lọc .....	52
Hình 3. 7: Phổ Raman của (a) màng PVDF/GO, (b) màng composite PVDF/GO/CS cast trước lọc, (c) màng PVDF, (d) màng composite PVDF/GO/CS cast sau lọc....	53
Hình 3. 8: TGA của màng PVDF, PVDF/GO và PVDF/GO/CS.....	54
Hình 3. 9: Ảnh hưởng thời gian đến dung lượng hấp phụ .....	55
Hình 3. 10: Ảnh hưởng của pH đến hiệu suất lọc hấp phụ của màng PVDF/GO/CS cast.....	57
Hình 3. 11: Xác định pH <sub>pzc</sub> của màng PVDF/GO/CS cast.....	58
Hình 3. 12: Ảnh hưởng của nồng độ CS đến hiệu suất lọc hấp phụ của màng PVDF/GO/CS cast .....	58
Hình 3. 13: Ảnh hưởng của nồng độ Mn <sup>2+</sup> đến hiệu suất lọc của màng PVDF/GO/CS cast.....	60
Hình 3. 14: Phương trình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir của màng PVDF/GO/CS 3 % khối lượng đối với dung dịch Mn <sup>2+</sup> .....	61
Hình 3. 15: Phương trình đẳng nhiệt hấp phụ Freundlich của màng PVDF/GO/CS 3 % khối lượng đối với dung dịch Mn <sup>2+</sup> .....	61
Hình 3. 16: Lọc hấp phụ Mn <sup>2+</sup> của màng PVDF/GO/CS cast trên mẫu nước thực ..	63
Hình 3. 17: Hiệu suất lọc hấp phụ Mn <sup>2+</sup> của màng PVDF/GO/CS cast sau các lần tái sinh .....	64

## MỞ ĐẦU

### 1. Lý do chọn đề tài

Ngày nay, môi trường nói chung và môi trường nước nói riêng ngày càng bị ô nhiễm bởi các kim loại nặng, những kim loại này nguồn gốc chủ yếu từ công nghiệp và giao thông vận tải. Vấn đề ô nhiễm môi trường nước này sẽ gây ra nguy hiểm trực tiếp tới đời sống và sức khỏe của con người, ảnh hưởng đến cả động thực vật trên địa cầu. Một trong những chất gây ô nhiễm gây nguy hiểm cho sức khỏe con người ngay cả ở nồng độ thấp là kim loại nặng. Mangan (Mn) được coi là kim loại phổ biến thứ năm và có thể được tìm thấy tự nhiên ở nhiều nguồn nước mặt và nước ngầm. Mặc dù Mn là nguyên tố thiết yếu cần thiết cho các chức năng trao đổi chất và sinh lý trong cơ thể con người, nhưng việc tiếp xúc nhiều lần và lâu dài với Mn có thể gây ra nguy cơ về sức khỏe. Có 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, bao gồm giảm trí nhớ và sự chú ý, cũng như các kỹ năng vận động. Một tiêu chuẩn nhất định về nồng độ Mn cho phép trong nước uống được quy định tùy theo quốc gia, tuy nhiên không vượt quá mức thông báo là 0,5 mg/l. Tình trạng ô nhiễm Mn trong nước ngầm diễn ra ở nhiều quốc gia trên thế giới, đặc biệt đối với các nước nằm trong khu vực đồng bằng sông Mê-kông, có thể gây ảnh hưởng lớn đến sức khỏe của người dân sống ở đây. Tuy nhiên, các nghiên cứu xử lý nguồn nước ô nhiễm  $Mn^{2+}$  vẫn chưa được quan tâm nghiên cứu nhiều ở Việt Nam và trên thế giới.

Hiện nay có rất nhiều phương pháp xử lý nguồn nước nhiễm kim loại như phương pháp sử dụng màng lọc, điện hóa, kết tủa, hấp phụ, trao đổi ion, sinh học, v.v...Tuy nhiên hiệu quả loại bỏ của từng phương pháp sẽ còn phụ thuộc vào nồng độ kim loại nặng trong nước cần xử lý. Trong đó, công nghệ xử lý làm sạch nước bằng màng lọc đang thu hút được nhiều sự quan tâm nghiên cứu và ứng dụng, do nó cho phép xử lý với độ chọn lọc, hiệu quả phân tách, tính ổn định cao và có khả năng áp dụng cho nhiều mô hình khác nhau. Hơn nữa, công nghệ sử dụng màng lọc còn cho phép loại bỏ các loại vi sinh vật, tạp chất hữu cơ mà không tạo ra sản phẩm phụ

có hại. Các công nghệ sử dụng màng lọc điển hình hiện nay là vi lọc (MF), siêu lọc (UF), lọc màng nano (NF), 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 trên 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, UF vẫn có thể cho các phân tử lớn (ion) đi qua nên không thể xử lý triệt để nước nhiễm ion kim loại nặng.

Đề tài tiến hành nghiên cứu chế tạo một loại vật liệu màng lọc hấp phụ mới trên cơ sở kết hợp của ba thành phần là polyvinylidene fluoride (PVDF), graphene oxide (GO) và chitosan (CS). Màng sợi PVDF chứa thành phần GO được chế tạo bằng phương pháp electrospinning với những cải tiến để làm tăng sự có mặt của GO trên bề mặt sợi PVDF, từ đó tăng khả năng hấp phụ các ion kim loại nặng. Tính ưa nước của màng sợi PVDF/GO được cải thiện, tạo thuận lợi cho việc kết dính với lớp màng CS phía trên, đảm bảo độ ổn định khi sử dụng làm màng lọc. Màng lọc hai lớp PVDF/GO/CS được chế tạo làm việc theo cơ chế lọc cơ học và lọc hấp phụ. Hai thành phần GO và CS trong màng lọc có vai trò hấp phụ các ion kim loại nặng do sự hình thành phức chelate giữa các nhóm chức với ion kim loại nặng (lọc theo cơ chế hấp phụ). Đồng thời đề tài áp dụng một kỹ thuật còn khá mới mẻ ở Việt Nam (phương pháp electrospinning) với những ưu thế nổi trội để chế tạo ra vật liệu mới (màng lọc hấp phụ), mở ra một hướng tiếp cận khác trong nghiên cứu khoa học ở Việt Nam.

## **2. Mục tiêu nghiên cứu**

### ***Mục tiêu chung:***

➤ Nghiên cứu chế tạo màng lọc PVDF/GO/CS bằng phương pháp electrospinning và đánh giá khả năng hấp phụ ion kim loại nặng trong nước của màng.

### ***Mục tiêu cụ thể:***

➤ Chế tạo màng sợi PVDF/GO bằng phương pháp electrospinning và tạo lớp CS trên nền màng sợi PVDF/GO bằng 2 phương pháp:

- Tạo lớp hạt nano CS trên nền màng sợi PVDF/GO bằng phương pháp electrospinning. Nghiên cứu các thông số ảnh hưởng đến quá trình tạo hạt nano CS, bao gồm nồng độ dung dịch, tỉ lệ dung môi, điện áp và tốc độ bơm.

- Tạo lớp CS trên nền màng sợi PVDF/GO bằng phương pháp phủ màng. Nghiên cứu các thông số ảnh hưởng đến lớp màng CS, bao gồm nồng độ dung dịch và thể tích dung dịch sử dụng.

➤ Phân tích các đặc trưng hình thái, hóa lý của màng đa lớp PVDF/GO/CS.

➤ Đánh giá khả năng lọc hấp phụ của màng đa lớp PVDF/GO/CS đối với ion kim loại nặng, cụ thể là ion mangan ( $Mn^{2+}$ ).

### **3. Đối tượng và phạm vi nghiên cứu của đề tài**

• Đối tượng nghiên cứu của đề tài:

- Màng vật liệu đa lớp chế tạo từ các thành phần PVDF, GO, CS có cấu trúc hình thái, tính chất hóa lý phù hợp và khả năng hấp phụ ion kim loại nặng ( $Mn^{2+}$ ) cao.

• Phạm vi nghiên cứu của đề tài:

- Nghiên cứu quy trình chế tạo màng lọc hai lớp: (1) lớp màng sợi PVDF/GO; (2) lớp phủ CS trên màng sợi PVDF/GO.

- Đánh giá cấu trúc hình thái, tính chất hóa lý của màng.

- Khảo sát các yếu tố có ảnh hưởng đến khả năng hấp phụ ion kim loại nặng của màng PVDF/GO/CS: phương pháp chế tạo lớp CS, độ pH của dung dịch, nồng độ dung dịch hấp phụ và nồng độ CS sử dụng và thời gian hấp phụ.

### **4. Phương pháp nghiên cứu**

- Sử dụng phương pháp electrospinning kết hợp phương pháp phủ màng để chế tạo màng sợi đa lớp PVDF/GO/CS.

- Nghiên cứu hình thái bề mặt màng đa lớp bằng phương pháp hiển vi điện tử quét (Scanning Electron microscopy – SEM).

- Phân tích cấu trúc hóa học của vật liệu bằng phương pháp Raman.

- Xác định các tính chất hóa lý của vật liệu: độ bền nhiệt bằng phương pháp phân tích nhiệt trọng lượng TGA, độ thấm ướt bằng phương pháp hấp thụ butanol và góc tiếp xúc với nước.

- Xác định nồng độ ion kim loại nặng trong nước bằng phương pháp phổ cảm ứng khối phổ plasma (ICP/MS).

## **5. Ý nghĩa có khoa học thực tiễn của đề tài**

Việc thiết kế về cấu trúc, thành phần và phương pháp chế tạo màng đa lớp PVDF/GO/CS hoạt động trên nguyên tắc hấp phụ để loại bỏ ion kim loại nặng có những điểm mới, đem lại ý nghĩa khoa học, thiết thực như sau:

Thứ nhất, vật liệu chế tạo màng lọc hấp phụ mới trên cơ sở kết hợp của ba thành phần là PVDF, GO và CS. Trong đó CS là thành phần có thể thu được từ quá trình xử lý phế phẩm của ngành công nghiệp thủy sản có nguồn gốc từ vỏ của các loài giáp xác như tôm, cua. Như vậy, đề tài hướng tới việc tận dụng nguồn nguyên liệu dồi dào trong tự nhiên để biến tính tính chất của màng lọc ứng dụng trong xử lý môi trường.

Thứ hai, màng lọc hai lớp PVDF/GO/CS được chế tạo trong nghiên cứu này làm việc theo cơ chế lọc cơ học và lọc hấp phụ. Trong đó, lớp thứ nhất là lớp PVDF/GO có độ xốp lớn giúp lưu lượng dòng chảy qua màng nano lớn hơn, lớp màng này cũng có khả năng hấp phụ ion kim loại nặng bởi thành phần GO. Lớp thứ hai là lớp màng mỏng CS có vai trò chống tắc cho màng, đồng thời đây cũng là lớp màng có khả năng hấp phụ ion kim loại tốt. Do đó màng PVDF/GO/CS tạo thành có thể giải quyết được các nhược điểm vốn có của màng lọc thông thường.

Thứ ba, đề tài này áp dụng một kĩ thuật còn khá mới ở Việt Nam (phương pháp electrospinning) để chế tạo ra vật liệu mới (màng lọc hấp phụ), mở ra một hướng tiếp cận khác trong nghiên cứu khoa học ở Việt Nam. Ưu điểm của phương pháp electrospinning chính là tạo màng với cấu trúc mao quản đồng nhất, có sự kết nối giữa các mao quản, diện tích bề mặt riêng lớn và dễ dàng biến tính tính chất bề mặt đã giúp cho màng sợi này trở thành vật liệu tiềm năng để loại bỏ các tạp chất hữu cơ và ion kim loại độc khỏi dung dịch nước.

## **6. Cấu trúc của luận văn**

Luận văn gồm có 3 chương:

Chương 1: Tổng quan

Chương 2: Phương pháp, kỹ thuật nghiên cứu

Chương 3: Kết quả và thảo luận

## CHƯƠNG 1: TỔNG QUAN

### 1.1 Tình hình ô nhiễm và phương pháp xử lý ô nhiễm kim loại nặng trong nước

Xuất phát từ sự phát triển kinh tế và gia tăng dân số khiến cho môi trường nói chung và nguồn nước nói riêng sẽ ngày càng bị ô nhiễm. Trong đó, nguyên nhân chính của sự ô nhiễm này gây ra bởi các kim loại nặng có nguồn gốc từ công nghiệp và giao thông vận tải. Việc xử lý ô nhiễm môi trường nước, đặc biệt là ô nhiễm nước bởi kim loại nặng đang ngày càng được quan tâm. 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 này bao gồm asen (As), cadimi (Cd), đồng (Cu), thủy ngân (Hg), mangan (Mn), chì (Pb), v.v... Các kim loại nặng này 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]. Trong đó, ion mangan trong nước tồn tại dưới dạng ion hòa tan  $Mn^{2+}$ , nếu sử dụng lâu dài nguồn nước chứa hàm lượng  $Mn^{2+}$  nằm ngoài ngưỡng giới hạn cho phép, con người sẽ mắc một số bệnh về hệ thần kinh, bị ngộ độc, gây ảnh hưởng xấu đến một số hệ cơ quan như phổi và tim mạch. Sử dụng nguồn nước bị nhiễm  $Mn^{2+}$  trong thời gian dài cũng làm giảm khả năng ngôn ngữ, giảm khả năng vận động, thậm trí lâu ngày dẫn đến hệ thống thần kinh không được bình thường [5, 6]. Phân tích hàm lượng nước ngầm tại một số địa phương ở Việt Nam cho thấy hơn 70% số mẫu nước ngầm có nồng độ  $Mn^{2+}$  vượt quá tiêu chuẩn cho phép trong nước ăn uống của Việt Nam [7]. Mặc dù tác hại của  $Mn^{2+}$  đến sức khỏe con người là khôn lường, hiện nay các nghiên cứu xử lý nguồn nước ô nhiễm  $Mn^{2+}$  còn rất nhiều hạn chế.

Vấn đề xử lý ô nhiễm môi trường nước bị nhiễm kim loại nặng đã, đang và ngày càng được quan tâm hướng đến. 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 [8] (Bảng 1.1). Trong đó, các thành phần bao gồm nồng độ kim loại nặng trong nước, thành phần nước, chi phí đầu tư và vận hành, sự tác động đến môi trường và điều kiện thực hiện đều ảnh hưởng đến việc lựa chọn phương pháp thực hiện. 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].

**Bảng 1. 1: Một số phương pháp xử lý ô nhiễm kim loại nặng**

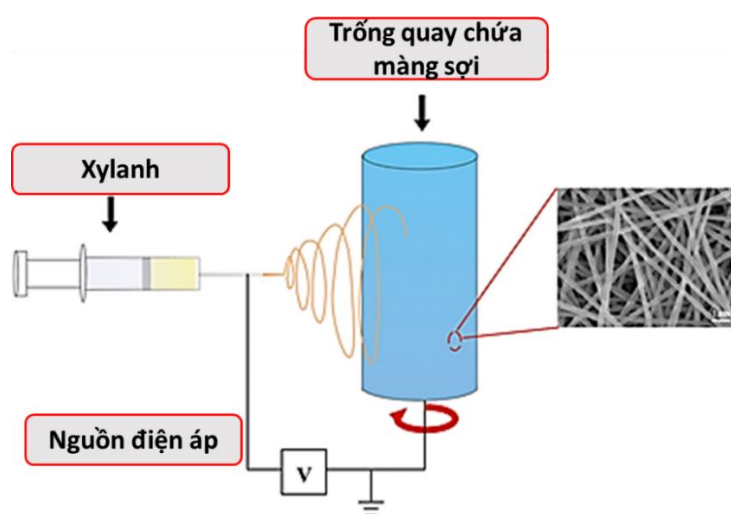
Phương pháp	Ưu điểm	Nhược điểm
Phương pháp hấp phụ	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Chủ yếu để xử lý kim loại nặng có nồng độ thấp, phương pháp này có tính chọn lọc cao.</li> <li>- Có tính đơn giản, dễ thực hiện với nguồn chất đa dạng</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Cần phải định kỳ thay thế hoặc phải thực hiện các quá trình tái sinh vật liệu hấp phụ.</li> <li>- Chi phí sử dụng trong phương pháp này khá cao.</li> </ul>
Phương pháp màng lọc	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Loại bỏ các loại vi sinh vật, tạp chất hữu cơ mà không tạo ra sản phẩm phụ có hại.</li> <li>- Độ chọn lọc cao và tiết kiệm năng lượng.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Chủ yếu xử lý kim loại ở nồng độ thấp.</li> </ul>
Phương pháp điện hóa	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Thực hiện đơn giản, không phải dùng đến hóa chất.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Tiêu tốn năng lượng điện.</li> <li>- Hiệu suất xử lý không cao.</li> </ul>
Phương pháp sinh học	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Xử lý kim loại nặng ở nồng độ cao, chi phí thấp.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Vật liệu hấp phụ cần có diện tích bề mặt riêng lớn.</li> </ul>
Phương pháp kết tủa hóa học	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Tiến hành đơn giản, dễ sử dụng, hiệu quả xử lý khá cao và có thể xử lý được nhiều kim loại cùng lúc.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Không thể xử lý được hoàn toàn khi nồng độ kim loại quá cao.</li> </ul>

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]. Màng lọc polyme thích hợp cho ứng dụng làm sạch nước do nó có độ bền cơ học, nhiệt và hóa học cao. Màng lọc polyme có thể được chế tạo bằng nhiều kỹ thuật khác nhau như phương pháp nghịch chuyển pha, polyme hóa bề mặt, kéo sợi điện trường (electrospinning), v.v... Trong đó màng sợi chế tạo bằng phương pháp electrospinning đang hứa hẹn là một vật liệu làm sạch nước đơn giản, dễ chế tạo và hiệu quả. Trong khuôn khổ nghiên cứu của đề tài này, lớp màng sợi PVDF chứa GO được chế tạo bằng phương pháp electrospinning với mục đích tạo ra lớp màng có cấu trúc xốp và có bề mặt riêng lớn.

## 1.2 Nguyên tắc làm việc và tính chất sợi thu bởi phương pháp electrospinning

### 1.2.1 Giới thiệu phương pháp electrospinning

Electrospinning là phương pháp chế tạo màng sợi với kích thước sợi trong khoảng vài nano mét đến vài micro mét [10]. Khi kích thước sợi giảm xuống kích thước nano mét thì màng sợi sẽ đạt được các tính chất thú vị như diện tích bề mặt riêng lớn, mao quản có kích thước nano, độ bền cơ học cao. Đây đều là những tính chất cần thiết đối với vật liệu lọc và hấp phụ loại bỏ tạp chất trong nước thải. Hệ thống electrospinning bao gồm một xylanh chứa dung dịch polyme có gắn với kim phun được nối với điện áp cao và bộ thu sản phẩm được nối với đất (Hình 1.1) [11].



Hình 1. 1: Hệ thống thiết bị electrospinning

Về cơ bản, quá trình electrospinning bao gồm việc áp dụng một lực điện trường giữa dung dịch polyme được đẩy qua đầu kim phun kim loại (điện cực dương hoặc âm) và bộ thu kim loại (điện cực đối). Bộ thu sản phẩm là một trống quay được giữ ở một khoảng cách nhất định đối với đầu kim phun. Lưu lượng dung dịch polyme đi qua kim phun được điều chỉnh bằng bơm micro lít. Bằng việc cung cấp một lực điện trường phù hợp, lực tương tác tĩnh điện thắng được sức căng bề mặt của dung dịch polyme, tạo thành dòng dung dịch mỏng phun ra từ giọt dung dịch polyme ở đầu kim phun. Dòng dung dịch tích điện và đầu tiên trải qua sự kéo dãn ổn định, sau đó kéo, uốn và bám ngẫu nhiên trên bộ thu sản phẩm. Trong quá trình di chuyển từ đầu kim phun đến bộ thu sản phẩm, dung môi được bay hơi gần như hoàn toàn để thu được sợi polyme rắn. Cuối cùng ta sẽ thu được các sợi nano polyme được tập trung ở bộ thu sản phẩm. Electrospinning là một kỹ thuật dễ dàng, linh hoạt, chi phí thấp, có khả năng biến đổi để sản xuất sợi nano polyme từ các dạng dung dịch polyme, polyme nóng chảy, nhũ tương hoặc huyền phù [12].

Các thông số hệ thống trong quá trình chế tạo ảnh hưởng đến việc hình thành màng sợi gồm khối lượng phân tử, độ nhớt, độ dẫn điện, sức căng bề mặt hay hằng số điện môi. Bên cạnh đó, sẽ có ảnh hưởng một số thông số quá trình như điện áp, khoảng cách đến bộ thu và tốc độ phun tốc độ phun [13, 14].

➤ *Khối lượng phân tử:*

Trọng lượng phân tử ảnh hưởng đến độ nhớt của dung dịch, từ đó ảnh hưởng đến khả năng phun sợi của dung dịch polyme. Khi khối lượng phân tử cao hòa tan trong dung môi sẽ cho dung dịch có độ nhớt cao, đồng thời dẫn đến nồng độ dung dịch cũng tăng theo. Trong khi đó điều kiện cần thiết để phun tạo được sợi là dung dịch phải chứa polyme có khối lượng phân tử vừa đủ và độ nhớt dung dịch vừa đủ.

➤ *Độ nhớt:*

Ở độ nhớt thấp dung dịch khi phun không tạo sợi mà phun ra ở dạng hạt. Nguyên nhân do ở độ nhớt thấp mật độ polyme trong dung môi thấp, làm cho các phân tử polyme bị ngăn cách nhau bởi dung môi nên chúng không thể liên kết được với nhau

để kéo thành sợi liên tục. Nếu độ nhớt dung dịch quá cao sẽ gây khó khăn cho việc bơm dung dịch qua đầu kim. Hơn nữa, khi độ nhớt quá cao, dung dịch sẽ bị đóng rắn ngay đầu kim phun, gây tắc đầu kim và không thể phun kéo sợi được.

➤ *Độ dẫn điện:*

Độ dẫn điện của dung dịch tăng, các điện tích xuất hiện nhiều hơn có thể xảy ra hiện tượng phun thành nhiều tia. Độ dẫn của dung dịch có thể được tăng lên bằng cách bổ sung các ion muối, khi đó sản phẩm màng sợi thu được sẽ có đường kính nhỏ hơn, mịn hơn. Nếu dung dịch không có tính dẫn điện, không hình thành sợi trong quá trình phun.

➤ *Sức căng bề mặt:*

Quá trình tạo sợi diễn ra được khi có một điện trường đủ lớn để lực điện trường kéo sợi ra thắng được sức căng bề mặt của giọt dung dịch ở đầu kim phun. Sức căng bề mặt lớn sẽ khó kéo sợi, vì cần áp một điện trường lớn để thắng lại sức căng đó.

➤ *Hằng số điện môi:*

Dung môi được chọn để hoà tan polyme dựa trên hai yếu tố là độ hoà tan và độ bay hơi. Do tính chất của mỗi dung môi khác nhau, cần lựa chọn được hệ dung môi có khả năng hoà tan được các polyme và có khả năng tương hợp với nhau để tạo ra một dung dịch đồng nhất. Để chế tạo sợi nano PVDF, hệ dung môi thường được sử dụng sẽ là hỗn hợp giữa một dung môi dễ bay hơi (axeton) và một dung môi bay hơi khó (dimethyl formamide) trong điều kiện độ ẩm môi trường cao (trên 70%). Tỷ lệ hai dung môi cũng ảnh hưởng lớn đến quá trình chuẩn bị dung dịch trước khi phun, khi thay đổi tỷ lệ dung môi sẽ dẫn đến thay đổi khả năng hoà tan của polyme trong dung môi và thay đổi độ nhớt của dung dịch nên cần một tỷ lệ dung môi cố định trong suốt quá trình thực nghiệm.

➤ *Điện áp:*

Điện áp là một trong những yếu tố quan trọng quyết định quá trình tạo màng sợi trong phương pháp electrospinning. Điện áp cao sẽ tạo ra các điện tích cần thiết trong dung dịch cùng với điện trường bên ngoài sẽ tạo ra quá trình quay điện khi lực tĩnh điện trong dung dịch vượt qua sức căng bề mặt của dung dịch. Ngoài ra, điện áp cao

còn có tác dụng làm giảm đường kính của sợi và khuyến khích sự bay hơi nhanh hơn để tạo ra sợi khô hơn. Tuy nhiên nếu điện áp cao quá sản phẩm có thể thu được các sợi nano không ổn định, không đồng đều và xuất hiện hạt. Ở điện áp quá thấp, có thể không kéo được sợi do lực kéo sợi nhỏ hơn sức căng bề mặt của giọt dung dịch đầu kim phun. Vậy nên cần điều chỉnh điện áp đến một giá trị phù hợp để sản phẩm đạt chất lượng tối ưu nhất.

➤ *Tốc độ phun:*

Đây là tốc độ để bơm lượng dung dịch polyme cần thiết cho quá trình phun điện. Đối với một điện áp nhất định, sẽ có một tốc độ bơm tương ứng để hình nón Taylor được duy trì ổn định. Đây chính là trường hợp lý tưởng để sợi phun ra liên tục và có kích thước đồng đều. Nếu tốc độ bơm nhỏ, lượng dung dịch cung cấp thấp hơn lượng dung dịch được kéo ra thì hình nón Taylor sẽ lùi vào trong kim phun gây đứt sợi, phun không liên tục. Nếu tăng tốc độ bơm, lượng dung dịch phun ra ở đầu kim nhiều hơn có thể khiến thời gian bay hơi dung môi lâu hơn, sợi lâu khô hơn hoặc xảy ra hiện tượng đóng rắn đầu kim.

➤ *Khoảng cách từ đầu kim đến bộ thu sản phẩm:*

Cần tối ưu một khoảng cách phải vừa đủ để sợi được kéo đến kích thước nano và đủ thời gian để dung môi bay hơi. Việc thay đổi khoảng cách có ảnh hưởng đến cường độ điện trường và thời gian bay hơi dung môi.

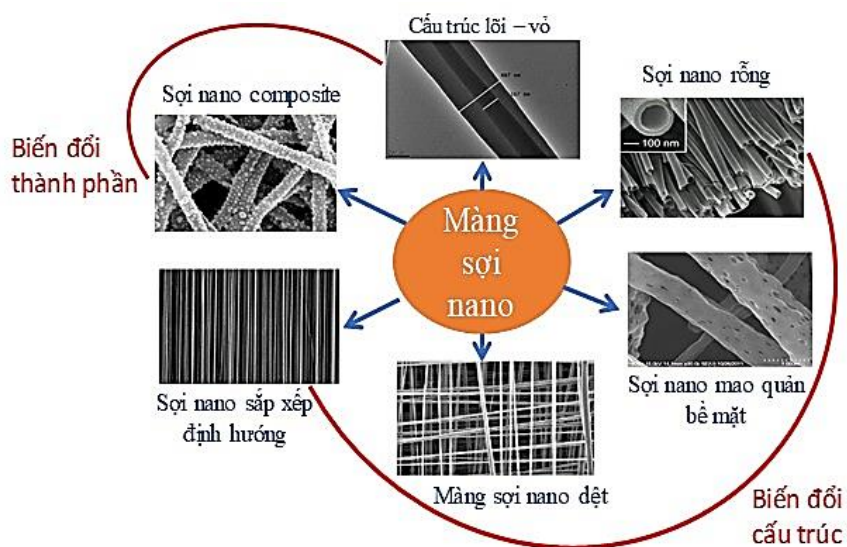
### ***1.2.2 Tính chất và ứng dụng sợi nano chế tạo bằng phương pháp electrospinning***

#### ***• Tính chất sợi nano***

Sợi nano polyme là vật liệu polyme dạng sợi có đường kính từ vài nanomet đến vài micromet, thông thường đường kính nằm trong phạm vi từ 100 nm đến 1  $\mu$ m. Các sợi nano tạo ra từ các polyme khác nhau sẽ có các tính chất cơ lý và ứng dụng khác nhau. Ngoài kích thước nano, sợi nano đã thu hút sự chú ý đặc biệt do nhiều đặc tính, bao gồm diện tích bề mặt lớn, độ xốp cao, dễ chế tạo, các đặc tính hóa học, vật lý và cơ học tốt, tính linh hoạt, cũng như khả năng kiểm soát hình thái so với những dạng vật liệu thông thường, phù hợp để ứng dụng trong nhiều lĩnh vực như y sinh, môi trường, năng lượng, cảm biến [15]. Với diện tích bề mặt riêng lớn và khả năng chức

hóa bề mặt, màng sợi nano có thể hấp phụ các chất bẩn từ nước ô nhiễm hiệu quả hơn nhiều so với màng xốp thông thường. Ngoài ra, màng sợi nano có độ xốp cao (khoảng 80%), các mao quản kết nối với nhau và sự phân bố kích thước mao quản có thể kiểm soát từ vài micromet đến dưới micromet. Đây là cấu trúc giúp làm tăng khả năng thấm thấu, giảm thiểu áp suất lọc và tăng lưu lượng lọc nước qua màng sợi nano so với các màng lọc thông thường khác [16].

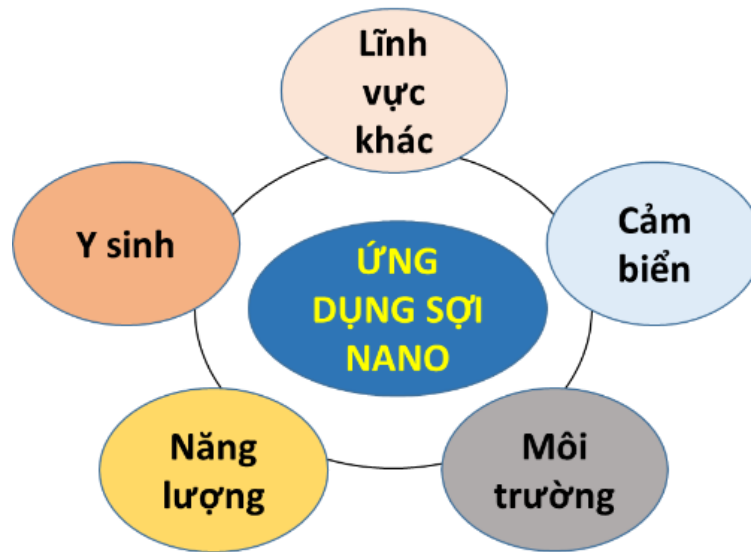
Phương pháp electrospinning chế tạo màng sợi nano khá đơn giản, phương pháp này có khả năng tạo ra hàng loạt sợi nano liên tục từ các polyme khác nhau và khả năng tạo ra sợi siêu mỏng với đường kính, thành phần và định hướng có thể kiểm soát được. Tính linh hoạt này cho phép kiểm soát hình dạng và sự sắp xếp của các sợi sao cho các cấu trúc khác nhau (hình 1.2) có thể được chế tạo tùy thuộc vào mục đích ứng dụng khác nhau.



**Hình 1. 2: Các dạng cấu trúc của sợi nano**

- **Ứng dụng sợi nano**

Hiện nay, các nhà khoa học, nhà đầu tư đã dành nhiều sự quan tâm đến các vật liệu kích thước nano. Nhờ những tính năng vượt trội của sợi nano nên nó có nhiều ứng dụng trong các lĩnh vực như năng lượng, môi trường, y sinh, cảm biến (Hình 1.3).



**Hình 1. 3: Ứng dụng của sợi nano**

Trong lĩnh vực y sinh, vật liệu nano được ứng dụng như vật liệu tiềm năng để điều trị và chẩn đoán. Các sợi nano có ứng dụng trong mô thần kinh và tim mạch, mô cơ xương, phân phối thuốc và vật liệu sinh học. Kỹ thuật electrospinning có thể tạo ra các sợi nano có kích thước nhỏ, mềm dẻo và có thể sử dụng làm các vật liệu sinh học thích hợp với cơ thể con người. Sợi nano ứng dụng làm băng vết thương thường có đặc điểm thấm khí cao, bảo vệ tốt vết thương khỏi bị nhiễm trùng và mất nước. Cấu trúc lý tưởng của băng vết thương được làm từ sợi nano polyme là độ xốp cao và che chắn tốt. Màng từ sợi nano polyme có khả năng kiểm soát nước do bay hơi, thẩm thấu dưỡng khí, thoát nước tốt do có độ xốp. Một ví dụ về khả năng chữa lành vết thương bởi màng sợi nano polylactic axit/curcumin [15] đã được báo cáo. Mặt khác, ứng dụng của sợi nano trong kỹ thuật mô xương cũng đang được chú trọng, bởi nó tạo ra một vật liệu linh hoạt để điều trị các chấn thương và biến dạng xương. Các sợi nano được tạo ra thông qua quá trình electrospinning có cấu trúc và đặc điểm giống như chất nền ngoại bào tự nhiên. Những giá thể này có thể được sử dụng để cung cấp các tác nhân hoạt tính sinh học thúc đẩy quá trình tái tạo mô.

Bên cạnh đó, sợi nano đã được khám phá rộng rãi cho các ứng dụng liên quan đến xúc tác, năng lượng, môi trường. Màng sợi nano có thể tách các ion độc hại như ion kim loại nặng, photphat và các chất hữu cơ gây ô nhiễm như chất nhuộm, thuốc

trừ sâu... thông qua cơ chế hấp phụ vật lý, hóa học hoặc tĩnh điện. Nhờ độ xốp lớn, diện tích bề mặt riêng cao và độ ổn định tuyệt vời, các sợi nano electrospinning làm bằng polyme là chất hỗ trợ tốt cho các hệ thống xúc tác khác nhau. Đến nay, sợi nano polyme đã được nghiên cứu như cảm biến khí, cảm biến hóa chất, cảm biến quang học và cảm biến sinh học. Ví dụ trong nghiên cứu của tác giả Jaritphun và cộng sự [17] đã sử dụng sợi nano làm điện cực hay màng cho chế tạo pin năng lượng mặt trời, pin sạc, tụ điện và pin nhiên liệu.

Ngoài ra, màng sợi nano được chế tạo bằng phương pháp electrospinning cũng đang hứa hẹn là một vật liệu làm sạch nước đơn giản, dễ chế tạo và hiệu quả cao. Việc thành công trong chế tạo màng sợi nano bằng phương pháp electrospinning đã mở ra những ứng dụng tiềm năng trong hầu hết các lĩnh vực của đời sống, sản xuất và nghiên cứu. Một số nghiên cứu chế tạo vật liệu màng sợi bằng phương pháp electrospinning ứng dụng làm màng hấp phụ được đưa ra trong bảng 1.2 sau:

**Bảng 1. 2: Một số nghiên cứu chế tạo vật liệu màng sợi bằng phương pháp electrospinning để ứng dụng làm màng hấp phụ**

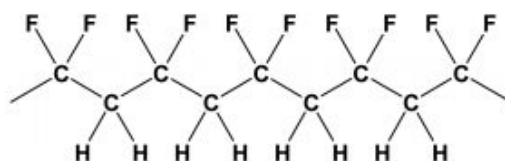
Polyme	Thành phần khác	Ứng dụng	Tài liệu tham khảo
Chitosan	Graphene oxide, Glyoxal (tác nhân liên kết chéo)	Loại bỏ ion $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Pb}^{2+}$ , $\text{Cr}^{6+}$	[18]
Polyacrylonitril	Graphene oxide	Loại bỏ Congo red	[19]
Chitosan	Polyacrylamit	Loại bỏ ion $\text{CrO}_4^{2-}$ , $\text{PO}_4^{3-}$	[20]
Polyacrylonitrile	Paraformaldehyt và phosphoric axit	Loại bỏ $\text{Pb}^{2+}$ , $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Ag}^+$ và $\text{Cd}^{2+}$	[21]
Polyurethane	$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ nano composit	Loại bỏ ion nitrat	[22]
Polyvinylalcohol	Nanozeolit	Loại bỏ $\text{Pb}^{2+}$ và $\text{Ni}^{2+}$	[23]



### 1.3 Đặc trưng tính chất và vai trò của thành phần cấu tạo màng PVDF/GO/CS

#### 1.3.1 Polyvinylidene fluoride

Polyvinylidene fluoride (PVDF) là một fluoropolyme nhiệt dẻo bán tinh thể, có độ tinh khiết cao [24]. PVDF chứa các mắt xích  $-(CH_2CF_2)-$  có độ bền cơ học lớn, độ ổn định nhiệt tốt và tương đối trơ về mặt hóa học. Polyvinylidene fluoride có cấu trúc phân tử là:



**Hình 1. 4: Cấu trúc của PVDF**

Với khả năng chịu nhiệt lên đến  $150^{\circ}\text{C}$ , PVDF thể hiện tốt của các đặc tính như: khả năng kháng hóa chất vượt trội, có độ bền cơ học cao, chịu nhiệt độ cao, chống oxy hóa, kháng thời tiết và kháng bức xạ. Vì vậy PVDF được ứng dụng trong các ngành công nghiệp như năng lượng, ô tô, máy bay và các ngành công nghiệp hóa dầu dựa trên tính chất có khả năng chống lại các tác nhân ăn mòn.

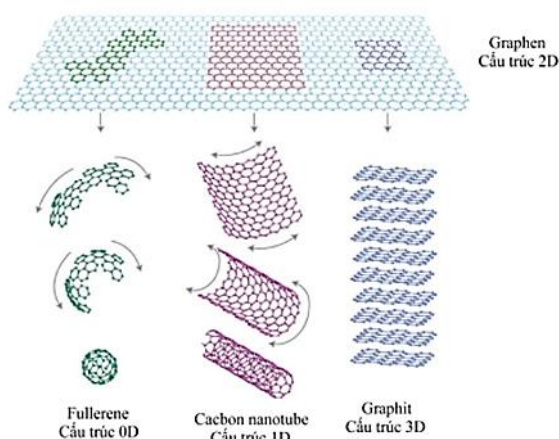


**Hình 1. 5: Một số ứng dụng của PVDF**

Đặc biệt, PVDF còn được biết đến với ứng dụng làm màng lọc do có những đặc tính nổi bật bao gồm tính kháng hóa chất và độ bền cơ học cao. Với các đặc tính là tính ổn định nhiệt, khả năng kháng hóa chất và khả năng xử lý làm cho PVDF trở nên lý tưởng để sử dụng trong các ứng dụng màng lọc y sinh và xử lý nước thải [25]. Đây cũng là ứng dụng chính mà đề tài nghiên cứu này muốn hướng đến nhằm xử lý nguồn nước thải bị ô nhiễm có chứa các ion kim loại nặng như  $Mn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ , v.v... Tuy nhiên, PVDF lại là một polyme kỵ nước nên thường dẫn đến làm giảm lưu lượng dòng chảy qua màng và làm tắc màng. Do đó để sử dụng PVDF làm màng lọc nước thì cần thiết phải biến tính nó. Một số nghiên cứu tiến hành làm tăng tính ưa nước của màng bằng cách trộn các chất vô cơ hay hữu cơ ưa nước vào PVDF. Ví dụ như các hạt oxit kim loại, ống nano cacbon, graphene kích thước nano được bổ sung để làm tăng tính thấm ướt, tăng độ chọn lọc và chống tắc màng [26].

### 1.3.2 Graphene oxide

Graphene là một mặt phẳng đơn lớp của những nguyên tử cacbon được sắp xếp chặt chẽ trong mạng tinh thể hình tổ ong 2 chiều (2D). Graphene được cuộn lại sẽ tạo nên dạng thù hình fullerene 0D, được quấn lại sẽ tạo nên dạng thù hình carbon nanotube 1D, hoặc được xếp chồng lên nhau sẽ tạo nên dạng thù hình graphite 3D (Hình 1.6) [27].



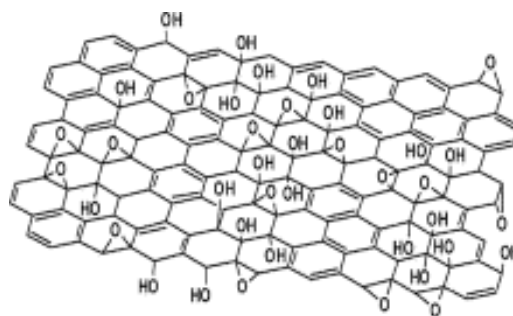
**Hình 1. 6: Cấu trúc cơ bản của vật liệu graphene [27]**

Đặc trưng cấu trúc của graphene là các nguyên tử carbon là được sắp xếp trên đỉnh các lục giác đều, cách nhau một khoảng cách nhất định là 1,42 Å và chúng được liên kết với nhau bởi các liên kết  $sp^2$ . Vì vậy mà graphene có những tính chất, đặc điểm ưu việt, và hiện trở thành vật liệu rất được quan tâm của các nhà nghiên cứu trong lĩnh vực khác nhau. Nhà khoa học Rajasekhar Balasubramanian đã thống kê lại các tính chất vật lý của graphene ở nhiệt độ phòng được trình bày trong bảng 1.3 [28]:

**Bảng 1. 3: Tính chất vật lý của đơn lớp graphene ở nhiệt độ phòng**

Đặc điểm	Giá trị
Mô đun	1100 GPA
Độ cứng	125 GPA
Độ linh động	$200\ 000\ \text{cm}^2\ \text{V}^{-1}\ \text{s}^{-1}$
Độ dẫn nhiệt	$5000\ \text{W}\ \text{m}^{-1}\ \text{K}^{-1}$
Chiều dài của liên kết C-C	0,142 nm
Diện tích bề mặt lý thuyết	$0,77\ \text{mg}\cdot\text{m}^{-2}$
Mật độ	$2630\ \text{m}^2\ \text{g}^{-1}$
Độ truyền quang	97,7%

Graphene oxide (GO) là graphene có gắn thêm các nhóm chức chứa oxy ưa nước như hydroxyl (-OH), epoxy (-O-), carbonyl (-C=O), carboxyl (-COOH), v.v ... trên bề mặt cơ bản và cạnh của chúng [29]. GO với tính chất cơ bản giống như graphene nên cũng đã được rất nhiều nhóm nghiên cứu phát triển GO làm chất hấp phụ, loại bỏ các chất ô nhiễm trong môi trường nước.



**Hình 1. 7: Cấu trúc cơ bản của GO theo Lerf – Klinowski [29]**

GO có chứa các nhóm chức phong phú do sự hình thành của các liên kết hydro hoặc do sự tương tác điện tử với các hợp chất hữu cơ có chứa oxi và nitơ. Vật liệu GO có tính chất ưa nước do bên trong cấu trúc của nó có chứa các nhóm chức chứa oxy phân cực. Với sự có mặt của các nhóm chức hoạt động như cacbonyl, epoxy, hydroxyl trên bề mặt của GO cho phép GO có thể tương tác với rất nhiều các phân tử khác. Thông qua phức bề mặt hoặc tương tác tĩnh điện giữa bề mặt âm GO và cation dương kim loại, có thể sử dụng GO để tách ion kim loại trong dung dịch. Quá trình hấp phụ các ion kim loại và hợp chất hữu cơ trên GO thường phụ thuộc nhiều vào độ pH và bản chất của các hợp chất hữu cơ (số lượng vòng thơm trong phân tử) mà không phụ thuộc đến lực ion. GO có cấu trúc dạng tấm nên diện tích bề mặt riêng lớn, có thể kết hợp với các thành phần khác nhau để tạo nên vật liệu composit có các tính chất vô cùng đặc biệt với các ứng dụng khác nhau. Các nghiên cứu cũng chỉ ra rằng, thành phần kết hợp với nó thông thường sẽ là các kim loại, oxit kim loại, khung kim loại hữu cơ, polyme, hợp chất hữu cơ, vật chất sinh học và các vật liệu nano [30].

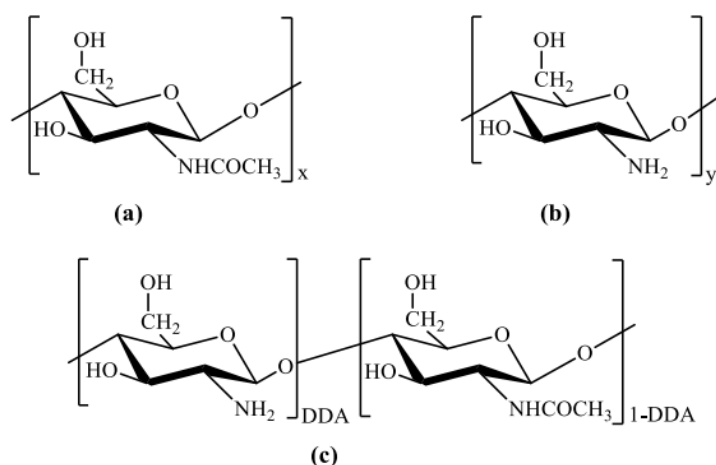
Vì vậy trong nghiên cứu này, lựa chọn sự kết hợp giữa vật liệu GO và polyme PVDF để tạo màng sợi nano composite với các tính chất và ứng dụng tối ưu là hướng đi được xác định. Sự kết hợp của hai thành phần vừa cải thiện tính kỵ nước của PVDF, đồng thời cũng làm tăng khả năng hấp phụ do sự có mặt thêm của vật liệu GO.

### **1.3.3 Chitosan**

Chitosan (CS) là dẫn xuất được tạo nên từ chitin, polyme tự nhiên có trữ lượng lớn thứ hai sau cellulose. Chitin có trong vỏ của các loài giáp xác như cua, tôm, mai mực và trong tế bào của một số loài nấm [31]. Cấu trúc của chitosan có các đơn vị monosaccharide (D-glucosamine) được liên kết với nhau bằng liên kết  $\beta$ -(1,4)-glycoside để tạo thành mạch phân tử thẳng dài.

Dựa trên lý thuyết cho thấy cấu trúc của chitin và CS rất khác nhau do sự có mặt của hai nhóm chức  $-\text{NHCOCH}_3$  và  $-\text{NH}_2$  ở vị trí  $\text{C}_2$  trong mạch đại phân tử. Nhưng trong thực tế cả hai nhóm chức trên đều hiện diện trong các phân tử chitin và phân tử CS (hình 1.8). Do đó, người ta sử dụng khái niệm mức deacetyl hoá (DDA)

trong phân tử để phân biệt chitin và CS. DDA sẽ được tính theo tỉ lệ giữa nhóm  $-NH_2$  với tổng số nhóm  $-NH_2$  và  $-NHCOCH_3$  có mặt trong phân tử chitin và CS. Nếu mức độ deacetyl hóa có tỷ lệ  $<50\%$  thì chất đó là chitin, còn nếu  $DDA > 50\%$  thì phân tử đó là CS [32].



**Hình 1. 8: Cấu trúc của (a) chitin trên lý thuyết (b) CS trên lý thuyết và (c) CS trong thực tế với  $DDA > 50\%$  [37]**

CS là một polysaccharide không mùi, có khối lượng phân tử lớn, tồn tại ở dạng rắn, có hình vảy theo các kích cỡ khác nhau, có nhiệt độ nóng chảy trung bình khoảng  $309 - 311\text{ }^\circ\text{C}$ , có màu trắng hoặc vàng nhạt. CS tan tốt trong dung dịch của một số axit nhưng không tan trong nước [31-33]. Vì thế mà khả năng ứng dụng của CS bị hạn chế rất nhiều, đặc biệt là trong lĩnh vực y dược. Các nhà khoa học đã thực hiện rất nhiều nghiên cứu, để điều chế các dẫn xuất của CS bằng cách thực hiện các phản ứng ghép hay tương tác ion để thay đổi cấu trúc hóa học của nó. Tuy nhiên, chỉ có số ít các nghiên cứu tìm thấy được các dẫn xuất của CS có khả năng hòa tan trong dung môi hữu cơ thông thường [31].

Nhờ sự có mặt của nhóm chức  $NH_2$  trong phân tử mà CS có khả năng hoạt động hóa học cao hơn so với chitin, đặc biệt là khả năng tạo phức của nó. Các nghiên cứu đã đưa ra quy trình tạo phức của CS, từ đó tổng hợp các nhóm vật liệu có ứng dụng xử lý kim loại nặng, chất màu hữu cơ trong nước ô nhiễm. Khả năng hấp phụ các cation kim loại hóa trị hai và hóa trị ba lên màng CS đã có trong nghiên cứu của Rhazi

và cộng sự [34]. Sự giảm dần khả năng tạo phức của các cation kim loại đã được ghi nhận theo thứ tự như sau:

Kim loại hóa trị II:  $Cu^{2+} \geq Hg^{2+} > Zn^{2+} > Cd^{2+} > Ni^{2+} > Co^{2+} \approx Ca^{2+}$

Kim loại hóa trị III:  $Eu^{3+} \geq Nd^{3+} > Cr^{3+} \approx Pr^{3+}$

## 1.4 Tình hình nghiên cứu trong và ngoài nước

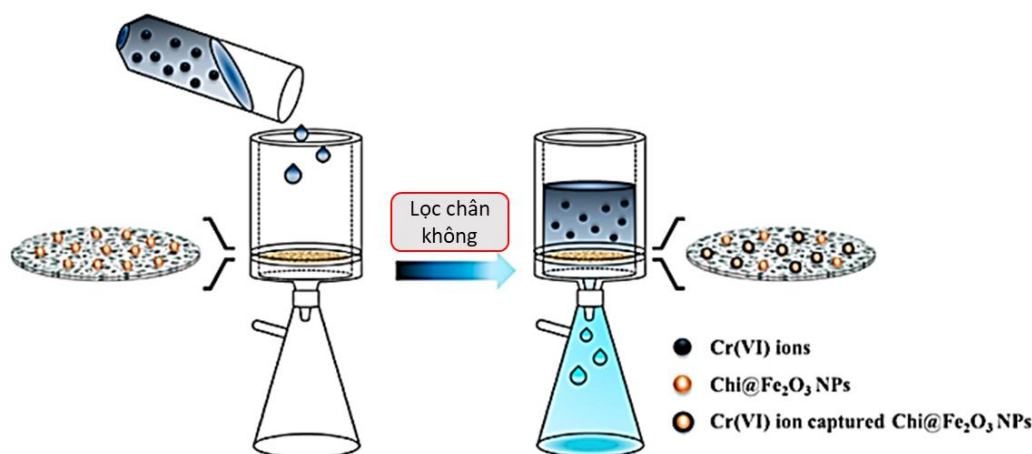
### 1.4.1 Tình hình nghiên cứu thế giới

Hầu hết các nghiên cứu cho thấy rằng biến tính bề mặt của màng sợi bằng cách trộn polyme với các tác nhân biến tính có thể tạo ra một số đặc tính hấp phụ mong muốn. Các nghiên cứu đều hướng tới nâng các hiệu quả hấp phụ đồng thời đảm bảo thông lượng dòng chảy qua màng, độ chọn lọc và khả năng chống tắc của màng cao. CS và GO đều được đánh giá là những vật liệu có khả năng hấp phụ kim loại tốt. Tuy nhiên, việc thu hồi và tái sử dụng các vật liệu này sau quá trình hấp phụ là rất khó khăn. Vì vậy, để có khả năng ứng dụng cao thì người ta phải chế tạo vật liệu composit với CS hoặc GO.

Nhóm tác giả Jeong [35] đã chế tạo màng composit PVDF/GO bằng phương pháp electrospinning ứng dụng để loại bỏ  $Pb^{2+}$  và  $Cd^{2+}$  trong dung dịch nước. Màng sợi PVDF/GO thể hiện đặc tính ưa nước mặc dù kết quả phân tích FTIR cho thấy chỉ một lượng rất nhỏ GO có trên bề mặt của sợi, còn đa phần nằm bên trong sợi PVDF. Theo kết quả lọc đối với dung dịch ion  $Pb^{2+}$  và  $Cd^{2+}$  thì tốc độ loại bỏ ion  $Pb^{2+}$  và  $Cd^{2+}$  bằng màng PVDF/GO tăng dần theo thời gian và đạt 95,2% đối với ion  $Pb^{2+}$  và 98,3% đối với ion  $Cd^{2+}$  sau 2 giờ. Nghiên cứu đã cho thấy tiềm năng lớn của màng composit PVDF/GO sử dụng cho hệ thống xử lý nước thải.

Gần đây, các nghiên cứu chế tạo vật liệu trên cơ sở CS để hấp phụ các kim loại nặng cũng đã được nhiều tác giả báo cáo. Năm 2022, nhóm nghiên cứu của Jung Eun Park và cộng sự [36] chế tạo một màng hấp phụ mới bằng cách cố định oxit sắt phủ CS ( $Chi@Fe_2O_3$ ) trên màng poly vinylidene fluoride ưa nước có sẵn trên thị trường thành nano composite  $Chi@Fe_2O_3$ -PVDF để loại bỏ các chất độc hại trong dung dịch nước. Nghiên cứu sử dụng hệ thống lọc chân không, các hạt nano oxit sắt phủ CS

được cố định ổn định trên màng thể hiện màu vàng nâu đồng nhất. Quá trình loại bỏ  $\text{Cr}^{6+}$  sử dụng màng nano  $\text{Chi@Fe}_2\text{O}_3\text{-PVDF}$  bằng hệ thống lọc được minh họa trong hình 1.9. Kết quả cho thấy hiệu quả loại bỏ  $\text{Cr}^{6+}$  cao nhất tại  $\text{pH}=4$  với dung lượng hấp phụ là 14,104 mg/g trong điều kiện dòng vào liên tục.

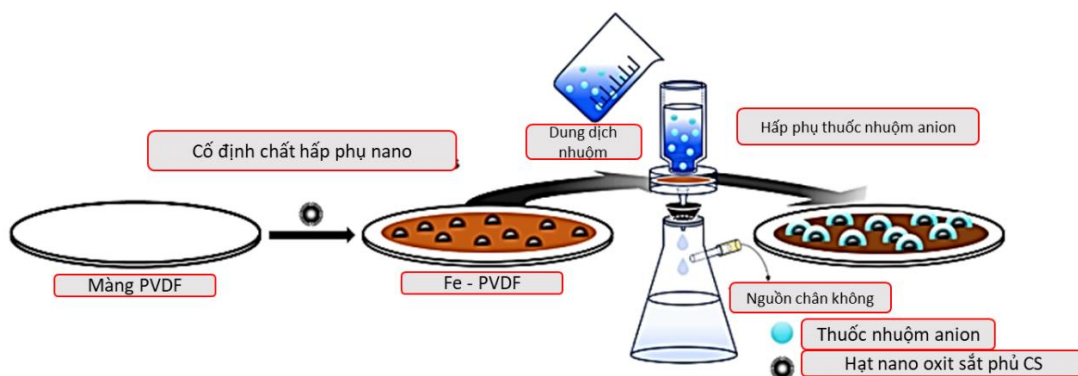


**Hình 1. 9: Quy trình loại bỏ  $\text{Cr(VI)}$  sử dụng màng poly(vinylidene fluoride) nanocompozit sắt phủ chitosan ( $\text{Chi@Fe}_2\text{O}_3\text{-PVDF}$ ) [36]**

Trong nghiên cứu của Majid Aliabadi và cộng sự [37] màng sợi nano CS/hydroxyapatite được tổng hợp bằng quy trình electrospinning để ứng dụng loại bỏ các ion kim loại nặng. Kết quả nghiên cứu cho thấy dung lượng hấp phụ cực đại của màng CS/hydroxyapatite đối với ion chì, coban, niken theo thứ tự lần lượt là 296,7 mg/g, coban 213,8 mg/g, niken 180,2 mg/g sau thời gian cân bằng hấp phụ 30 phút, tại nhiệt độ  $45^\circ\text{C}$ . Khả năng tái sử dụng của màng sợi nano tổng hợp được xác định sau năm chu kỳ hấp phụ-giải hấp và kết quả cho thấy rằng những màng này có thể được sử dụng rộng rãi trong các hoạt động công nghiệp.

Một nghiên cứu khác [38] đã chỉ ra khả năng hấp phụ loại bỏ ion thuốc nhuộm của màng PVDF biến tính bởi vật liệu nano oxit sắt phủ CS@Fe-PVDF. Kết quả nghiên cứu cho thấy trong điều kiện axit, khả năng loại bỏ thuốc nhuộm của màng CS@Fe-PVDF tăng lên đáng kể do bề mặt tích điện dương của chất hấp phụ tương tác hiệu quả hơn với chất ô nhiễm (hình 1.10). Dung lượng hấp phụ đối với màu xanh Evans (EB) là 434,78 mg/g phù hợp tốt với mô hình đẳng nhiệt Langmuir. Hơn nữa,

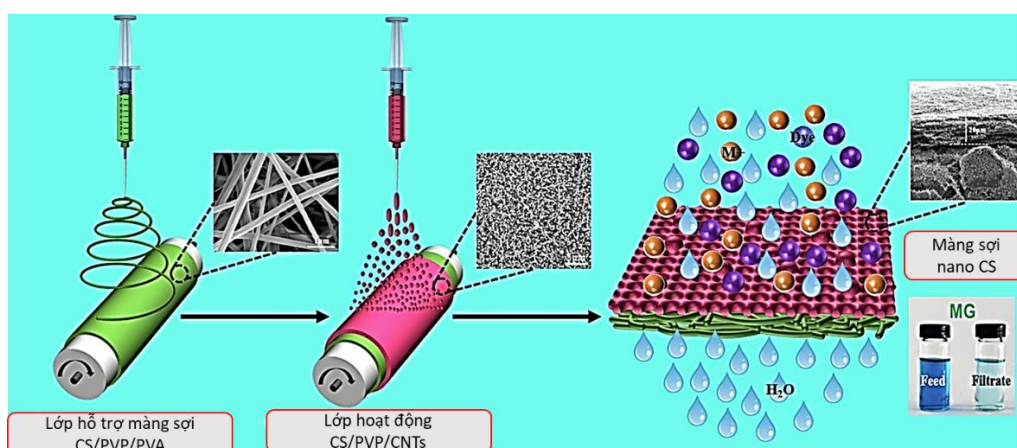
CS@Fe-PVDF có thể được tái sử dụng bằng một bước rửa đơn giản trong dung dịch kiềm, vì thế màng composit được áp dụng nhiều lần mà hiệu suất hấp phụ của nó không giảm đáng kể. Màng với thành phần tương tự đã được áp dụng thêm để loại bỏ năm loại thuốc nhuộm anion khác nhau, thể hiện hiệu quả cao, cho thấy ứng dụng xử lý nguồn nước nhiễm bẩn hiệu quả của màng composit.



**Hình 1. 10: Mô hình chế tạo và loại bỏ thuốc nhuộm của màng Fe-PVDF [38]**

Trong nghiên cứu của nhóm tác giả ShupingWu năm 2022 [39], một màng sợi nano có cấu trúc hai lớp được tổng hợp để ứng dụng xử lý nước thải. Lớp đầu tiên là sợi nano CS/polyvinylpyrrolidone (PVP)/rượu polyvinyl (PVA) xốp được chế tạo bằng phương pháp electrospinning, còn lớp thứ hai là các ống nano cacbon (CNTs) có hoạt tính. Quy trình chế tạo và loại bỏ ion được mô tả trong hình 1.11. Việc kết hợp của các thành phần tạo màng sợi hai lớp giúp màng có tiềm năng lớn trong lĩnh vực lọc nước, do độ xốp cao và diện tích bề mặt riêng lớn. Các màng tối ưu được hình thành với độ dày 20  $\mu\text{m}$  và độ nhám 142 nm cho thấy khả năng loại bỏ tốt các ion kim loại nặng:  $\text{Cu}^{2+}$  (95,68%),  $\text{Ni}^{2+}$  (93,86%),  $\text{Cd}^{2+}$  (88,52%),  $\text{Pb}^{2+}$  (80,41%), xanh malachit (87,20%), xanh metylen (76,33%) và tím pha lê (63,39%). Hơn nữa, màng còn thể hiện đặc tính ổn định lâu dài trong quá trình lọc góp phần cung cấp một phương pháp mới để chế tạo màng tiên tiến trong xử lý nước ô nhiễm.





**Hình 1. 11: Quy trình chế tạo và loại bỏ ion của màng CS/PVP/PVA/CNTs [39]**

Các nghiên cứu cũng cho thấy rằng một màng lọc hiệu quả để loại bỏ các tạp chất dạng hạt thường có cấu trúc gồm hai hay ba lớp. Trong đó lớp trên cùng là lớp màng mỏng ưa nước giúp màng lọc thấm ướt nước tốt và chống tắc màng khi lọc, lớp thứ hai là lớp màng sợi nano có cấu trúc mao quản kết nối được chế tạo bằng phương pháp electrospinning và lớp thứ ba là màng sợi micro có vai trò tăng độ bền cơ học của màng lọc. Với cấu trúc này, màng lọc có lưu lượng dòng qua màng lớn và khả năng chống tắc cao [40, 41].

Từ các nghiên cứu cho thấy rằng biến tính bề mặt của màng sợi bằng cách trộn polyme với các tác nhân biến tính có thể tạo ra một số đặc tính hấp phụ mong muốn. Các nghiên cứu đều hướng tới nâng các hiệu quả hấp phụ đồng thời đảm bảo thông lượng dòng chảy qua màng, độ chọn lọc và khả năng chống tắc của màng cao. Đề tài dựa trên ý tưởng tiến hành chế tạo một loại vật liệu màng lọc hấp phụ mới trên cơ sở kết hợp của ba thành phần là PVDF, GO và CS. Màng sợi PVDF chứa thành phần GO được chế tạo bằng phương pháp electrospinning với những cải tiến để làm tăng sự có mặt của GO trên bề mặt sợi PVDF, từ đó tăng khả năng hấp phụ các ion kim loại nặng. Tính ưa nước của màng sợi PVDF/GO được cải thiện, tạo thuận lợi cho việc kết dính với lớp màng CS phía trên, đảm bảo độ ổn định khi sử dụng làm màng lọc.

### ***1.4.2 Tình hình nghiên cứu tại Việt Nam***

Hấp phụ là một phương pháp chủ yếu và rất hiệu quả trong việc xử lý nước thải. Đây là một hiện tượng xảy ra ở bề mặt, trong đó các chất bị hấp phụ hút bám vào bề mặt của vật liệu hấp phụ rắn bằng liên kết vật lý hay liên kết hóa học. Trong nước, các nghiên cứu chế tạo composit của CS hoặc composit của GO ứng dụng làm vật liệu hấp phụ cũng đã được báo cáo.

Sự kết hợp của thành phần GO với các oxit kim loại tạo thành vật liệu tổ hợp có khả năng hấp phụ rất tốt các chất gây ô nhiễm trong nước bao gồm cả chất vô cơ và hữu cơ. Các nghiên cứu trong nước chủ yếu chức hóa GO với các oxit kim loại như  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$  để làm tăng ứng dụng hấp phụ ion kim loại nặng [42]. Nghiên cứu của tác giả Nguyễn Mạnh Tường [43] cho thấy, vật liệu tổ hợp  $\text{GO}/\text{MnO}_2$  tổng hợp từ GO bằng phương pháp đồng kết tủa cho kết quả hấp phụ cao hơn hẳn so với GO và  $\text{MnO}_2$ . Khảo sát khả năng loại bỏ  $\text{As}^{3+}$  trong môi trường nước của vật liệu cho thấy dung lượng hấp phụ cực đại của  $\text{GO}/\text{MnO}_2$ ,  $\text{MnO}_2$  và GO tương ứng là 85,5 mg/g, 24,4 mg/g và 3,6 mg/g.

Năm 2021, tác giả Mai Đức Dũng cùng cộng sự [44] đã tổng hợp vật liệu nanocomposite  $\text{GO}/\text{Fe}_3\text{O}_4$  (GFO) trên nền than hoạt tính (AC) được sử dụng để loại bỏ Asen trong nước các giếng khoan. Khả năng hấp phụ  $\text{As}^{5+}$  của vật liệu nanocomposite  $\text{GO}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AC}$  được nghiên cứu tại các giá trị pH khác nhau. Kết quả nghiên cứu đã cho thấy khả năng hấp phụ  $\text{As}^{5+}$  đạt 98% trong thời gian 60 phút ở pH = 6, dung lượng hấp phụ đạt 14,74 mg/g. Trong số các oxit kim loại, oxit sắt  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  khá được quan tâm vì khả năng hấp phụ cao, có khả năng tái sinh, khả năng thu hồi do từ tính sắt từ  $\text{GO}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

Các nghiên cứu chế tạo vật liệu trên cơ sở chitosan để hấp phụ các kim loại nặng cũng đã được nhiều tác giả báo cáo. Năm 2016, tác giả Nguyễn Thị Cẩm Trang (Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG- HCM) cùng cộng sự [45] đã tổng hợp thành công màng từ CS và Zeolite ( $\text{CS}/\text{Ze}$ ) sử dụng chất liên kết là glutaral andehit. Tỷ lệ thành phần CS trong màng thay đổi vẫn đảm bảo được tính chất cơ học và độ

bên của màng. Theo đó, kết quả loại bỏ ion kim loại nặng trong nước cho thấy màng có tỷ lệ CS/Zeolite với 70% CS và 30% Zeolite cho kết quả loại bỏ ion kim loại cao nhất. Hiệu suất loại bỏ ion kim loại nặng là Hg (82,50%), As (89,47%), Cr (95,63%), Cd (86,45%). Như vậy khả năng loại bỏ kim loại sắp xếp theo thứ tự: Cr > As > Cd > Hg > Pb > Cu. Mặt khác, nhóm nghiên cứu của tác giả Nguyễn Xuân Trung cũng đã biến tính thành công CS bằng cách hòa tan CS và bột than hoạt tính trong dung dịch acid acetic rồi chuyển dung dịch về dạng rắn dưới hạt hình cầu, sau đó ghép mạch bằng glutaral andehit, sản phẩm thu được rửa sạch và sấy khô [46]. Tác giả sử dụng vật liệu đã được điều chế để nghiên cứu hấp phụ Cr(VI), kết quả công bố cho thấy cả hai ion đều được hấp phụ tốt ở pH thấp và dung lượng hấp phụ cực đại đối với Cr(VI) và Cr(III) lần lượt là 172,41 mg/g và 17,09 mg/g. Tuy nhiên, nhược điểm của các vật liệu trên cơ sở chitosan để hấp phụ ion kim loại nặng là khả năng thu hồi và tái sử dụng của vật liệu sau khi hấp phụ gặp nhiều khó khăn.

Qua nghiên cứu tổng quan trên thấy rằng các vật liệu tổng hợp trên cơ sở GO và CS được chủ yếu sử dụng làm vật liệu hấp phụ mà chưa có định hướng chế tạo dạng màng lọc. Vậy nên nghiên cứu chế tạo màng lọc đa lớp PVDF/GO/CS là một hướng tiếp cận khá mới mẻ về thành phần vật liệu cũng như phương pháp chế tạo so với các nghiên cứu trong và nước ngoài. Vì vậy, đề tài định hướng tìm kiếm một loại màng lọc mới được chế tạo bằng phương pháp mới, phù hợp, đồng thời màng lọc làm việc theo cơ chế lọc và hấp phụ để giải quyết được vấn đề ô nhiễm ion kim loại nặng trong nước. Đây là một hướng đi thiết thực, có cơ sở và nhiều ý nghĩa thực tiễn.

## CHƯƠNG 2: PHƯƠNG PHÁP, KỸ THUẬT NGHIÊN CỨU

### 2.1 Hóa chất và thực nghiệm

#### 2.1.1 Hóa chất

Các hóa chất và mẫu nước thực sử dụng trong nghiên cứu được liệt kê trong bảng 2.1

**Bảng 2. 1: Một số hóa chất sử dụng**

STT	Tên hóa chất	Ký hiệu	Thông số	Nguồn gốc
1	Polyvinylidene fluoride	PVDF Kynar@761	Khối lượng phân tử 30.000 Da	Hàn Quốc
2	Chitosan	CS	Khối lượng phân tử 30.000 và độ decetyl hóa $\geq 95\%$ ),	Trung Quốc
3	Dimethylformamide	DMF	Tinh khiết 99.9%	Trung Quốc
4	Acetone	CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	Tinh khiết 99.9%	Trung Quốc
5	Mangan sulfat	MnSO <sub>4</sub> .H <sub>2</sub> O	Tinh khiết $\geq 99\%$	Trung Quốc
6	Graphene oxide	GO	Dạng bột	Được tổng hợp từ graphite theo tài liệu [47]
7	Ethanol	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	Tinh khiết $\geq 99,7\%$	Trung Quốc
8	Axit clohidric	HCl	Nồng độ 35%	Trung Quốc
9	Mẫu nước thực chứa Mn <sup>2+</sup>	Mẫu nước thực được lấy tại số 19 thôn 1 xã Quảng Bi, Chương Mỹ, Hà Nội.		

### 2.1.2 Dụng cụ và thiết bị

Các dụng cụ và thiết bị sử dụng trong nghiên cứu được liệt kê trong bảng 2.2.

**Bảng 2. 2: Dụng cụ và thiết bị sử dụng**

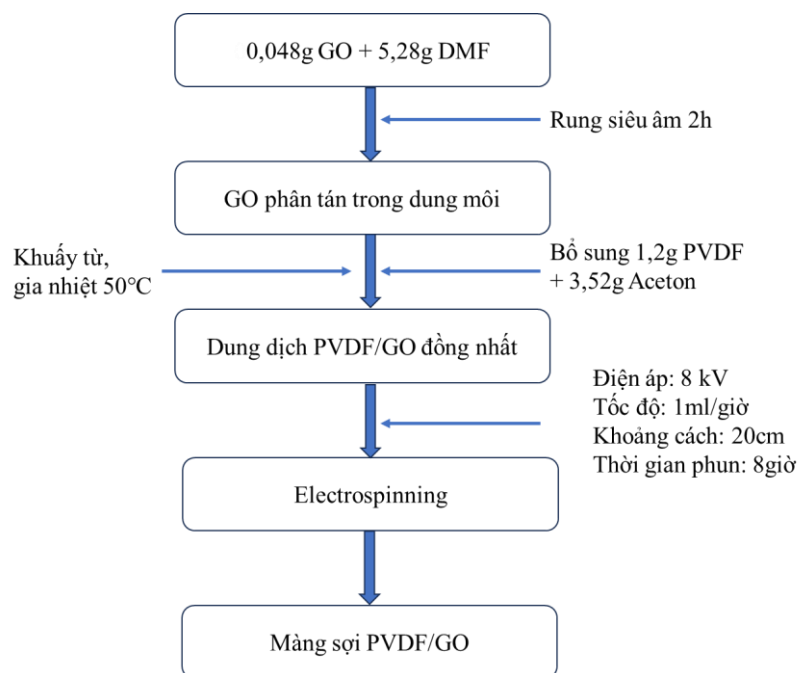
STT	Tên thiết bị	Hình ảnh	Mô tả
1	Hệ thống phun electrospinning		Gồm 3 bộ phận chính: bộ cao áp, bơm và bộ thu sản phẩm. Ngoài ra còn có thiết bị: đồng hồ đo độ ẩm, quạt hút, nhiệt độ.
2	Máy khuấy từ có gia nhiệt		Bao gồm điều chỉnh nhiệt độ (50°C) và tốc độ khuấy, giúp quá trình pha mẫu tạo dung dịch đồng nhất và nhanh hơn.
3	Tủ sấy		Sử dụng nhiệt độ từ 20-80°C, sấy mẫu và dụng cụ thí nghiệm.
4	Cân phân tích		Cân phân tích $10^{-4}$ . Cân khối lượng các mẫu có trọng lượng nhỏ, cần có độ chính xác cao.
5	Bể rung siêu âm		Rung siêu âm các mẫu có GO để phân tán đều.
6	Một số dụng cụ, vật tư khác		Ống đồng, con khuấy, giấy quỳ, lọ thủy tinh đựng dung dịch mẫu, cốc thủy tinh, giấy bạc, kim phun, xi lanh nhựa,...

## 2.2 Phương pháp tiến hành

### 2.2.1 Quy trình chế tạo màng PVDF/GO

Chuẩn bị dung dịch PVDF/GO: Cân 0,048g GO vào lọ thủy tinh có khuấy từ, sau đó bổ sung thêm 5,28g dung môi DMF. Hỗn hợp trên được đem rung siêu âm trong bể rung khoảng 2 giờ để GO phân tán đều. Sau đó thêm vào hỗn hợp này 1,2g PVDF và 3,52g aceton để đảm bảo % khối lượng GO chiếm 4% khối lượng so với khối lượng rắn và tỷ lệ dung môi DMF/aceton là 60/40. Hỗn hợp được khuấy bằng máy khuấy từ, có gia nhiệt ở 50 °C thu được dung dịch đồng nhất PVDF/GO. Chuẩn bị dung dịch theo quy trình kế thừa từ nghiên cứu trước của nhóm nghiên cứu [48].

Chế tạo màng PVDF/GO bằng phương pháp electrospinning được tham khảo từ nghiên cứu trước của nhóm [48]: Cho dung dịch đồng nhất PVDF/GO đã được chuẩn bị vào xi lanh dung tích 5 ml. Đầu xi lanh được gắn với kim phun có kích thước 24 gauge. Xi lanh được đặt trên hệ thống bơm và cố định lại, điều chỉnh tốc độ chạy là 1 ml/giờ bằng màn hình bơm. Khoảng cách từ đầu kim phun tới bộ thu sản phẩm được cố định là 20 cm. Đầu kim phun được nối với một nguồn cung điện áp. Điện áp đặt cho quá trình chế tạo màng sợi nano PVDF/GO là 8 kV.



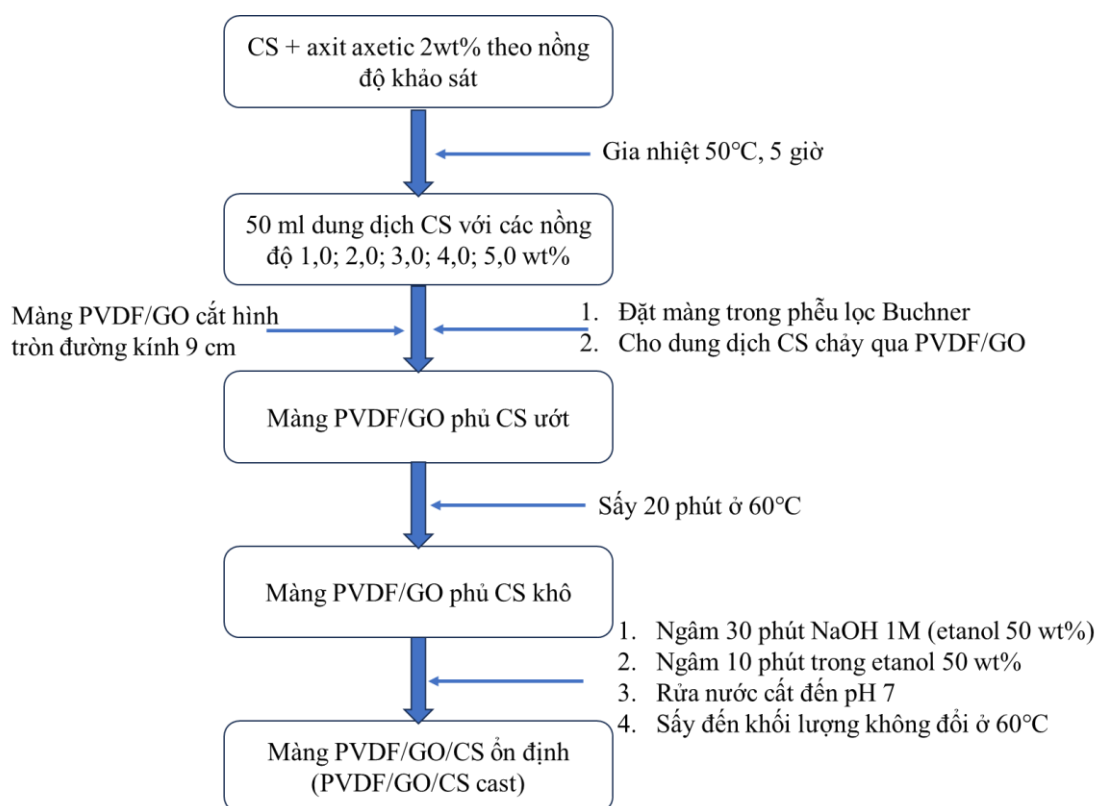
**Hình 2. 1: Sơ đồ tổng hợp màng PVDF/GO**

### 2.2.2 Quy trình phủ màng CS để chế tạo màng PVDF/GO/CS cast

Sau khi đã chế tạo được màng PVDF/GO, màng CS tiếp tục được phủ lên trên bề mặt màng PVDF/GO theo quy trình sau (hình 2.2):

- Chuẩn bị dung dịch CS: CS với các khối lượng khác nhau được hòa tan trong dung dịch axit axetic 2 % bằng khuấy từ gia nhiệt ở nhiệt độ 50 °C trong 5 giờ để thu được các dung dịch CS với các nồng độ 1; 2; 3; 4 và 5 %.

- Phủ màng CS trên màng PVDF/GO: Màng PVDF/GO được cắt thành hình tròn có đường kính 9 cm và được đặt vào trong phễu lọc Buchner. 50 ml dung dịch CS được đổ vào phễu lọc và tiến hành hút chân không để dung dịch CS từ từ chảy qua màng đến hết. Sau đó, màng được đem sấy ở nhiệt độ 60 °C trong 12 giờ. Tiếp theo, màng được ngâm 30 phút trong dung dịch NaOH 1 M trong ethanol 50 %. Sau đó màng tiếp tục được ngâm trong etanol 50 % khối lượng thời gian 10 phút, 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.

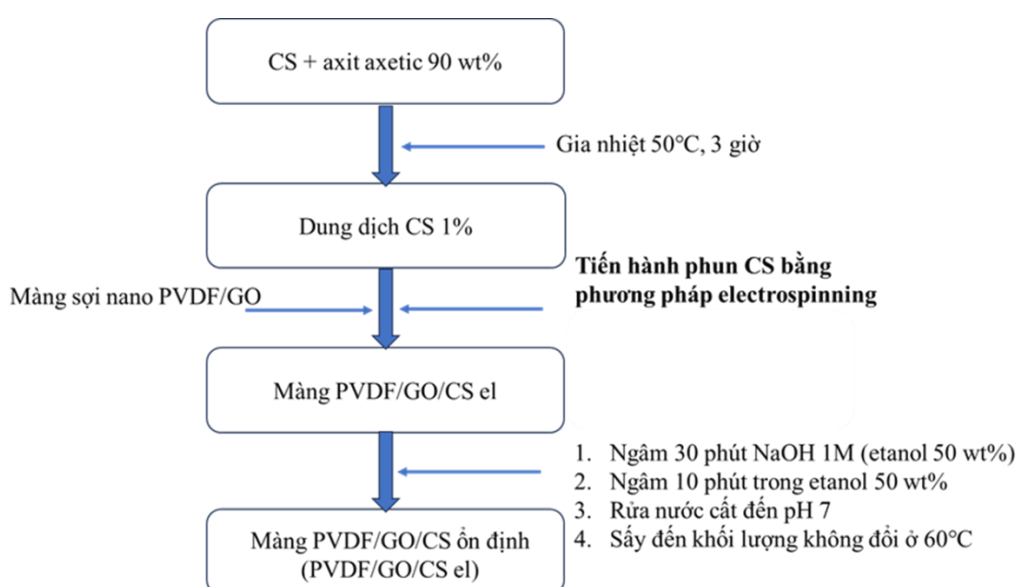


Hình 2. 2: Sơ đồ quy trình phủ màng CS để chế tạo màng PVDF/GO/CS cast

- Màng sau khi được tạo thành được đo chiều dày và khối lượng trước khi được sử dụng để lọc loại bỏ  $Mn^{2+}$ .
- Cân khối lượng màng trước và sau khi phủ lớp CS, để xác định tỷ lệ khối lượng giữa lớp CS và lớp PVDF/GO trong màng PVDF/GO/CS cast.

### 2.2.3 Quy trình phủ hạt CS để chế tạo màng PVDF/GO/CS el bằng electrospinning

Sau khi màng PVDF/GO được chế tạo, lớp hạt CS được phủ lên trên bề mặt màng sợi PVDF/GO theo quy trình 2.3, như sau:



**Hình 2. 3: Sơ đồ quy trình phủ lớp hạt CS để chế tạo màng PVDF/GO/CS el bằng electrospinning**

- Chuẩn bị dung dịch CS: Pha dung dịch CS theo nồng độ khảo sát trong khoảng từ 0,25 đến 1,5 % lượng trong dung môi axit axetic 90 % khối lượng. Hỗn hợp được khuấy gia nhiệt ở 50 °C trong 3 giờ để CS tan hoàn toàn trong axit.

- Phun hạt CS trên bề mặt màng sợi nano PVDF/GO: 4 ml dung dịch CS được hút vào xylanh nhựa. Đầu xylanh nhựa được nối với một kim phun bằng thép không gỉ có đường kính 24 gauge. Điều chỉnh tốc độ bơm trong khoảng 0,1 đến 0,3 ml/giờ. Khoảng cách từ kim phun đến bộ thu sản phẩm là 20 cm. Điện áp đặt cho quá trình chế tạo hạt CS được khảo sát trong khoảng 16 đến 24 kV. Thời gian phun tạo lớp CS



được điều chỉnh để tỷ lệ khối lượng của lớp CS và lớp PVDF/GO tương tự như với màng PVDF/GO/CS cast.

- Ổn định màng: màng được cắt thành các hình tròn đường kính 9 cm và màng được ngâm trong dung dịch NaOH 1 M trong etanol 50 % khối lượng. Sau 30 phút, màng được lấy ra rồi tiếp tục ngâm 10 phút trong etanol 50 % khối lượng, và màng được 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, thu được màng PVDF/GO/CS el ổn định.

Với các thông số chế tạo: nồng độ CS 1% khối lượng, tốc độ phun 0,2 ml/giờ và thời gian phun 20 giờ thì màng PVDF/GO/CS el được đảm bảo có tỷ lệ khối lượng của lớp CS và lớp PVDF/GO tương tự như với màng PVDF/GO/CS cast.

## **2.3 Các phương pháp phân tích đặc trưng vật liệu**

### ***2.3.1 Phương pháp hiển vi điện tử quét (SEM) và hiển vi điện tử truyền qua (TEM)***

Phương pháp SEM là phương pháp sử dụng chùm tia điện tử để tạo thành ảnh mẫu nghiên cứu. Ảnh SEM cho phép đánh giá hình thái sợi PVDF, sợi PVDF/GO và bề mặt màng CS. Ảnh chụp mặt cắt ngang của màng PVDF/GO/CS cho phép đánh giá khả năng gắn kết giữa CS và sợi PVDF. Phương pháp đo TEM là phương pháp sử dụng chùm điện tử có năng lượng cao chiếu xuyên qua mẫu để tạo ảnh mẫu nghiên cứu.

Ảnh SEM, TEM của màng PVDF/GO và ảnh SEM màng PVDF/GO/CS được chụp bằng máy JSM- 6510LV (SEM) và JEM-1010-JEOL (TEM), tại Viện Kỹ thuật Nhiệt đới – Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

### ***2.3.2 Xác định đặc trưng hóa học của màng bằng phổ Raman***

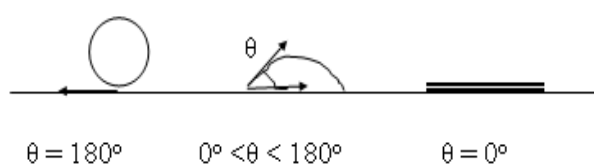
Quang phổ Raman là phương pháp dựa trên sự tán xạ không đàn hồi của ánh sáng đơn sắc thường được phát ra từ một nguồn laser để có thể nhận biết các đặc tính hóa học của vật liệu. Phổ Raman phù hợp để đánh giá chất lượng cấu trúc mạng tinh thể của các vật liệu 2D như GO. Phổ Raman của GO, PVDF, PVDF/GO và

PVDF/GO/CS được thực hiện trên máy MacroRAM, Horiba, tại Trường Đại học Phenikaa.

### 2.3.3 Một số phương pháp khác

Tính chất của các mẫu màng PVDF, PVDF/GO, PVDF/GO/CS được khảo sát trên thiết bị phân tích nhiệt TGA4000, Perkin Elmer (Mỹ). Biểu đồ nhiệt độ khối lượng thu được sẽ cho thấy độ ổn định nhiệt của vật liệu, sự phân hủy polyme.

Góc tiếp xúc (ký hiệu:  $\theta$ ) là góc có giá trị từ  $0^\circ$  đến  $180^\circ$ , vật liệu được coi là thấm ướt hoàn toàn khi  $\theta = 0^\circ$  và không thấm ướt khi  $\theta = 180^\circ$ . Tiến hành đo góc tiếp xúc bằng thiết bị đo góc tiếp xúc được đặt tại Khoa Cơ Khí – Đại học Phenikaa. Kết quả đo góc tiếp xúc dùng để phân tích và đánh giá, so sánh khả năng thấm ướt của các mẫu sợi nano PVDF, PVDF/GO, PVDF/GO/CS với nhau.



**Hình 2. 4: Cách xác định góc tiếp xúc**

Kỹ thuật đo trọng lượng được sử dụng để xác định độ hấp thụ butanol của màng [49]. Các mẫu màng khô được cắt thành hình chữ nhật với kích thước 1 x 2 (cm) và được xác định khối lượng ( $W_d$ ). Sau đó các mẫu màng này được ngâm trong n-butanol đến khối lượng không đổi để đảm bảo tất cả các lỗ xốp đã được lấp đầy bằng chất lỏng, rồi đem cân thu được khối lượng ( $W_w$ ). Độ hấp thụ butanol của màng được xác định bằng phương trình:

$$\text{Độ hấp thụ butanol(\%)} = \frac{W_w - W_d}{\rho_b \cdot V_d} \quad (1)$$

Trong đó:  $W_d$  và  $W_w$  là khối lượng của màng trước và sau khi ngâm trong n-butanol đến khối lượng không đổi (g);  $\rho_b$  là khối lượng riêng của n-butanol (0,81 g/cm<sup>3</sup>);  $V_d$  thể tích của màng khô.

Độ dày của màng được đo tại 5 vị trí khác nhau bằng micromet kỹ thuật số Mitutoyo (Japan) và được ghi lại giá trị trung bình.

## **2.4 Đánh giá khả năng lọc hấp phụ ion kim loại nặng mangan ( $Mn^{2+}$ ) của màng**

### **2.4.1 Quy trình lọc màng PVDF/GO/CS**

Màng PVDF/GO/CS được cắt để có kích thước bằng kích thước giấy lọc đường kính 9 cm, thiết kế vừa trên hệ thống bộ lọc mẫu phễu sứ Buchner. Cốt định màng này trên phễu, bật bơm hút chân không để cho 100 ml dung dịch  $Mn^{2+}$  với nồng độ được xác định trước, được lọc qua màng thông qua phễu lọc. Áp suất được đặt vào mỗi lần lọc là 10 kPa rồi tắt đi, khi đó dưới tác dụng áp suất, dung dịch trên phễu vẫn tiếp tục chảy qua màng xuống bình cho đến hết. Thời gian hết một chu kì chảy tùy thuộc loại màng lọc. Tuần hoàn dung dịch đã lọc qua màng lọc thêm 4 lần với điều kiện áp suất và thời gian như trên. Nồng độ dung dịch  $Mn^{2+}$  sau lọc được xác định bằng phương pháp bằng phương pháp ICP/MS với phương pháp thử SMEWW 3125 B:2017 tại Viện Sức khỏe nghề nghiệp và Môi trường.

### **2.4.2 Đánh giá khả năng hấp phụ $Mn^{2+}$ của màng PVDF/GO/CS**

Khả năng lọc hấp phụ  $Mn^{2+}$  của màng lọc được khảo sát theo phương pháp chế tạo lớp CS, thời gian hấp phụ  $Mn^{2+}$ , pH dung dịch, nồng độ của CS, và nồng độ  $Mn^{2+}$  ban đầu, được xác định theo các thí nghiệm sau với 3 lần lặp lại.

#### **- Ảnh hưởng phương pháp chế tạo CS đến khả năng hấp phụ $Mn^{2+}$ của màng PVDF/GO/CS**

Màng PVDF/GO/CS với lớp CS được chế tạo theo 2 phương pháp khác nhau: electrospinning và phủ màng. Lượng CS ở các màng composit được đảm bảo bằng nhau để thực hiện khảo sát khả năng lọc hấp phụ. Để khảo sát ảnh hưởng của phương pháp chế tạo CS đến khả năng hấp phụ của màng, màng PVDF/GO, màng PVDF/GO/CS el và màng PVDF/GO/CS cast 3 % khối lượng được sử dụng để lọc 100 ml dung dịch  $Mn^{2+}$  3mg/l, pH = 6 theo quy trình ở mục 2.4.1 với thời gian lọc không cố định trong mỗi chu kỳ. Tương tự, các màng này cũng được sử dụng để lọc

100 ml dung dịch  $Mn^{2+}$  trên với quy trình lọc tương tự, nhưng đảm bảo thời gian lọc giống nhau cho mỗi chu kỳ là 60 phút, bằng cách thay đổi áp suất đặt vào ban đầu đối với mỗi màng. Dung dịch sau lọc được đem đi phân tích kết quả bằng phương pháp ICP/MS.

**- Ảnh hưởng thời gian đến khả năng hấp phụ  $Mn^{2+}$**

Chuẩn bị 5 màng PVDF/GO/CS cast 3 % khối lượng có kích thước bằng kích thước giấy lọc trên phễu Buchner đường kính 9 cm. Tiến hành lọc mỗi màng bởi 100 ml  $Mn^{2+}$  nồng độ 3 mg/L có pH = 6 tại các mốc thời gian lần lượt là 1; 2; 4; 5; 6 giờ. Sau đó, dung dịch sau lọc được phân tích bằng phương pháp ICP/MS.

**- Ảnh hưởng của pH dung dịch  $Mn^{2+}$  đến khả năng hấp phụ  $Mn^{2+}$**

Cân chính xác khối lượng  $MnSO_4.H_2O$  rồi định mức trong bình 1000 ml sao cho nồng độ dung dịch thu được là 100 ppm, dung dịch gốc này có pH = 5. Dùng pipet lấy chính xác dung dịch các mẫu cho vào bình 1, 2, 3 theo bảng sau:

**Bảng 2. 3: Tỷ lệ pha các mẫu  $Mn^{2+}$  theo độ pH**

	Bình 1	Bình 2	Bình 3
Dung dịch gốc	15 ml	15 ml	15ml
$H_2SO_4$ 20%	0	10 $\mu$ l	15 $\mu$ l
Định mức đến	500 ml	500 ml	500 ml
Nồng độ $Mn^{2+}$	3 mg/l	3 mg/l	3 mg/l
pH	6	5	4

Để khảo sát ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ của màng, các dung dịch  $Mn^{2+}$  nồng độ 3 mg/l ở các giá trị pH khác nhau được lọc hấp phụ qua màng PVDF/GO/CS cast 3 % khối lượng theo quy trình mục 2.4.1. Dung dịch sau lọc được đem phân tích bằng phương pháp ICP/MS.

- ***Ảnh hưởng nồng độ chitosan đến khả năng hấp phụ  $Mn^{2+}$***

Màng PVDF/GO/CS cast được chế tạo theo các dung dịch CS có nồng độ khác nhau 1; 2; 3; 4 và 5 % khối lượng (quy trình 2.2.2). Để khảo sát ảnh hưởng của nồng độ CS đến khả năng hấp phụ của màng, các màng được sử dụng để lọc 100 ml dung dịch  $Mn^{2+}$  3mg/l, pH = 6. Cách tiến hành lọc được trình bày ở mục 2.4.1. Dung dịch sau lọc được đem đi phân tích kết quả bằng phương pháp ICP/MS.

- ***Ảnh hưởng nồng độ dung dịch  $Mn^{2+}$  đến khả năng hấp phụ  $Mn^{2+}$***

Khả năng hấp phụ của màng sợi đối với ion  $Mn^{2+}$  được thực hiện theo khảo sát của nồng độ ban đầu của  $Mn^{2+}$  nằm trong khoảng từ 2 đến 6 mg/l. Tất cả các mẫu dung dịch được cố định ở pH = 6. Màng sợi PVDF/GO/CS cast 3 % khối lượng được sử dụng làm màng lọc để lọc 100 ml dung dịch  $Mn^{2+}$  có nồng độ được khảo sát theo quy trình trong mục 2.4.1. Dung dịch sau lọc được đem đi phân tích kết quả bằng phương pháp ICP/MS.

- ***Đánh giá khả năng hấp phụ  $Mn^{2+}$  của màng đối với mẫu thực***

Mẫu nước thực sau khi lấy được đem đi phân tích nồng độ Mn cho giá trị là 5,72 mg/l. Lấy 100 ml mẫu nước thực đem lọc qua màng PVDF/GO/CS cast 3 % khối lượng theo quy trình lọc ở mục 2.4.1, thu được dung dịch sau lọc là dung dịch 1. Tiếp tục lấy toàn bộ dung dịch 1 đó đem lọc qua 1 màng PVDF/GO/CS cast 3 % khối lượng mới để thu được dung dịch 2, cách tiến hành lọc tương tự. Dung dịch 1 và dung dịch 2 được đem đi phân tích bằng phương pháp ICP/MS.

- ***Khả năng hấp phụ của màng lọc tái sinh PVDF/GO/CS***

Sau khi màng PVDF/GO/CS cast 3 % khối lượng được sử dụng để lọc dung dịch  $Mn^{2+}$  có nồng độ 3 mg/l, pH = 6, màng được tái sinh bằng cách ngâm màng đã lọc đó trong dung dịch HCl  $10^{-5}$  M trong 1 giờ để nhả hấp phụ  $Mn^{2+}$  ở chu kỳ đầu. Màng sau đó được rửa nhiều lần bằng nước cất đến pH ~ 7, sấy ở 60 °C trong 1 giờ để tiếp tục tiến hành chu kỳ lọc thứ 2. Sau đó, tiếp tục tiến hành nhả hấp phụ  $Mn^{2+}$  và lọc chu kỳ thứ 3. Tương tự thực hiện các thao tác như trên cho chu kỳ 4. Dung dịch sau lọc được đem đi phân tích kết quả bằng phương pháp ICP/MS.

### 2.4.3 Tính toán quá trình hấp phụ

#### **Tính toán hiệu suất và dung lượng hấp phụ:**

Hiệu suất lọc hấp phụ (H, %) và dung lượng hấp phụ tại thời điểm cân bằng ( $Q_e$ , mg/g) được tính theo công thức sau:

$$H (\%) = \frac{(C_o - C_e)}{C_o} \times 100$$

$$Q_e (\text{mg/g}) = \frac{(C_o - C_e) V}{m}$$

Trong đó:  $C_o$  là nồng độ đầu của dung dịch  $\text{Mn}^{2+}$  (mg/l hoặc ppm);

$C_e$  là nồng độ của dung dịch  $\text{Mn}^{2+}$  tại thời điểm cân bằng (mg/l hoặc ppm);

$V$  là thể tích của dung dịch  $\text{Mn}^{2+}$  (l);  $m$  là khối lượng của màng hấp phụ (g).

#### **Mô hình đẳng nhiệt hấp phụ:**

Nghiên cứu mô hình hấp phụ của một hệ hấp phụ trong môi trường nước, có nhiều phương trình biểu diễn như: Langmuir, Freundlich, Temkin, phương trình Toth, Redlich-Peterson, v.v... Trong đó, phương trình Freundlich và Langmuir được sử dụng phổ biến nhất. Mô hình Langmuir là một đường đẳng nhiệt hấp phụ lý thuyết đơn giản, được giả định là quá trình hấp phụ đồng nhất, đơn lớp với số lượng tâm hấp phụ nhất định và không có tương tác giữa các phân tử bị hấp phụ. Trong khi đó mô hình Freundlich được coi là thể hiện mối quan hệ thực nghiệm, trong đó giả định bề mặt hấp phụ không đồng nhất. Đường đẳng nhiệt hấp phụ Freundlich không dự đoán được khả năng hấp phụ của các chất hấp phụ tại thời điểm cân bằng.

#### **❖ Phương trình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir**

Đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir biểu diễn sự hấp phụ chất tan trong dung dịch trên chất hấp phụ rắn theo phương trình như sau:

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{C_e}{Q_{\max}} + \frac{1}{Q_{\max} K_L}$$

Trong đó:  $Q_{\max}$ : lượng chất bị hấp phụ cực đại đơn lớp trên một đơn vị khối lượng chất hấp phụ (mg/g);

$K_L$ : hằng số hấp phụ Langmuir (L/mg);

$C_e$ : nồng độ cân bằng của dung dịch (mg/l);

$Q_e$ : dung lượng hấp phụ cân bằng của chất bị hấp phụ (mg/g).

#### ❖ **Phương trình Freundlich**

Đẳng nhiệt hấp phụ Freundlich là phương trình áp dụng cho sự hấp phụ trên bề mặt không đồng nhất:

$$Q_e = \frac{x}{m} = K_F C_e^{1/n}$$

Trong đó:  $x$ : là khối lượng chất bị hấp phụ (mg);

$m$ : là khối lượng chất hấp phụ (g);

$C_e$ : nồng độ cân bằng của dung dịch (mg/l);

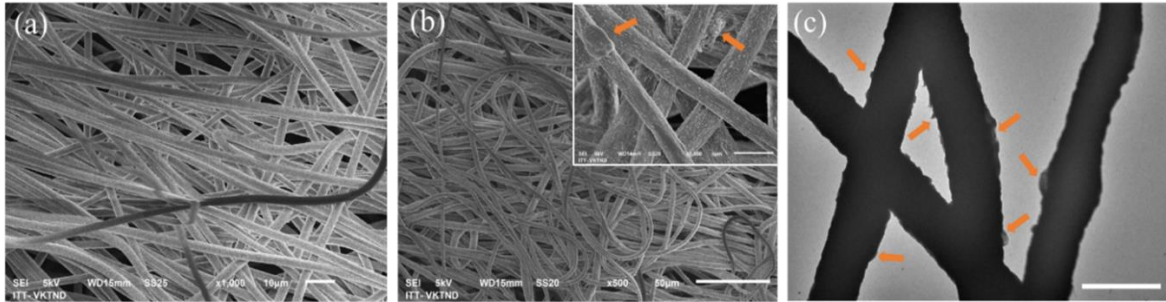
$Q_e$ : dung lượng hấp phụ cân bằng của chất bị hấp phụ (mg/g);

$K_L$ : hằng số Freundlich [(mg/g) (L/mg)<sup>1/n</sup>];

$n$ : hằng số (năng lượng hấp phụ)

## CHƯƠNG 3: KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

### 3.1. Đặc trưng hình thái của màng sợi PVDF/GO chế tạo bằng phương pháp electrospinning



**Hình 3. 1:** (a) Ảnh SEM của sợi PVDF (b) Ảnh SEM và (c) Ảnh TEM sợi PVDF/GO electrospinning

Hình thái của sợi PVDF/GO chế tạo bằng phương pháp electrospinning theo các điều kiện kế thừa từ nghiên cứu trước của nhóm [47] được thể hiện trên hình 3.1. Có thể thấy trên hình 3.1a, sợi PVDF được chế tạo bằng phương pháp electrospinning có kích thước đồng đều, bề mặt sợi trơn dài. Các sợi PVDF/GO cũng có kích thước đồng nhất, tuy nhiên bề mặt sợi gồ ghề do có chứa các mao quản bề mặt như trong hình 3.1b. Các mao quản này được hình thành trên bề mặt của sợi PVDF/GO do sự bay hơi nhanh của dung môi dễ bay hơi (axeton) gây ra sự phân tách pha ở giai đoạn đầu của quá trình electrospinning. Bên cạnh đó, điều kiện độ ẩm cao dẫn đến sự ngưng tụ của các giọt nước trên tia dung dịch, tạo ra cấu trúc màng có bề mặt xốp. Cấu trúc bề mặt này cung cấp một diện tích lớn mang lại lợi ích to lớn cho nhiều ứng dụng khác nhau, bao gồm cả hấp phụ. Ở khía cạnh cấu trúc màng hai lớp, khả năng bám dính của CS trên bề mặt nhám này cũng có thể được tăng cường, tạo thành lớp phủ đồng đều trên màng sợi PVDF/GO. Ảnh TEM hình 3.1c cho thấy có sự xuất hiện các vùng tương phản ở rìa sợi (theo hướng mũi tên), đây là bằng chứng về sự phân tán của thành phần GO trên bề mặt sợi. Điều này có thể giúp cải thiện tính ưa nước cũng như khả năng hấp phụ ion kim loại của màng PVDF/GO/CS sẽ được báo cáo trong nghiên cứu này.



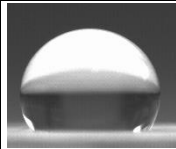
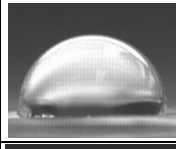
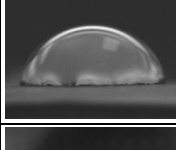
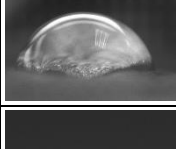
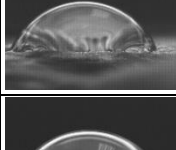
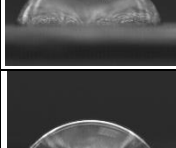

### 3.2. Khảo sát các thông số ảnh hưởng đến quá trình tạo màng PVDF/GO/CS cast

Kết quả đo góc tiếp xúc của giọt nước trên bề mặt màng PVDF, màng PVDF/GO và màng PVDF/GO/CS cast với nồng độ CS từ 1 đến 5 % khối lượng được trình bày trong bảng 3.1. Góc tiếp xúc của màng sợi PVDF có giá trị là  $134,1^{\circ} \pm 2,3^{\circ}$  thể hiện bản chất kỵ nước. Điều này đã chứng tỏ bề mặt PVDF sẽ có tính kỵ nước cao, do sự tồn tại của các nhóm C-F, C-H trong cấu trúc hóa học của PVDF. Góc tiếp xúc của màng PVDF có thêm thành phần GO giảm  $7^{\circ}$  so với màng PVDF. Nguyên nhân là do màng PVDF/GO chứa thành phần GO có các nhóm chức chứa oxy giúp tăng tính ưa nước của màng PVDF/GO, từ đó góp phần làm tăng khả năng bám dính của lớp phủ CS trên màng. Khi phủ lớp CS lên trên bề mặt màng PVDF/GO bằng phương pháp phủ màng thì tính ưa nước tăng mạnh, với góc tiếp xúc là  $74,1^{\circ} \pm 2,9^{\circ}$ , do bản chất CS là một polyme ưa nước hơn so với PVDF. Như vậy, lớp CS phủ trên bề mặt màng PVDF/GO không những cung cấp các nhóm chức (-OH, -NH<sub>2</sub>) có thể tạo phức với các ion kim loại nặng mà còn làm tăng tính ưa nước của màng, giúp làm tăng khả năng hấp phụ ion kim loại nặng và khả năng thẩm thấu của nước qua màng. Bên cạnh đó, giá trị góc tiếp xúc của màng PVDF/GO/CS cast giảm từ  $74,1^{\circ}$  độ xuống  $58,3^{\circ}$  độ tương ứng với sự gia tăng nồng độ chitosan từ 1% lên 5%. Sự gia tăng tính ưa nước tương quan với sự gia tăng nồng độ chitosan cũng đã được kết luận trong các nghiên cứu trước đây [50, 51].

Kết quả bảng 3.1 cho thấy độ dày của màng PVDF/GO/CS cast tăng theo nồng độ CS và dao động trong khoảng 109-146  $\mu\text{m}$ . Khi sử dụng dung dịch CS có nồng độ cao để tạo lớp phủ màng cho màng PVDF/GO, độ nhớt của dung dịch cao, làm tăng độ dày của lớp dung dịch phủ trên màng PVDF/GO. Điều này cũng làm tăng độ dày của màng PVDF/GO/CS cast sau khi sấy khô. Đồng thời việc bổ sung thêm GO và CS cũng làm tăng rõ rệt độ hấp thụ butanol của màng PVDF/GO và PVDF/GO/CS cast so với màng PVDF do tính ưa nước của màng được tăng lên đáng kể. Tuy nhiên, khi tăng nồng độ CS trong khoảng 1-5 % khối lượng, tính ưa nước của màng tăng nhưng độ hấp thụ butanol của màng PVDF/GO/CS cast giảm. Điều này là do khi nồng độ CS sử dụng lớn, độ nhớt của dung dịch lớn nên khả năng chảy của dung dịch

qua lớp màng PVDF/GO cũng kém hơn, dẫn tới lượng CS sẽ lưu lại trong mao quản nhiều hơn, làm giảm thể tích mao quản của màng.

**Bảng 3. 1: Thông số của màng PVDF, PVDF/GO và PVDF/GO/CS**

<b>Màng</b>	<b>Độ dày màng (mm)</b>	<b>Độ hấp thụ butanol (%)</b>	<b>Góc tiếp xúc</b>
<b>PVDF</b>	0,085	73,3	134,1 <sup>0</sup> ± 2,3 <sup>0</sup> 
<b>PVDF/GO</b>	0,095	89,3	127,5 <sup>0</sup> ± 1,0 <sup>0</sup> 
<b>PVDF/GO/CS1 cast</b>	0,109	327,0	74,1 <sup>0</sup> ± 2,9 <sup>0</sup> 
<b>PVDF/GO/CS2 cast</b>	0,115	315,0	66,5 <sup>0</sup> ± 1,0 <sup>0</sup> 
<b>PVDF/GO/CS3 cast</b>	0,121	300,2	64,4 <sup>0</sup> ± 2,5 <sup>0</sup> 
<b>PVDF/GO/CS4 cast</b>	0,127	278,9	62,1 <sup>0</sup> ± 1,0 <sup>0</sup> 
<b>PVDF/GO/CS5 cast</b>	0,146	245,5	58,3 <sup>0</sup> ± 3,2 <sup>0</sup> 

Với mẫu sử dụng CS ở nồng độ 1 % khối lượng thì bề dày màng là nhỏ nhất, tương ứng với 109 µm và là mẫu có độ hấp thụ butanol lớn nhất do đặc tính ưa nước của màng được cải thiện mà vẫn giữ được thể tích mao quản lớn nhất. Còn đối với


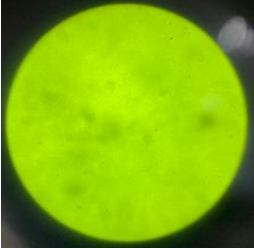

mẫu màng PVDF và màng PVDF/GO, do tính ưa nước của màng kém hơn nên khả năng hấp thụ butanol sẽ thấp hơn, mặc dù mao quản không bị chiếm chỗ bởi CS. Như vậy, nồng độ CS ảnh hưởng đến các thông số về độ dày, thể tích mao quản, tính ưa nước của màng. Ảnh hưởng của các thông số này đến khả năng lọc hấp phụ của ion  $Mn^{2+}$  của màng sẽ được nghiên cứu ở phần tiếp theo.

### 3.3. Khảo sát các thông số ảnh hưởng đến quá trình tạo màng PVDF/GO/CS el

➤ *Ảnh hưởng nồng độ CS đến quá trình electrospinning chế tạo lớp CS*

Tiến hành khảo sát ảnh hưởng của nồng độ CS (0,5, 1,0 và 1,5 % khối lượng trong axit acetic 90%) đến hình thái và quá trình phun hạt CS. Thực hiện quá trình electrospinning với các điều kiện cố định như sau: tốc độ phun 0,2 ml/giờ, khoảng cách từ đầu kim phun đến bộ thu sản phẩm là 20 cm, điện áp đặt vào là 20 kV.

**Bảng 3. 2: Ảnh hưởng của nồng độ CS đến quá trình electrospinning**

Nồng độ CS	Ảnh kính hiển vi quang học	Nhận xét quá trình phun
0,5%		Khó thu được hạt trên trống quay, độ nhớt dung dịch loãng, ít tạo hạt
1,0%		Hạt phun đều, thỉnh thoảng có giọt nhỏ
1,5%		Có các giọt to, dung dịch có độ nhớt cao phun khó hơn.

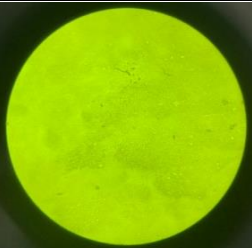
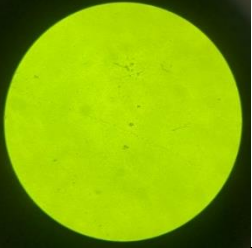
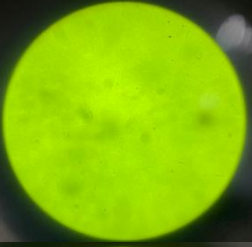

Kết quả thu được ở bảng 3.2 cho thấy, CS có nồng độ bằng 1 % khối lượng cho hình thành hạt tốt nhất. Hạt CS phun đồng đều, ít vệt giọt và quá trình phun cũng

thuận lợi nhất. Điều này là do dung dịch có một độ nhớt phù hợp và lực điện trường vừa đủ để thắng sức căng bề mặt của dung dịch. Vì vậy lựa chọn dung dịch CS 1 % khối lượng để thực hiện quá trình electrospinning chế tạo lớp CS và cố định thông số này cho các nghiên cứu tiếp theo.

➤ *Ảnh hưởng điện áp đến quá trình electrospinning chế tạo lớp CS*

Sử dụng dung dịch CS 1 % khối lượng trong axit acetic 90%, giữ nguyên các thông số bao gồm tốc độ phun là 0,2 ml/giờ, khoảng cách từ kim phun đến bộ thu sản phẩm là 20 cm. Thay đổi điện áp trong quá trình: 16, 18, 20, 22 kV.

**Bảng 3. 3: Ảnh hưởng của điện áp đến quá trình electrospinning**

<b>Điện áp (kV)</b>	<b>Ảnh kính hiển vi quang học</b>	<b>Nhận xét quá trình phun</b>
<b>16</b>		Thu được hạt kém, có nhiều giọt
<b>18</b>		Thu được hạt kém, có nhiều giọt
<b>20</b>		Hạt phun đều, thỉnh thoảng có giọt nhỏ
<b>22</b>		Có nhiều giọt dung dịch

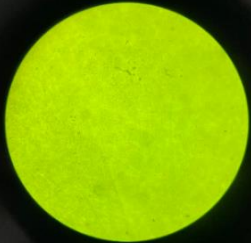
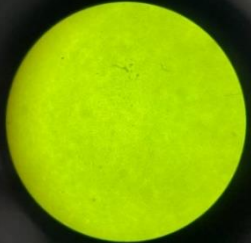
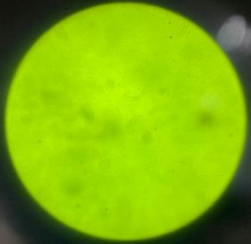
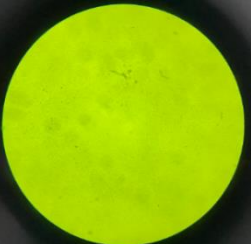
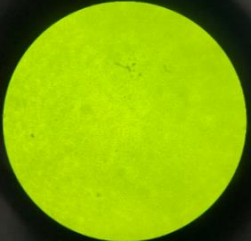
Kết quả thu được ở bảng 3.3 cho thấy khi điện áp sử dụng dưới 20 kV xuất hiện nhiều giọt trên màng. Điều này là do khi tất cả các thông số khác được giữ nguyên, điện áp đặt thấp không tạo đủ lực kéo để kéo hết lượng dung dịch được đẩy ra, làm cho dung dịch chưa được kéo tạo hạt gây hiện tượng giọt. Tại điện áp được áp đặt là 20 kV hạt CS tạo thành có kích thước đồng đều, quá trình electrospinning ổn định, đây là điện áp phù hợp để lực kéo cân bằng với lực đẩy dung dịch. Khi tăng điện áp lên 22 kV, do lực kéo quá nhanh khiến dung môi không kịp bay hơi tạo giọt dung môi trên màng thu được. Vì vậy, điện áp sử dụng quá trình electrospinning chế tạo lớp CS được cố định tại 20 kV.

➤ *Ảnh hưởng khoảng cách đến quá trình electrospinning chế tạo lớp CS*

Sử dụng dung dịch CS 1 % khối lượng trong axit acetic 90%, giữ nguyên các thông số bao gồm tốc độ phun là 0,2 ml/giờ, điện áp áp đặt vào quá trình 20 kV. Thay đổi khoảng cách từ kim phun đến bộ thu sản phẩm là 16, 18, 20, 22 và 24 cm.

Kết quả thu được ở bảng 3.4 cho thấy tại giá trị khoảng cách  $D = 20$  cm hạt CS có kích thước đồng đều và quá trình phun ổn định nhất. Khi thay đổi khoảng cách nhỏ hơn 20 cm, tại giá trị 16 và 18 cm quá trình phun CS không ổn định, xuất hiện các hạt rắn đen và tạo giọt. Điều này là do quãng đường di chuyển ngắn, không đủ thời gian để dung môi bay hơi hết. Hiện tượng giọt được cải thiện hơn khi tăng khoảng cách lên 20 cm. Khi khoảng cách tăng quá xa làm cho điện trường giữa đầu kim phun và bộ thu sản phẩm yếu đi, làm lực kéo giảm, lúc này lực kéo CS có khả năng nhỏ hơn lực đẩy dung dịch làm xuất hiện giọt lớn hơn trên màng. Vì vậy, khoảng cách từ đầu kim phun đến bộ thu sản phẩm trong quá trình electrospinning chế tạo CS được cố định tại 20 cm.

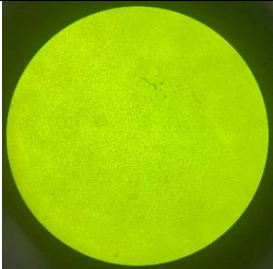
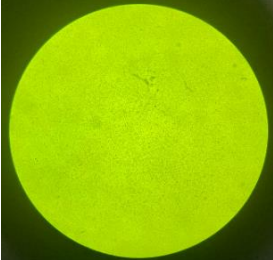
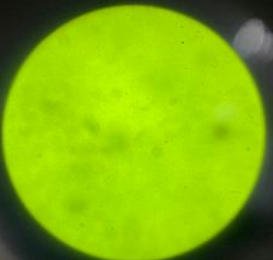
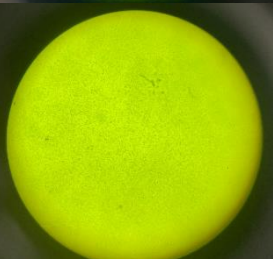

**Bảng 3. 4: Ảnh hưởng của khoảng cách đến quá trình electrospinning**

Khoảng cách (cm)	Ảnh kính hiển vi quang học	Nhận xét quá trình phun
16		Có nhiều vệt, giọt, hạt không đều
18		Thỉnh thoảng có hạt rắn đen
20		Hạt phun đều, thỉnh thoảng có giọt nhỏ
22		Có nhiều hạt to, có các giọt
24		Hạt thu được trên bộ thu kém, có nhiều giọt

➤ *Ảnh hưởng tốc độ bơm đến quá trình electrospinning chế tạo lớp CS*

Sử dụng dung dịch CS 1 % khối lượng trong axit acetic 90%, giữ nguyên các thông số bao gồm tốc độ phun là 0,2 ml/giờ, điện áp đặt vào quá trình 20 kV. Thay đổi tốc độ phun là 0,1, 0,15, 0,2, 0,25 và 0,3 ml/giờ.

**Bảng 3. 5: Ảnh hưởng của tốc độ bơm đến quá trình electrospinning**

Tốc độ phun (ml/giờ)	Ảnh kính hiển vi quang học	Nhận xét quá trình phun
0,1		Hạt phun đều, có nhiều cặn
0,15		Phun khá đều, thỉnh thoảng có vệt giọt nhỏ
0,2		Hạt phun đều, thỉnh thoảng có vệt giọt nhỏ
0,25		Thỉnh thoảng có cặn, hạt to, vệt giọt
0,3		Phun khó, có các giọt to

Kết quả thu được ở bảng 3.5 cho thấy quá trình tạo hạt CS thuận lợi nhất tại tốc độ bơm là 0,2 ml/giờ. Khi tốc độ bơm nhỏ hơn 0,2 ml/ giờ, quá trình phun diễn ra không liên tục, nguyên nhân được cho là do lực đẩy của bơm nhỏ, lượng dung dịch bơm ra không đủ cung cấp cho điện trường tạo hạt. Ngược lại khi lượng dung dịch

được đẩy ra quá nhiều (tốc độ bơm lớn hơn 0,2 ml/giờ) gây ra hiện tượng đóng rắn đầu kim phun khi lực điện trường không đủ và trên màng sẽ xuất hiện các giọt lớn. Vì vậy, tốc độ bơm trong quá trình electrospinning chế tạo CS được cố định tại 0,2 ml/giờ.

Như vậy, trong nghiên cứu này lớp CS chế tạo bằng phương pháp electrospinning với các thông số tối ưu là: nồng độ CS sử dụng là 1,0 % khối lượng, tốc độ bơm là 0,2 ml/giờ, khoảng cách 20 cm, và điện áp áp đặt 20 kV. Tổng thời gian phun CS được xác định là 20 giờ để đảm bảo màng PVDF/GO/CS với lớp CS chế tạo bằng phương pháp khác nhau (phủ màng và electrospinning) có tỷ lệ khối lượng CS trên mỗi màng là bằng nhau.

#### **3.4. Đánh giá ảnh hưởng của phương pháp chế tạo đến khả năng hấp phụ của màng PVDF/GO/CS**

Để khảo sát hiệu suất lọc của màng PVDF/GO/CS với phương pháp chế tạo lớp CS khác nhau đã được chế tạo ở trên, các màng PVDF, PVDF/GO/CS el (màng lọc với lớp CS được chế tạo bằng phương pháp electrospinning), PVDF/GO/CS cast (màng lọc với lớp CS được chế tạo bằng phương pháp phủ màng) được lọc theo quy trình 2.4.1. Trong đó, một số thông số được thay đổi như sau: Trong thí nghiệm **(a)** giữ cố định các thông số bao gồm: thể tích lọc 100 ml  $Mn^{2+}$  pH = 6, áp suất lọc là 10 kPa, dung dịch được tuần hoàn qua màng liên tiếp 5 chu kỳ với thời gian lọc không cố định trong mỗi màng. Trong thí nghiệm **(b)**, các thông số được giữ cố định bao gồm: thể tích lọc 100 ml  $Mn^{2+}$  pH = 6, dung dịch được tuần hoàn liên tiếp 5 chu kỳ với mỗi chu kỳ có thời gian lọc cố định là 60 phút và có áp suất lọc thay đổi. Các thông số lọc và lưu lượng dòng chảy qua màng theo các thí nghiệm **(a)** và **(b)** được trình bày trong bảng 3.6 và hình 3.2.

Lưu lượng dòng chảy biểu thị thể tích chất lỏng chảy qua trong một đơn vị thời gian. Lưu lượng dòng chảy qua màng PVDF/GO, PVDF/GO/CS el và PVDF/GO/CS cast được xác định theo công thức [52]:



$$J = \frac{V}{S \cdot t \cdot p} \left( \frac{L}{m^2 \cdot h \cdot bar} \right)$$

Trong đó: J lưu lượng dòng chảy (L/m<sup>2</sup>.h<sup>-1</sup>.bar);

S diện tích bề mặt màng (m<sup>2</sup>);

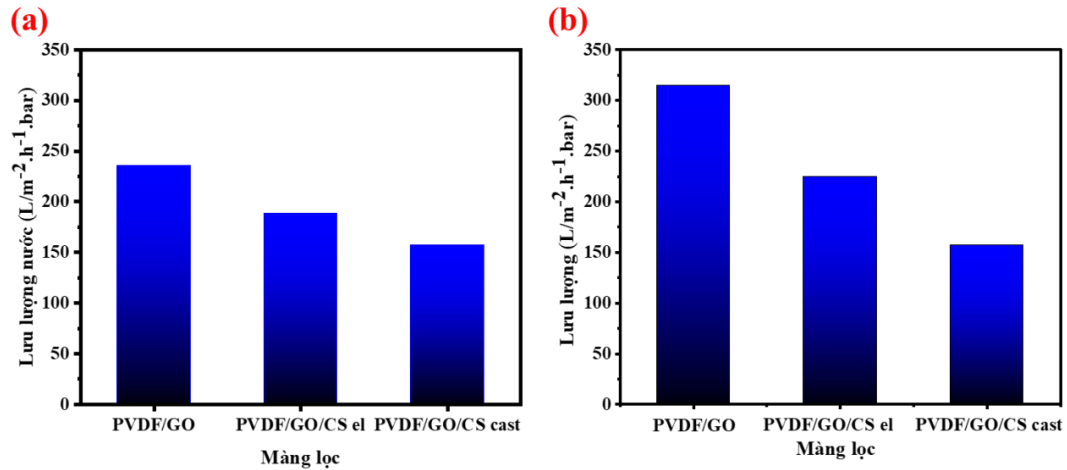
t thời gian lọc cho một chu kỳ;

p là áp suất (bar);

V thể tích lọc qua màng (l).

**Bảng 3. 6: Một số thông số của thí nghiệm (a) và (b) đối với màng PVDF/GO và PVDF/GO/CS**

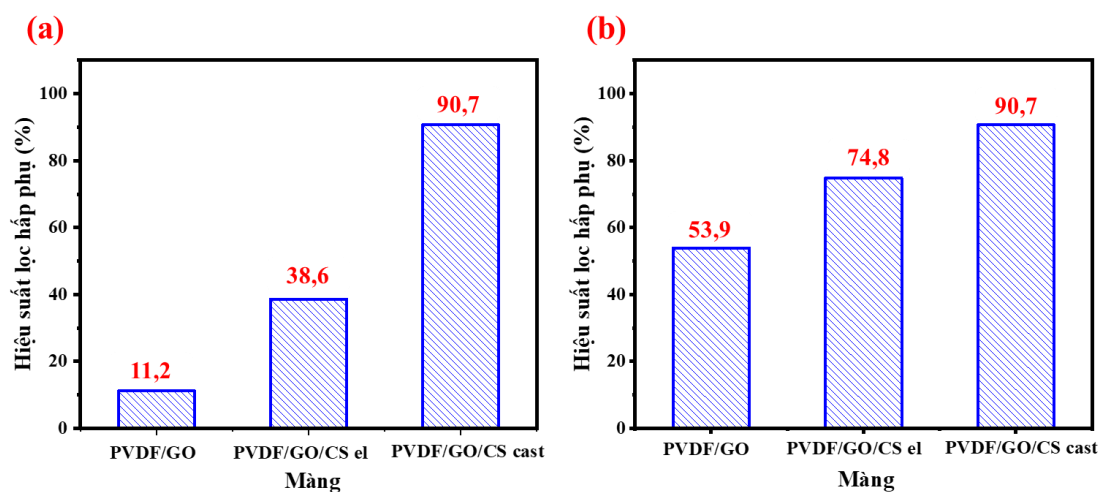
Màng	PVDF/GO	PVDF/GO/CS el	PVDF/GO/CS cast
V Mn <sup>2+</sup> (ml)	100	100	100
Đường kính màng (cm)	9	9	9
<b>Thí nghiệm (a)</b>			
Áp suất cố định(kPa)	10	10	10
Thời gian chảy thực nghiệm thực nghiệm của một chu kỳ (phút)	40± 4	50± 5	60± 5
<b>Thí nghiệm (b)</b>			
Thời gian chảy cố định của một chu kỳ (phút)	60	60	60
Áp suất thực nghiệm đo được (kPa)	5± 2	7± 1	10± 1



**Hình 3. 2: Lưu lượng dòng chảy của màng lọc PVDF/GO và PVDF/GO/CS theo thí nghiệm (a) và (b)**

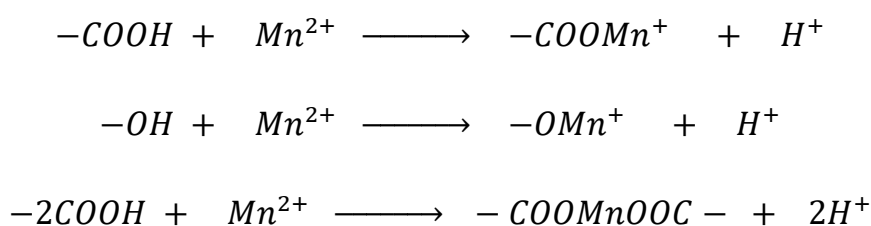
Hình 3.2 cho thấy lưu lượng dòng chảy qua màng PVDF/GO đạt 235,8 (hình 3.1a) và 314,5 L/m<sup>2</sup>.h<sup>-1</sup>.bar (hình 3.1b). So sánh đối với từng thí nghiệm (a) và (b), cho thấy giá trị lưu lượng của màng PVDF/GO cao nhất trong ba màng lọc, do màng này có cấu trúc một lớp, chỉ bao gồm thành phần PVDF và GO nên độ dày màng mỏng hơn so với các màng khác. Khi bổ sung thêm thành phần CS, màng PVDF/GO/CS el cho lưu lượng dòng qua màng giảm đáng kể, đạt 188,6 (hình 3.2a) và 224,7 L/m<sup>2</sup>.h<sup>-1</sup>.bar (hình 3.2b) do màng PVDF/GO/CS có cấu trúc 2 lớp nên làm giảm lưu lượng dòng đi qua. Đặc biệt, màng PVDF/GO/CS cast có giá trị lưu lượng dòng chảy thấp nhất đạt 157,2 L/m<sup>2</sup>.h<sup>-1</sup>.bar được cho là do màng có cấu trúc 2 lớp, có độ dày lớn hơn và có chứa CS nằm trong một phần mao quản của màng, nên lưu lượng dòng qua màng thấp hơn. Tuy nhiên, màng PVDF/GO/CS cast có thời gian lọc kéo dài, sẽ giúp tăng khả năng tiếp xúc của ion kim loại với màng, tạo điều kiện cho quá trình hấp phụ đạt hiệu quả hơn.

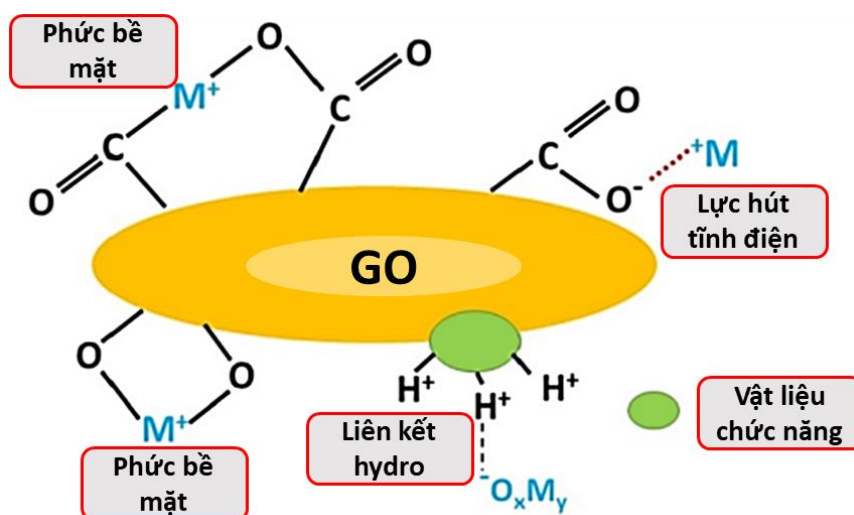
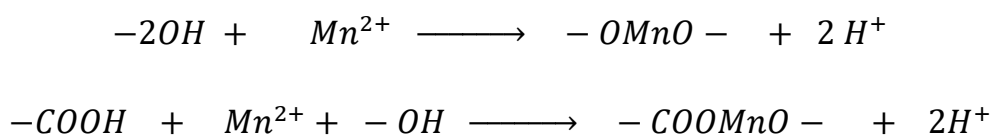
Từ kết quả lưu lượng trên sẽ đánh giá được khả năng hấp phụ của màng theo phương pháp chế tạo lớp CS trong thí nghiệm (a) và (b) theo hình 3.3.



**Hình 3. 3: Khả năng lọc hấp phụ của màng theo phương pháp tạo màng CS (a) thời gian lọc của chu kỳ không cố định; (b) thời gian lọc của mỗi chu kỳ cố định 60 phút**

Hình 3.3a cho thấy khả năng hấp phụ kim loại của màng PVDF/GO chỉ đạt 11,2% trong thí nghiệm (a). Khi đặt vào cùng một áp suất 10 kPa cho chu kỳ lọc, đối với màng PVDF/GO có độ dày mỏng hơn, chứa nhiều mao quản rỗng nên lưu lượng dòng qua màng nhanh hơn, thời gian tiếp xúc của ion kim loại với màng ít đi. Vì vậy màng có khả năng hấp phụ kém nhất. Tuy nhiên, khi đảm bảo được thời gian hấp phụ của 1 chu kỳ là 60 phút trong hình 3.3b, hiệu suất hấp phụ của màng PVDF/GO tăng, đạt 53,9%, do khi thời gian tiếp xúc tăng, đồng nghĩa với việc tăng khả năng tiếp xúc của ion  $Mn^{2+}$  với thành phần GO của màng, giúp hiệu suất hấp phụ đạt hiệu quả tối ưu hơn. Cơ chế loại bỏ ion kim loại nặng bởi thành phần GO do có sự tạo phức bề mặt và lực hút tĩnh điện thể hiện trên hình 3.4. Đối với kim loại Mn, có thể có sự tương tác tĩnh điện giữa các ion kim loại với nhóm chức năng hydroxyl và carboxyl trên GO, tương tự như các kim loại chuyển tiếp nhóm II [53, 54]:

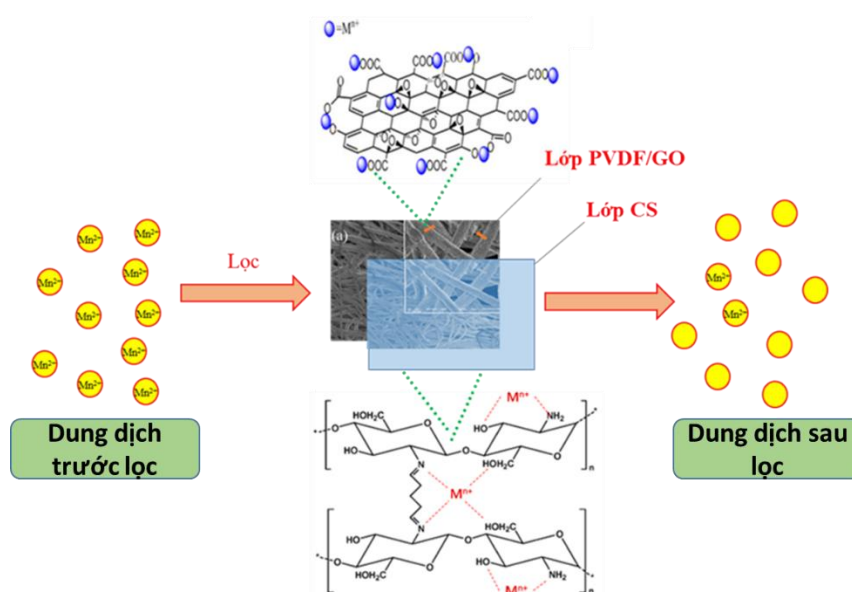




**Hình 3. 4: Cơ chế hấp phụ của GO**

Khi bổ sung thêm thành phần CS, khả năng hấp phụ ion  $Mn^{2+}$  của màng PVDF/GO/CS tăng lên. Đối với lớp CS chế tạo bằng phương pháp electrospinning, hiệu suất hấp phụ của màng PVDF/GO/CS el đạt 38,6% (hình 3.2a), với thời gian lọc cho một chu kỳ là 50 phút. Khi thời gian lọc cho một chu kỳ là 60 phút (hình 3.2b), màng PVDF/GO/CS el đạt 74,8%, sự khác nhau trên được giải thích rằng khi tăng thời gian tiếp xúc giữa màng lọc hấp phụ và ion  $Mn^{2+}$  giúp màng lọc có nhiều thời gian bắt giữ các ion kim loại, từ đó hiệu suất hấp phụ đạt hiệu quả hơn. Thành phần CS có mặt trên màng PVDF/GO/CS el dưới dạng hạt được chế tạo bằng phương pháp electrospinning, có diện tích bề mặt riêng lớn. Tuy nhiên CS chỉ có ở phía trên bề mặt màng sợi, mà không có trong các mao quản của lớp PVDF/GO, nên diện tích tiếp xúc với  $Mn^{2+}$  ít đi, khiến hiệu suất hấp phụ không cao. Đối với màng PVDF/GO/CS cast ở hình 3.3a và 3.3b sử dụng áp suất lọc là 10 kPa tương ứng với thời gian lọc 60 phút, có khả năng hấp phụ  $Mn^{2+}$  lên tới 90,7%. Quá trình chế tạo màng PVDF/GO/CS cast với lớp CS được chế tạo bằng phương pháp phủ màng, sẽ vừa có một lượng nhỏ CS nằm trong mao quản của sợi PVDF/GO, đồng thời có cả một lớp mỏng CS trên bề

mặt màng sợi, giúp tăng diện tích tiếp xúc với  $Mn^{2+}$ , từ đó tăng khả năng hấp phụ lên cao nhất. Cơ chế hấp phụ của lớp CS trong màng được thể hiện qua việc phân tử CS bắt giữ các ion kim loại nặng bằng liên kết phối trí được hình thành giữa các cặp electron đơn độc của nhóm hydroxyl và nhóm amin của CS với quỹ đạo trống của các ion kim loại nặng [55]. Cơ chế hấp phụ của màng đa lớp PVDF/GO/CS thể hiện hình 3.5.

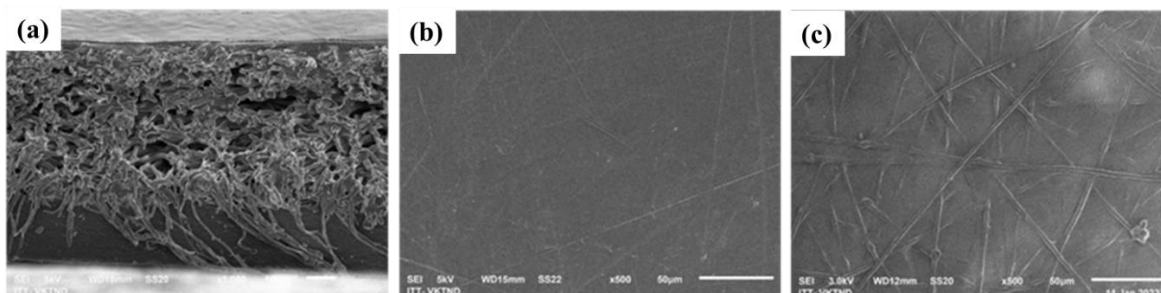


**Hình 3. 5: Cơ chế hấp phụ của màng lọc PVDF/GO/CS**

Từ đây, đề tài lựa chọn phương pháp chế tạo lớp chitosan là phương pháp phủ màng để tạo màng hai lớp PVDF/GO/CS cast là tối ưu nhất. Vì vậy mà các khảo sát tính chất hóa lý của vật liệu và các nghiên cứu đánh giá khả năng lọc hấp phụ  $Mn^{2+}$  được thực hiện đối với màng PVDF/GO/CS cast với lớp PVDF/GO chế tạo bằng phương pháp electrospinning và lớp CS chế tạo bằng phương pháp phủ màng.

### 3. 5 Phân tích đặc trưng của màng PVDF/GO/CS cast

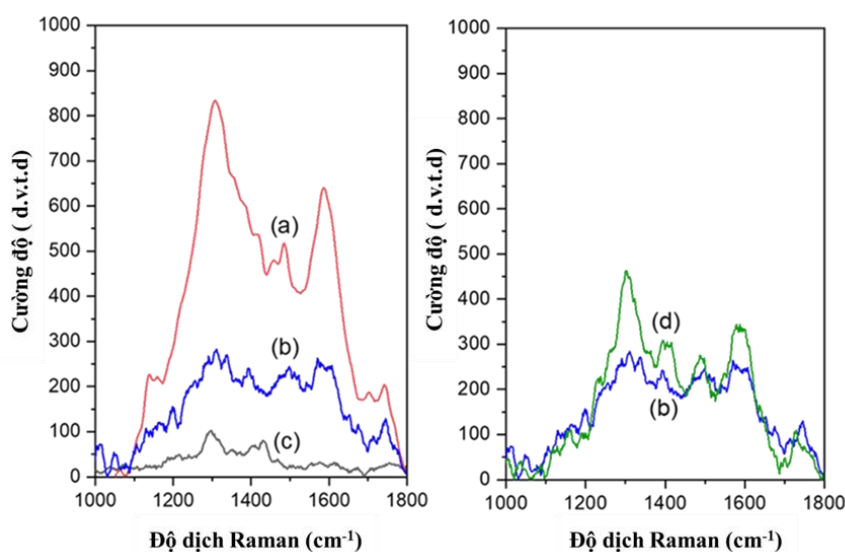
#### 3.5.1 Đặc trưng hình thái học của màng sợi PVDF/GO/CS cast



**Hình 3. 6:** (a) Ảnh SEM mặt cắt ngang màng PVDF/GO/CS cast, (b, c) Ảnh SEM của lớp trên cùng màng composite PVDF/GO/CS cast trước và sau khi lọc

Hình thái bề mặt của màng sợi bề mặt màng PVDF/GO/CS cast và mặt cắt ngang màng sợi PVDF/GO/CS cast được thể hiện trong hình 3.6. Hình ảnh SEM mặt cắt ngang của màng PVDF/GO/CS (hình 3.6a) cho thấy phần trên cùng của màng sợi PVDF/GO được nhúng trong lớp phủ CS, cho thấy độ bám dính tuyệt vời giữa lớp trên cùng CS và lớp PVDF/GO. Dưới tác dụng của lực hút chân không, dung dịch CS thấm qua màng. Một phần CS được giữ lại trong các mao quản của lớp PVDF/GO với mật độ giảm dần từ bề mặt được phủ CS sang phía bên kia của màng composite. Kết quả nghiên cứu trước đây cho thấy, 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 các nhóm chức phong phú của chúng; ví dụ, phản ứng của nhóm cacboxyl GO với nhóm amino của chitosan [56, 57]. Kết quả là CS có thể gắn chặt vào bề mặt của sợi PVDF/GO như có thể thấy trong hình 3.6a. Có thể quan sát thấy vết của các sợi PVDF/GO trên lớp trên cùng của màng PVDF/GO/CS (hình 3.6b), cho thấy lớp phủ CS tương đối mỏng. Lớp màng PVDF/GO/CS cast này có chiều dày khoảng 120 µm. Ảnh SEM của bề mặt trên cùng của màng composite PVDF/GO/CS cast sau khi lọc dung dịch Mn<sup>2+</sup> (hình 3.6c) cho thấy rõ hơn hình dạng của các sợi PVDF/GO bên dưới lớp CS, chứng tỏ lớp CS có thể bị mỏng đi do xói mòn trong quá trình lọc.

### 3.5.2 Đặc trưng hóa học của màng composite PVDF/GO/CS cast



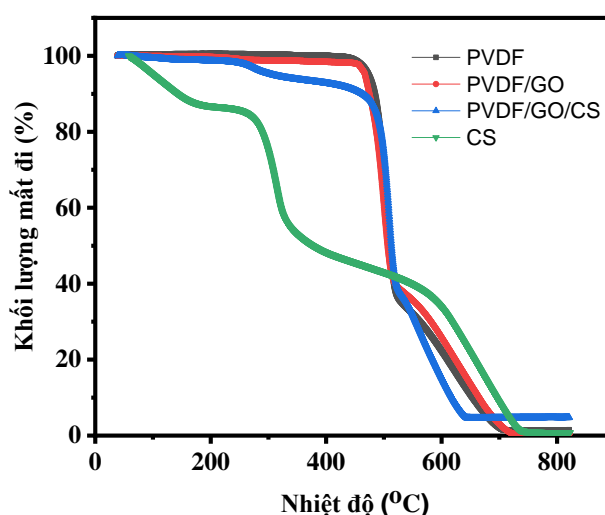
**Hình 3. 7: Phổ Raman của (a) màng PVDF/GO, (b) màng composite PVDF/GO/CS cast trước lọc, (c) màng PVDF, (d) màng composite PVDF/GO/CS cast sau lọc**

Hình 3.7 là phổ Raman của màng sợi PVDF, màng sợi PVDF/GO và màng composite PVDF/GO/CS cast trước và sau khi lọc. Sử dụng phổ Raman có thể kiểm tra được sự hiện diện của thành phần GO trong màng sợi PVDF/GO và màng composite PVDF/GO/CS cast. Dễ dàng quan sát thấy màng sợi PVDF/GO trong hình 3.7a có hai dải ở  $1312\text{ cm}^{-1}$  và  $1594\text{ cm}^{-1}$ , tương ứng với các dải D và G đặc trưng cho cấu trúc GO. Dải D đặc trưng cho sự dao động của các nguyên tử carbon ngoài mặt phẳng tạo ra bởi các khuyết tật và biến dạng trong cấu trúc GO, phát sinh trong quá trình oxy hóa bởi phương pháp điều chế Hummer. Trong khi đó dải G đặc trưng cho các dao động của các nguyên tử carbon  $\text{sp}^2$  trong mặt phẳng. Cường độ của các dải D và G được quan sát thấy trong phổ Raman của màng composite PVDF/GO/CS cast (hình 3.7b) giảm đáng kể so với màng sợi PVDF/GO. Hơn nữa, đỉnh của hai dải này trở nên rộng hơn và nhiều hơn, đã chứng minh về sự tương tác mạnh mẽ giữa GO và CS. Tương tác này có thể được hình thành như sau: (1) liên kết hydro của nhóm chức CS ( $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{OH}$ ) với nhóm chức GO ( $-\text{OH}$ ,  $-\text{C}-\text{O}$ ,  $-\text{C}=\text{O}$ ) [54]; (2) phản ứng giữa nhóm  $-\text{NH}_2$  của CS với nhóm  $-\text{COOH}$  của GO [55]; (3) tương tác tĩnh điện giữa

nhóm mang điện tích dương của CS ( $-\text{NH}_3^+$ ) và nhóm mang điện tích âm của GO ( $-\text{COO}^-$ ) [54]. Kết quả là các phân tử CS bao phủ hoàn toàn cấu trúc GO, dẫn đến giảm tín hiệu tán xạ Raman. Sau quá trình lọc, các dải D và G của GO trong PVDF/GO/CS cast (hình 3.7d) vẫn xuất hiện với cực đại rộng nhưng cường độ cao hơn, điều này được cho là do sự ăn mòn của lớp CS như đã thấy bởi ảnh SEM.

### 3.5.3 Tính chất nhiệt của màng PVDF/GO/CS cast

Phân tích nhiệt trọng lượng (TGA) của các mẫu màng PVDF, PVDF/GO và PVDF/GO/CS cast được phân tích và trình bày trong hình 3.8. Kết quả cho thấy, màng PVDF ổn định nhiệt đến nhiệt độ 410 °C. Ở nhiệt độ trên 410 °C màng bắt đầu bị phân hủy và mức giảm trọng lượng tối đa 98,2% khi đạt đến nhiệt độ 705 °C do các phân tử hữu cơ bị nhiệt phân hủy [56]. Khi bổ sung thêm thành phần GO, do mẫu tổng hợp PVDF/GO chỉ chứa khoảng 4% trọng lượng của GO, lượng GO trong hỗn hợp là tương đối nhỏ vì vậy màng PVDF/GO được tạo thành có đường phân hủy nhiệt tương tự như đối với màng sợi PVDF. Trong đó, màng PVDF/GO được cải thiện một phần nhỏ độ ổn định nhiệt trong khoảng nhiệt độ 522-721 °C do các tấm GO hình thành một lớp than hoạt động như một lớp cách nhiệt và rào cản chống lại sự chuyển khối trong quá trình phân rã nhiệt của các phân tử polyme [58, 60].



Hình 3. 8: TGA của màng PVDF, PVDF/GO và PVDF/GO/CS

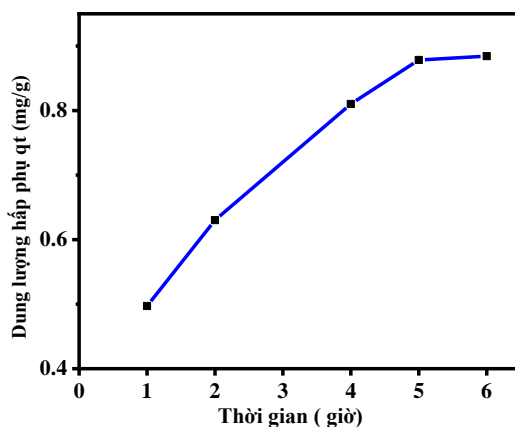


Hình 3.8 cũng cho thấy đường cong TG của CS biểu thị ba giai đoạn phân hủy nhiệt của CS, bao gồm: giảm khối lượng (13%) do sự bay hơi của nước bị hấp phụ và amoniac hình thành từ phản ứng giữa nhóm  $-NH_2$  và  $-H$  xảy ra ở nhiệt độ dưới  $228\text{ }^\circ\text{C}$  [54], hao hụt khối lượng (42%) do phân hủy chuỗi CS và vòng glucosamine từ  $228\text{ }^\circ\text{C}$  đến  $453\text{ }^\circ\text{C}$  và hao hụt khối lượng (44,1 %) tương ứng với phân hủy các cấu trúc còn lại thành  $H_2O$ ,  $CO$  và  $CO_2$  ở khoảng nhiệt độ  $453\text{ }^\circ\text{C}$  đến  $760\text{ }^\circ\text{C}$ . Đối với màng hỗn hợp PVDF/GO/CS cast, mẫu hiển thị hai giai đoạn phân hủy nhiệt. Giai đoạn đầu tiên chủ yếu là do sự phân hủy nhiệt của thành phần CS ở nhiệt độ thấp hơn  $410\text{ }^\circ\text{C}$ . Giai đoạn 2 trong khoảng nhiệt độ  $410\text{ }^\circ\text{C}$  -  $644\text{ }^\circ\text{C}$  thể hiện sự hao hụt khối lượng và khối lượng cặn than của màng tổ hợp PVDF/GO/CS cao hơn so với màng sợi CS và PVDF/GO. Nguyên nhân có thể được cho rằng cấu trúc tinh thể ban đầu của lớp CS có thể bị thay đổi sau khi trung hòa bằng NaOH, dẫn đến làm giảm độ cứng của chuỗi CS [61], từ đó ảnh hưởng đến độ ổn định nhiệt chung của màng PVDF/GO/CS.

### 3.6 Ảnh hưởng của các thông số đến đến khả năng hấp phụ của màng PVDF/GO/CS cast

#### 3.6.1 Ảnh hưởng của thời gian đến khả năng lọc hấp phụ của màng PVDF/GO/CS cast

Thời gian hấp phụ là một yếu tố ảnh hưởng quan trọng tới khả năng hấp phụ của màng PVDF/GO/CS cast. Kết quả được trình bày trên hình 3.9.

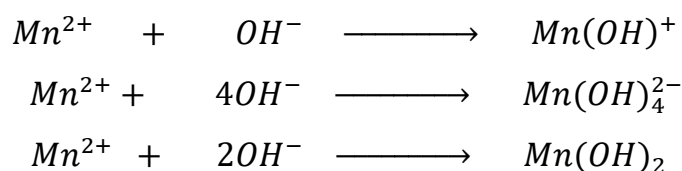


**Hình 3. 9: Ảnh hưởng thời gian đến dung lượng hấp phụ**

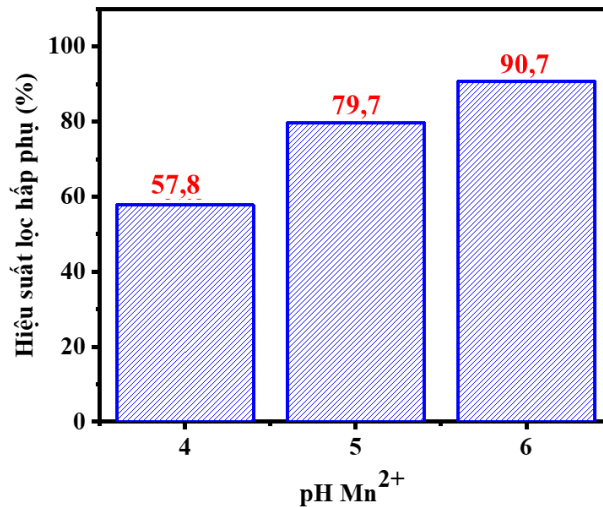
Từ kết quả hình 3.9 cho biết, khi khảo sát thời gian hấp phụ từ 1 giờ đến 6 giờ thì khả năng hấp phụ của màng lọc tăng lên nhanh chóng, nguyên nhân là do khi thời gian tăng lên thì các ion kim loại đi vào các mao quản của vật liệu hấp phụ nhiều hơn, tăng thời gian tiếp xúc của ion với vật liệu, vì vậy mà dung lượng hấp phụ tăng lên. Tuy nhiên, sau thời gian hấp phụ 5 giờ, khả năng hấp phụ của màng đạt cân bằng, các tâm hấp phụ trong màng đã đạt bão hòa nên dù thời gian hấp phụ có được tăng hơn nữa thì dung lượng hấp phụ cũng không tăng lên đáng kể. Do đó, thời gian hấp phụ thích hợp là 5 giờ và được chọn cho các nghiên cứu tiếp theo.

### ***3.6.2 Ảnh hưởng của pH dung dịch $Mn^{2+}$ đến khả năng lọc hấp phụ của màng PVDF/GO/CS cast***

Khả năng hấp phụ của vật liệu hấp phụ đối với ion kim loại phụ thuộc lớn vào giá trị pH của dung dịch do điện tích bề mặt của chất hấp phụ và tương tác tĩnh điện giữa ion kim loại và chất hấp phụ thay đổi đáng kể khi giá trị pH thay đổi. Nếu pH dung dịch lớn hơn 6, sẽ có sự hình thành các phức chất của  $Mn^{2+}$  với  $OH^-$  như  $Mn(OH)^+$ ,  $Mn(OH)_2$ ,  $M(OH)_4^{2-}$  [62].



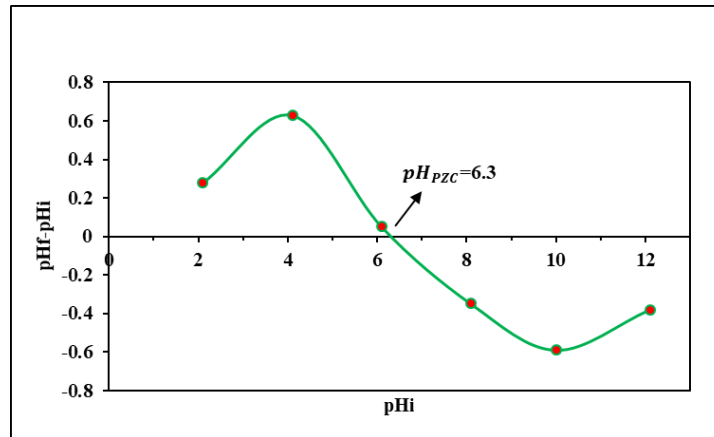
Giá trị pH này cũng không được thấp quá vì chitosan có thể hòa tan trong dung dịch nước có tính axit mạnh dẫn đến thất thoát đáng kể lượng CS trên màng composite, ảnh hưởng đến tính ổn định của màng. Do đó, trong nghiên cứu này, khả năng hấp phụ của màng composite PVDF/GO/CS được khảo sát tại các giá trị pH = 4, 5 và 6. Các thông số khác được giữ không đổi trong quá trình khảo sát ảnh hưởng của pH đến hiệu suất lọc của màng PVDF/GO/CS bao gồm: nồng độ dung dịch  $Mn^{2+}$  là 3 mg/l, nồng độ CS 3 % khối lượng, thời gian lọc 5 giờ.



**Hình 3. 10: Ảnh hưởng của pH đến hiệu suất lọc hấp phụ của màng PVDF/GO/CS cast**

Hình 3.10 trình bày ảnh hưởng của pH đến hiệu suất hấp phụ Mn<sup>2+</sup> của màng PVDF/GO/CS cast. Kết quả cho thấy, hiệu suất lọc hấp phụ tăng theo chiều tăng của giá trị pH lần lượt pH ở 4, 5, 6 là 57,8%, 79,7%, và 90,7%. Ở pH thấp, nồng độ H<sup>+</sup> trong dung dịch cao, nhóm –NH<sub>2</sub> của CS dễ dàng bị proton hóa tạo nhóm –NH<sub>3</sub><sup>+</sup>. Nhóm –NH<sub>3</sub><sup>+</sup> mang điện tích dương tạo lực đẩy tĩnh điện đối với các ion Mn<sup>2+</sup>, do đó làm giảm các tâm hấp phụ của màng đối với Mn<sup>2+</sup>. Kết quả là hiệu suất lọc hấp phụ của màng PVDF phủ GO và CS ở pH 4 là thấp nhất. Ở pH=6 màng cho kết quả hiệu suất lọc hấp phụ cao nhất (90,7%).

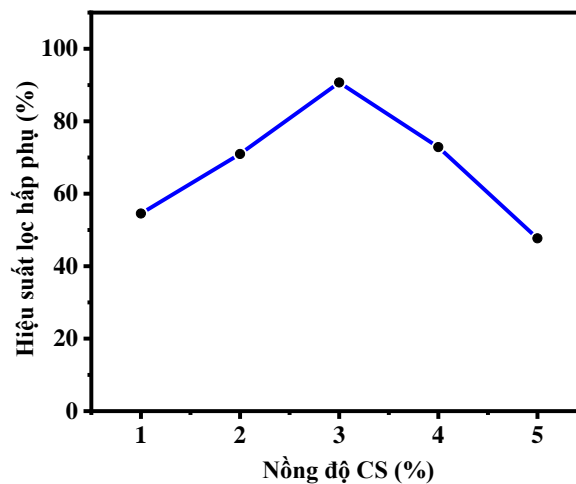
Bên cạnh đó mối quan hệ giữa pH<sub>pzc</sub> và cơ chế hấp phụ Mn<sup>2+</sup> trên màng PVDF/GO/CS cast cũng đã được đề cập đến trong nghiên cứu này. pH<sub>pzc</sub> của chất hấp phụ là giá trị pH mà điện tích bề mặt của chất hấp phụ bằng 0. Giá trị pH<sub>pzc</sub> của màng PVDF/GO/CS cast 3 % khối lượng (hình 3.11) được xác định là 6,3. Vì vậy, giá trị pH cho nghiên cứu hấp phụ Mn<sup>2+</sup> gần với giá trị pH<sub>pzc</sub> của màng PVDF/GO/CS cast, chứng tỏ cơ chế hấp phụ Mn<sup>2+</sup> chính trên màng PVDF/GO/CS cast là sự trao đổi ion và phản ứng phức tạp giữa Mn<sup>2+</sup> và các nhóm chức của CS và GO. Sự hấp phụ Mn<sup>2+</sup> liên quan đến lực hút tĩnh điện ít được ưu tiên hơn. Vì vậy trong nghiên cứu này, pH dung dịch Mn<sup>2+</sup> là 6 cho hiệu quả lọc hấp phụ tốt nhất.



**Hình 3. 11: Xác định pH<sub>pzc</sub> của màng PVDF/GO/CS cast**

### 3.6.3 Ảnh hưởng của nồng độ CS đến khả năng hấp phụ của màng PVDF/GO/CS

Khảo sát hiệu suất hấp phụ của màng PVDF/GO/CS cast theo nồng độ dung dịch CS sử dụng với lớp màng CS được chế tạo bằng phương pháp phủ màng. Khi đó, CS được pha thành các dung dịch có nồng độ khác nhau 1; 2; 3; 4 và 5 % khối lượng trong axit axetic 2%. Do sử dụng dung dịch CS với các nồng độ khác nhau, độ nhớt của chúng khác nhau, vì vậy nó sẽ ảnh hưởng đến lượng CS nằm trong mao quản màng sợi PVDF/GO 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/GO/CS cast: nồng độ dung dịch  $Mn^{2+}$  3 mg/l, pH = 6, thời gian lọc 5 giờ.



**Hình 3. 12: Ảnh hưởng của nồng độ CS đến hiệu suất lọc hấp phụ của màng PVDF/GO/CS cast**

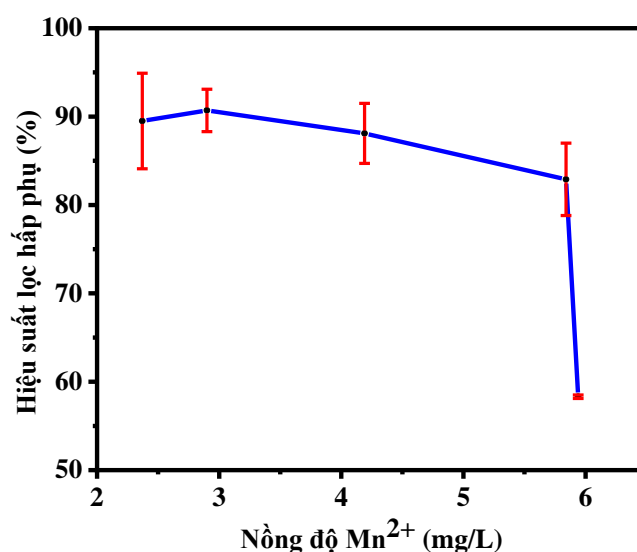
Hình 3.12 biểu diễn ảnh hưởng của nồng độ dung dịch CS đến hiệu suất lọc hấp phụ của màng PVDF/GO/CS cast. Ở nồng độ CS 1 % khối lượng, hiệu suất lọc hấp phụ của màng PVDF/GO/CS cast thấp, chỉ đạt 54,5%. Khi tăng dần nồng độ CS từ 1 đến 3 % khối lượng, hiệu suất lọc tăng đáng kể, đạt 90,7 % và giảm dần khi tiếp tục tăng nồng độ CS. Lý do là ở nồng độ CS thấp nghĩa là độ nhớt của dung dịch thấp, khi đó dung dịch CS dễ dàng đi qua lớp màng PVDF/GO và chỉ có một lượng nhỏ CS được giữ lại trong mao quản của lớp màng PVDF/GO. Khi tăng nồng độ CS lên 3 % khối lượng, lượng CS được giữ lại trong mao quản màng PVDF/GO 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. Vì vậy mà hiệu suất lọc  $Mn^{2+}$  của màng PVDF/GO/CS cast với lượng CS sử dụng 3 % khối lượng là cao nhất. Tuy nhiên, nếu tiếp tục tăng nồng độ CS lên trên 3 % khối lượng thì lượng CS bị giữ lại trong mao quản của màng PVDF/GO nhiều hơn, làm 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. Từ đó, hiệu suất lọc hấp phụ của màng bị giảm dần tại nồng độ CS sử dụng 4 và 5 % khối lượng. Vì vậy, nồng độ CS 3 % khối lượng được lựa chọn cho các nghiên cứu tiếp theo.

#### ***3.6.4 Ảnh hưởng của nồng độ $Mn^{2+}$ đến khả năng lọc hấp phụ của màng PVDF/GO/CS cast***

Hình 3.13 là đồ thị biểu diễn mối quan hệ giữa hiệu suất lọc hấp phụ của màng PVDF/GO/CS cast theo nồng độ dung dịch  $Mn^{2+}$ . Nồng độ dung dịch  $Mn^{2+}$  được thay đổi trong khoảng từ 2 ÷ 6 mg/l, các thông số khác được giữ không đổi bao gồm: nồng độ dung dịch CS để tạo lớp màng phủ PVDF/GO là 3 % khối lượng, dung dịch  $Mn^{2+}$  pH = 6, thời gian lọc 5 giờ.

Khả năng loại bỏ  $Mn^{2+}$  của màng lọc PVDF/GO/CS cast 3 % khối lượng theo nồng độ  $Mn^{2+}$  được thể hiện trên hình 3.13. Hiệu suất lọc hấp phụ  $Mn^{2+}$  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 khả năng hấp phụ đạt 89,5%. Hiệu suất đạt cực đại 90,7% khi nồng

độ dung dịch  $Mn^{2+}$  là 2,9 mg/l và sẽ giảm dần khi tiếp tục tăng nồng độ dung dịch  $Mn^{2+}$ . Tại nồng độ  $Mn^{2+}$  lớn nhất 5,94 mg/l thì hiệu suất hấp phụ chỉ còn 58,3%. Nguyên nhân là khi đó màng đã đạt đến dung lượng hấp phụ cực đại, thì tiếp tục tăng nồng độ dung dịch  $Mn^{2+}$  cũng không làm tăng lượng chất hấp phụ trên màng. Từ đó mà hiệu suất lọc hấp phụ của màng đối với các dung dịch có nồng độ  $Mn^{2+}$  lớn bị giảm.



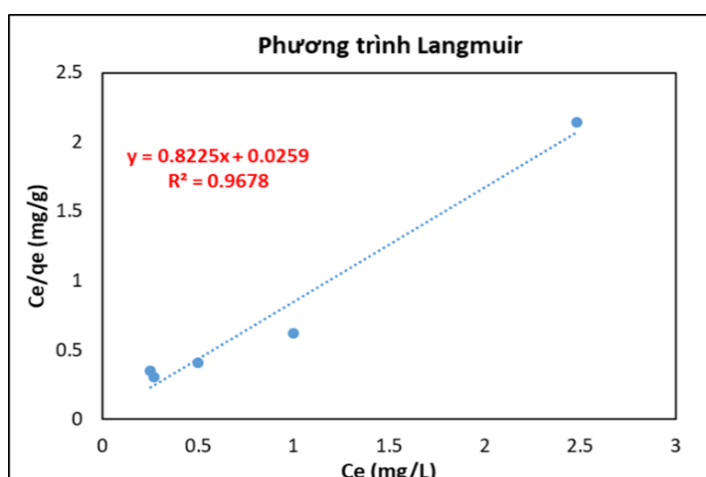
**Hình 3. 13: Ảnh hưởng của nồng độ  $Mn^{2+}$  đến hiệu suất lọc của màng PVDF/GO/CS cast**

### 3.6.5 Đường đẳng nhiệt hấp phụ

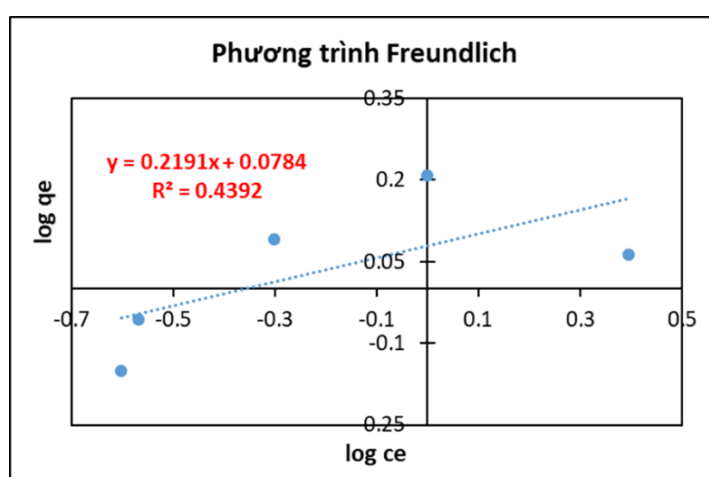
Dựa trên khảo sát khả năng lọc hấp phụ  $Mn^{2+}$  của màng PVDF/GO/CS cast theo nồng độ dung dịch  $Mn^{2+}$  (mục 3.6.4). Tại thời điểm cân bằng có thể tính được các giá trị  $\ln C_e$ ,  $\ln Q_e$ ,  $C_e/Q_e$  và xây dựng phương trình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir (hình 3.14) và Freundlich (hình 3.15).

**Bảng 3. 7: Thông số của phương trình Langmuir và Freundlich**

Mô hình Langmuir			Mô hình Freundlich		
$Q_{max}$ (mg/g)	$b$	$R^2$	$K$	$1/n$	$R^2$
1,22	0,82	0.9678	1,19	0.2191	0.4392



**Hình 3. 14: Phương trình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir của màng PVDF/GO/CS 3 % khối lượng đối với dung dịch  $Mn^{2+}$**



**Hình 3. 15: Phương trình đẳng nhiệt hấp phụ Freundlich của màng PVDF/GO/CS 3 % khối lượng đối với dung dịch  $Mn^{2+}$**

Từ kết quả trong bảng 3.3 có thể thấy hệ số  $R^2$  của mô hình Langmuir có kết quả tiến gần đến 1 hơn so với mô hình Freundlich. Do đó có thể kết luận rằng quá trình hấp phụ  $Mn^{2+}$  bởi màng PVDF/GO/CS cast phù hợp với mô hình đẳng nhiệt Langmuir hơn.

Để xác định quá trình hấp phụ  $Mn^{2+}$  bằng màng đa lớp PVDF/GO/CS cast có phù hợp với dạng hấp phụ đơn lớp theo mô tả của mô hình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir hay không, nghiên cứu đưa ra thông số  $R_L$  để đánh giá mức độ phù hợp của mô hình Langmuir. Tham số  $R_L$  được tính theo nồng độ đầu ( $C_0$ ) như sau [63]:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_o}$$

Tham số  $R_L$  theo bảng 3.8 được đưa ra để đánh giá mức độ phù hợp của mô hình hấp phụ Langmuir.

**Bảng 3. 8: Phân loại sự phù hợp của mô hình đẳng nhiệt bằng tham số  $R_L$  [63]**

Giá trị $R_L$	Dạng mô hình đẳng nhiệt
$R_L > 1$	Không phù hợp
$R_L = 1$	Tuyến tính
$0 < R_L < 1$	Phù hợp
$R_L = 0$	Không thuận nghịch

**Bảng 3. 9: Giá trị tham số cân bằng  $R_L$  của quá trình hấp phụ  $Mn^{2+}$  ở các nồng độ khác nhau**

$C_o$ (mg/l)	2,37	2,9	4,19	5,84	5,94
$R_L$	0,339	0,296	0,225	0,172	0,170

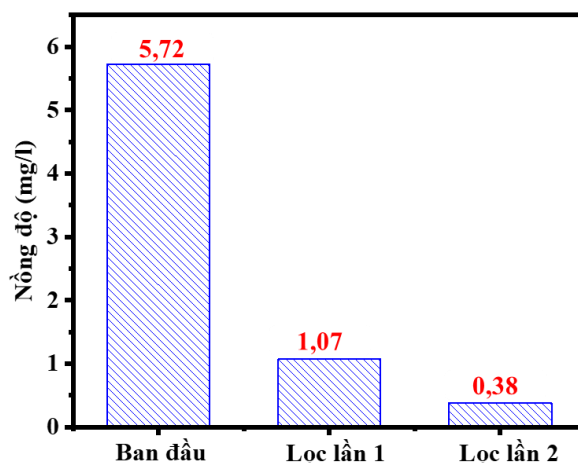
Từ giá trị tham số  $R_L$  tính toán được trong bảng 3.5 cho thấy giá trị này trong khoảng từ 0,170 – 0,339 đều nhỏ hơn 1 nên có thể xác định được mô hình đẳng nhiệt Langmuir là phù hợp với quá trình hấp phụ  $Mn^{2+}$  bằng màng PVDF/GO/CS cast.

### **3.6.6 Đánh giá khả năng lọc hấp phụ $Mn^{2+}$ của màng PVDF/GO/CS cast trên mẫu nước thực**

Mẫu nước thực nhiễm  $Mn^{2+}$  được lấy 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 5,72 mg/l. Mẫu nước này được lọc qua màng PVDF/GO/CS cast ở các điều kiện sau: lớp CS được chế tạo bằng phương pháp phủ màng, nồng độ CS sử dụng 3 % khối lượng,



pH dung dịch  $Mn^{2+} = 6$ , thời gian lọc 5 giờ. Dịch lọc thu được ở màng lọc thứ nhất tiếp tục được lọc qua màng PVDF/GO/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 3.16.



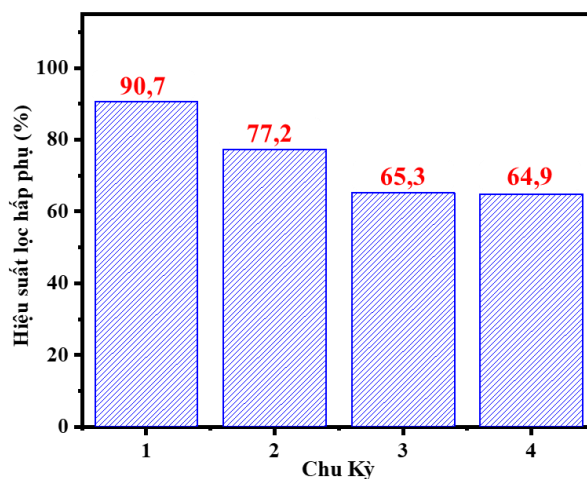
**Hình 3. 16:** Lọc hấp phụ  $Mn^{2+}$  của màng PVDF/GO/CS cast trên mẫu nước thực

Kết quả cho thấy, ở lần lọc qua màng thứ 1, nồng độ  $Mn^{2+}$  trong mẫu nước thực giảm từ 5,72 mg/l xuống 1,07 mg/l. Ở lần lọc thứ 2, nồng độ  $Mn^{2+}$  tiếp tục giảm xuống còn 0,38 mg/l. Hiệu suất lọc hấp phụ đối với mẫu nước thực chứa  $Mn^{2+}$  của màng PVDF/GO/CS cast thấp hơn so với dung dịch  $Mn^{2+}$  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  $Mn^{2+}$ .

### 3.2.7 Đánh giá khả năng tái sinh màng PVDF/GO/CS cast

Tái sinh chất hấp phụ là yếu tố rất quan trọng trong quá trình sử dụng chất hấp phụ. Các chu kỳ hấp phụ/giải hấp của màng PVDF/GO/CS cast được thực hiện để đánh giá khả năng tái sử dụng của màng. Quá trình giải hấp của màng PVDF/GO/CS cast được thực hiện bằng HCl  $10^{-5}M$  trong 1 giờ. Sau đó tiến hành lọc hấp phụ với các thông số được cố định là: màng PVDF/GO/CS với lớp CS được chế tạo bằng

phương pháp phủ màng với nồng độ CS sử dụng 3 % khối lượng, nồng độ  $Mn^{2+}$  là 3 mg/l có pH = 6 và thời gian lọc là 5 giờ.



**Hình 3. 17: Hiệu suất lọc hấp phụ  $Mn^{2+}$  của màng PVDF/GO/CS cast sau các lần tái sinh**

Kết quả hiệu suất lọc hấp phụ qua bốn chu kỳ hấp phụ/giải hấp  $Mn^{2+}$  trên màng PVDF/GO/CS cast được thể hiện trong hình 3.17. Khi số chu kỳ tăng lên, khả năng hấp phụ của sợi nano đối với ion kim loại giảm dần và giảm từ 90% xuống còn 64,9% sau 4 chu kỳ hấp phụ/giải hấp. Hiệu suất lọc hấp phụ của màng giảm dần sau mỗi chu kỳ có thể do quá trình giải hấp phụ chưa diễn ra triệt để để giải phóng hoàn toàn tâm hấp phụ. Nguyên nhân thứ hai có thể do sự sứt mòn của lớp CS trong điều kiện giải hấp phụ trong môi trường acid nhẹ. Điều này có thể được quan sát thấy trên ảnh SEM ở hình 3.5. Tuy nhiên, hiệu suất lọc hấp phụ của màng được duy trì ổn định trong khoảng 65% ở chu kỳ lọc hấp phụ thứ 3 và thứ 4.

## KẾT LUẬN VÀ KHUYẾN NGHỊ

Qua quá trình nghiên cứu thực nghiệm, đề tài “Nghiên cứu chế tạo màng lọc đa lớp trên cơ sở Polyvinylidene fluoride/Graphene oxide/Chitosan bằng phương pháp electrospinning, ứng dụng loại bỏ ion kim loại nặng trong nước” đã thu được kết quả sau:

1. Đã chế tạo thành công màng đa lớp PVDF/GO/CS bằng phương pháp electrospinning kết hợp phương pháp phủ màng.
2. Màng PVDF/GO/CS cast cho hiệu suất lọc hấp phụ cao nhất (90,7%) với lưu lượng dòng là  $157,2 \text{ L/m}^2 \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{bar}$ , ở các điều kiện lọc hấp phụ với nồng độ  $\text{Mn}^{2+} = 2,9 \text{ mg/l}$  ở  $\text{pH}=6$ , nồng độ CS sử dụng là 3 % khối lượng và thời gian lọc hấp phụ là 5 giờ.
3. Màng PVDF/GO/CS cast có khả năng tái sinh, đạt hiệu suất lọc 65% sau chu kỳ thứ 4.
4. Màng PVDF/GO/CS cast đã khảo sát hấp phụ ion  $\text{Mn}^{2+}$  trong mẫu nước thực tại Quảng Bi, Chương Mỹ, Hà Nội: nồng độ  $\text{Mn}^{2+}$  giảm từ  $5,72 \text{ mg/l}$  xuống còn  $0,38 \text{ mg/l}$ .

Tuy nhiên, bên cạnh những kết quả đã đạt được, đề tài luận văn vẫn còn nhiều định hướng có tiềm năng để tiếp tục nghiên cứu, bao gồm:

- Tiếp tục nghiên cứu khả năng loại bỏ một số ion kim loại nặng khác như  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ , v.v... trên màng PVDF/GO/CS cast.
- Nghiên cứu sử dụng màng PVDF/GO/CS cast lọc loại bỏ các hợp chất màu (thuốc nhuộm), lọc vi khuẩn.
- Ứng dụng màng PVDF/GO/CS cast xử lý nguồn nước thải đang nhiễm kim loại nặng. Áp dụng màng lọc này để xử lý một số mẫu nước thực nhiễm kim loại nặng ở nước ta. Phát triển và cải tiến màng lọc đa lớp PVDF/GO/CS để ứng dụng trong thực tế.

## TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Ihsan Ullah, Raziya Nadeem, Munawar Iqbal, and Qaisar Manzoor (2013), Biosorption of chromium onto native and immobilized sugarcane bagasse waste biomass, *Ecological engineering*, 60, 99-107.
2. Cristina-Veronica Gherasim, and Petr Mikulášek (2014), Influence of operating variables on the removal of heavy metal ions from aqueous solutions by nanofiltration, *Desalination*, 343, 67-74.
3. Marina M. S. Cabral Pinto, Maria M. V. Silva, Eduardo A. Ferreira da Silva, and A. Paula Marinho-Reis (2017), The cancer and non-cancer risk of Santiago Island (Cape Verde) population due to potential toxic elements exposure from soils, *Geosciences*, 7(3), 78.
4. Mahipal Singh Sankhla, Mayuri Kumari, Manisha Nandan, Rajeev Kumar, and Prashant Agrawal (2016), Heavy metals contamination in water and their hazardous effect on human health-a review, *International Journal of Current Microbiology and Applied Sciences*, 5(10), 759-766.
5. Mahfuzur R. Miah, Omamuyovwi M. Ijomone, Comfort O.A. Okoh, Olayemi K. Ijomone, Grace T. Akingbade, Tao Ke, Bárbara Krum, Airton da Cunha Martins Jr, Ayodele Akinyemi, Felix Alexandre Antunes Soares, Aaron B. Bowmane, and Michael Aschner (2020), The effects of manganese overexposure on brain health, *Neurochemistry International*, 135, 104688.
6. Barry S. Levy, and William J. Nassetta (2003), Neurologic effects of manganese in humans: A review, *International Journal of Occupational and Environmental Health*, 9(2), 153-163.
7. Trần Hoàng Mai (2011), Nghiên cứu sự ô nhiễm mangan trong nước giếng khoan và sự tích lũy trong cơ thể người dân tại xã Thượng Cát, huyện Từ Liêm, Hà Nội, Luận văn ngành hóa phân tích, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên- Đại học Quốc gia Hà Nội.

8. Grégorio Crini, and Eric Lichtfouse (2019), Advantages and disadvantages of techniques used for wastewater treatment, *Environmental Chemistry Letters*, 17, 145-155.
9. Pinki Punia, Manish Kumar Bharti, Rakesh Dhar, Preeti Thakur, and Atul Thakur (2002), Recent Advances in Detection and Removal of Heavy Metals from Contaminated Water, *ChemBioEng Reviews*, 9(4), 351-369.
10. Zheng-Ming Huang, Y.-Z. Zhang, M. Kotaki, and S. Ramakrishna (2003), A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites, *Composites Science and Technology*, 63(15), 2223-2253.
11. Qin Liu, Ziwei Chen, Xiaoyuan Pei, Changsheng Guo, Kunyue Teng, Yanli Hu, Zhiwei Xu, and Xiaoming Qian (2020), Applications, effects and the prospects for electrospun nanofibrous mats in membrane separation, *Journal of Materials Science*, 55(3), 893-924.
12. Bin Ding, Xianfeng Wang, and Jianyong Yu (2018), *Electrospinning: nanofabrication and applications*, William Andrew.
13. Nandana Bhardwaj, and Subhas C. Kundu (2010), Electrospinning: a fascinating fiber fabrication technique, *Biotechnology Advances*, 28(3), 325-347.
14. Anthony L. Andrady (2008). *Science and technology of polymer nanofibers*, John Wiley & Sons.
15. S. Thenmozhi, N. Dharmaraj, K. Kadirvelu, and Hak Yong Kim (2017), Electrospun nanofibers: New generation materials for advanced applications, *Materials Science and Engineering: B*, 217, 36-48.
16. Xuefen Wang, and Benjamin S Hsiao (2016), Electrospun nanofiber membranes, *Current opinion in chemical engineering*, 12, 62-81.
17. Shayapat Jaritphun, Jun Seo Park, Ok Hee Chung, and Thuy Thi Thu Nguyen (2020), Sandwiched polyimide-composite separator for lithium-ion batteries via electrospinning and electrospraying, *Polymer Composites*, 41(11), 4478-4488.

18. Hossein Hadi Najafabadia, Mohammad Irani, Leila Roshanfekar Rad, Amirsalar Sojoudib and Ismaeil Haririan Najafabadi (2015), Removal of  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ , and  $\text{Cr}^{6+}$  from aqueous solutions using a chitosan/graphene oxide composite nanofibrous adsorbent, *RSC Advances*, 5(21), 16532-16539.
19. Jianqiang Wang, Pan Zhang, Bin Liang, Yuxuan Liu, Tao Xu, Lifang Wang, Bing Cao, and Kai Pan (2016), Graphene oxide as an effective barrier on a porous nanofibrous membrane for water treatment, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 8(9), 6211-6218.
20. Richard M. Nthumbi, J. Catherine Ngila, Brenda Moodley, Andrew Kindness, and Leslie Petrik (2012), Application of chitosan/polyacrylamide nanofibres for removal of chromate and phosphate in water, *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C*, 50, 243-251.
21. Rui Zhao, Xiang Li, Bolun Sun, Mengqi Shen, Xiaochen Tan, Yi Ding, Ziqiao Jiang, and Ce Wang (2015), Preparation of phosphorylated polyacrylonitrile-based nanofiber mat and its application for heavy metal ion removal, *Chemical Engineering Journal*, 268, 290-299.
22. S. P. Suriyaraja, Mamatha M. Pillai, Amitava Bhattacharyya and R. Selvakumar (2015), Scavenging of nitrate ions from water using hybrid  $\text{Al}_2\text{O}_3$ /bio- $\text{TiO}_2$  nanocomposite impregnated thermoplastic polyurethane nanofibrous membrane, *RSC Advances*, 5(84), 68420-68429.
23. Leila Roshanfekar Rad, Arash Momeni, Babak Farshi Ghazani, Mohammad Irani, Mehri Mahmoudi, and Bahareh Noghreh (2014), Removal of  $\text{Ni}^{2+}$  and  $\text{Cd}^{2+}$  ions from aqueous solutions using electrospun PVA/zeolite nanofibrous adsorbent, *Chemical Engineering Journal*, 256, 119-127.
24. Ebnesajjad Sina (2017), Introduction to fluoropolymers, *Applied Plastics Engineering Handbook*, 55-71.

25. Guo-dong Kang, Yi-ming Cao (2014), Application and modification of poly (vinylidene fluoride) (PVDF) membranes—a review, *Journal of membrane science*, 463, 145-165.
26. P. S. Suja, C. R. Reshmi, P. Sagitha, and A. Sujith (2017), Electrospun nanofibrous membranes for water purification, *Polymer reviews*, 53(3), 467-504.
27. A. K. Geim and K. S. Novoselov (2007), The rise of graphene, *Nature materials*, 6(3), 183-191.
28. Shamik Chowdhury, and Rajasekhar Balasubramanian (2014), Recent advances in the use of graphene-family nanoadsorbents for removal of toxic pollutants from wastewater, *Advances in colloid and interface science*, 204, 35-56.
29. Songfeng Pei, and Hui-Ming Cheng (2012), The reduction of graphene oxide, *Carbon*, 50(9), 3210-3228.
30. Nikhil V. Medhekar, Ashwin Ramasubramaniam, Rodney S. Ruoff, and Vivek B. Shenoy (2010), Hydrogen bond networks in graphene oxide composite paper: structure and mechanical properties, *ACS nano*, 4(4), 2300-2306.
31. Pradip Kumar Dutta, Joydeep Dutta, and VS Tripathi (2004), Chitin and chitosan: Chemistry, properties and applications, *Journal of scientific & industrial research*, 63, 20-31.
32. M. N. V. Ravi Kumar, R. A. A. Muzzarelli, C. Muzzarelli, H. Sashiwa, and A. J. Domb (2004), Chitosan chemistry and pharmaceutical perspectives, *Chemical reviews*, 104(12), 6017-6084.
33. Marguerite Rinaudo (2006), Chitin and chitosan: Properties and applications, *Progress in polymer science*, 31(7), 603-632.
34. M. Rhazi, J. Desbrières, A. Tolaimate, M. Rinaudo, P. Vottero, A. Alagui, and M. El Meray (2002), Influence of the nature of the metal ions on the complexation with chitosan: Application to the treatment of liquid waste, *European Polymer Journal*, 38(8), 1523-1530.

35. Hwakyung Jeong, Wongi Jang and H. Byun (2016), Preparation of PVDF/GO nanofiber composite membranes and its heavy metal removal characteristics, *Polymer Korea*, 40(3), 489-497.
36. Jung Eun Park, Jun-Ho Shin, Wonzin Oh, Sang-June Choi, Jeongju Kim, Chorong Kim, and Jongho Jeon (2022), Removal of Hexavalent Chromium (VI) from Wastewater Using Chitosan-Coated Iron Oxide Nanocomposite Membranes, *Toxics*, 10(2), 98.
37. Majid Aliabadi, Mohammad Irani, Jabir Ismaeili, and Saeed Najafzadeh Aliabadi (2014), Design and evaluation of chitosan/hydroxyapatite composite nanofiber membrane for the removal of heavy metal ions from aqueous solution, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 45(2), 518-526.
38. Jun-Ho Shin, Jung Eun Yang, Jung Eun Park, Sun-Wook Jeong, Sang-June Choi, Yong Jun Choi, and Jongho Jeon (2022), Rapid and Efficient Removal of Anionic Dye in Water Using a Chitosan-Coated Iron Oxide-Immobilized Polyvinylidene Fluoride Membrane, *ACS omega*, 7(10), 8759-8766.
39. Shuping Wu, Kanghui Li, Weijian Shi, and Jiawei Cai (2022), Chitosan/polyvinylpyrrolidone/polyvinyl alcohol/carbon nanotubes dual layers nanofibrous membrane constructed by electrospinning-electrospray for water purification, *Carbohydrate Polymers*, 294, 119756.
40. Sundarrajan Subramanian, and Ramakrishna Seeram (2013), New directions in nanofiltration applications-are nanofibers the right materials as membranes in desalination, *Desalination*, 308, 198-208.
41. Kyunghwan Yoon, Kwangsok Kim, Xuefen Wang, Dufei Fang, Benjamin S. Hsiao, and Benjamin Chu (2006), High flux ultrafiltration membranes based on electrospun nanofibrous PAN scaffolds and chitosan coating, *Polymer*, 47(7), 2434-2441.



42. Ngô Quang Bình (2015), Nghiên cứu tổng hợp, đặc trưng và khả năng hấp phụ arsen của vật liệu trên cơ sở cacbon (Graphen oxit, Graphen), Luận văn Thạc sĩ khoa học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên- Đại học Quốc gia Hà Nội.
43. Nguyễn Mạnh Tường, Hoàng Thị Chi, Trần Đình Trinh, và Nguyễn Văn Nội (2017), Nghiên cứu khả năng hấp phụ một số kim loại nặng trong nước bằng vật liệu Nano composite Go/MnO<sub>2</sub>, Tạp chí Khoa học Việt Nam, 22, 6-13.
44. Mai Đức Dũng, Nguyễn Thị Hồng Nhung, Nguyễn Đăng Cơ, Bùi Đình Tú, và Nguyễn Thị Lan (2021), Nghiên cứu tổng hợp vật liệu nano GO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> trên nền than hoạt tính ứng dụng loại bỏ Asen trong nước, Tạp chí Khoa học và Công nghệ Đại học Thái Nguyên, 226(16), 45-52.
45. Trang Thi Cam Truong, Quan Trong Nguyen, and Takaomi Kobayashi (2016), Chitosan/zeolite composite membranes for efficient elimination materials to heavy metals from aqueous solutions, Science and Technology Development Journal, 19(2), 86-93.
46. Nguyễn Xuân Trung, Phạm Hồng Quân, và Vũ Thị Trang (2007), Nghiên cứu khả năng hấp phụ Cr(III) và Cr(VI) trên vật liệu chitosan biến tính, Tạp chí phân tích hoá lý sinh học, 12(1), 63-67.
47. Nguyễn Thị Thu Thủy, Phan Đình Huân, và Trịnh Thị Hải (2019), Nghiên cứu chế tạo và đánh giá khả năng hấp phụ arsen của màng sợi poly (vinylidene fluoride)/ graphene oxide, Tạp chí Khoa học và Công nghệ, 52, 86-90.
48. Thuy Thi Thu Nguyen, Huu The Nguyen, Hai Thi Trinh, Trang Thi Thu Bui, Anh-Tuan Le, and Tran Quang Huy (2022) Effect of the Morphological Characteristic and Composition of Electrospun Polyvinylidene Fluoride/Graphene Oxide Membrane on Its Pb<sup>2+</sup> Adsorption Capacity, Macromolecular Research, 30(2), 124-135.
49. Mohammadali Baghbanzadeh, Dipak Rana, Christopher Q. Lan, and Takeshi Matsuura (2016), Effects of hydrophilic silica nanoparticles and

backing material in improving the structure and performance of VMD PVDF membranes, *Separation and Purification Technology*, 157, 60-71.

50. Long Zhou, Jun-Jie Chen, Guang-Hua Sun, Xiao-Song Wang (2016), Generalized Wenzel equation of spherical nanodroplets within a homogeneous and rough conical cavity, *Journal of Computational and Theoretical Nanoscience*, 13(8), 5322-5326.

51. Abdessalem Omri, and Mourad Benzina (2012), Removal of manganese(II) ions from aqueous solutions by adsorption on activated carbon derived a new precursor: *Ziziphus spina-christi* seeds, *Alexandria Engineering Journal*, 51(4), 343-350.

52. Nasir Mehranbod, Mohammad Khorram, Samaneh Azizi, and Naghmeh Khakinezhad (2021), 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(5), 106245.

53. Lei Zhang, Yuexian Zeng, and Zhengjun Cheng Zhang (2016), Removal of heavy metal ions using chitosan and modified chitosan: A review, *Journal of Molecular Liquids*, 214, 175-191.

54. Yang Gong, Yingchun Yu, Huixuan Kang, Xiaohong Chen, Hao Liu, Yue Zhang, Yimeng Sun, and Huaihe Song (2019), Synthesis and characterization of graphene oxide/chitosan composite aerogels with high mechanical performance, *Polymers*, 11(5), 777.

55. Mónica Cobos, Bernardina González, M. Jesús Fernández, and M. Dolores Fernández Cobos (2017), Chitosan- graphene oxide nanocomposites: Effect of graphene oxide nanosheets and glycerol plasticizer on thermal and mechanical properties, *Journal of Applied Polymer Science*, 134(30), 45092.

56. Agmar Jose de Jesus Silva, Maria Marjorie Contreras, Christine Rabello Nascimento, and Marysilvia Ferreira da Costa (2020), Kinetics of thermal

degradation and lifetime study of poly (vinylidene fluoride) (PVDF) subjected to bioethanol fuel accelerated aging, *Heliyon*, 6(7).

57. Jayashree Nath, Anupam Chowdhury, and Swapan Kumar Dolui (2018), Chitosan/graphene oxide-based multifunctional pH-responsive hydrogel with significant mechanical strength, self-healing property, and shape memory effect, *Advances in Polymer Technology*, 37(8), 3665-3679.

58. Amanda L. Higginbotham, Jay R. Lomeda, Alexander B. Morgan, and James M. Tour (2009), Graphite oxide flame-retardant polymer nanocomposites, *ACS Applied Mater & Interfaces*, 1(10), 2256-2261.

59. Xu Xiamin (2016), Modified Wenzel and Cassie equations for wetting on rough surfaces, *SIAM Journal on Applied Mathematics*, 76(6), 2353-2374.

60. Weijun Peng, Hongqiang Li, Yanyan Liu, and Shaoxian Song (2017), A review on heavy metal ions adsorption from water by graphene oxide and its composites, *Journal of Molecular Liquids*, 230, 496-504.

61. Abdessalem Omri, and Mourad Benzina (2012), Removal of manganese(II) ions from aqueous solutions by adsorption on activated carbon derived a new precursor: *Ziziphus spina-christi* seeds, *Alexandria Engineering Journal*, 51(4), 343-350.

62. Mahesh Soni, Pawan Kumar, Juhi Pandey, Satinder Kumar Sharma, Ajay Soni Soni (2018), Scalable and site specific functionalization of reduced graphene oxide for circuit elements and flexible electronics, *Carbon*, 128, 172-178.

63. Peng Luo, Yafei Zhao, Bing Zhang, Jindun Liu, Yong Yang, Junfang Liu Luo (2010), Study on the adsorption of Neutral Red from aqueous solution onto halloysite nanotubes, *Water research*, 44(5), 1489-1497.