

TỔNG HỢP MÀNG POLYME ỨNG DỤNG TRONG XỬ LÝ NƯỚC MẶN VÀ CHẤT MÀU

NGUYỄN HỮU TRUNG ^{1*}, LÊ VĂN NHIỀU ¹, PHẠM ANH THU ¹, TRỊNH VĂN DŨNG ²

¹ Khoa Công nghệ Hóa học, Trường Đại học Công nghiệp Thành phố Hồ Chí Minh;

² Khoa Kỹ thuật Hóa học, Trường Đại học Bách Khoa, Đại học Quốc gia Thành phố Hồ Chí Minh.

*Tác giả liên hệ: nguyenhuutrong@iuh.edu.vn

DOIs: <https://www.doi.org/10.46242/jstih.v76i4.5525>

Tóm tắt. Việc đảm bảo nguồn nước sạch (đặc biệt là nước ngọt) để sử dụng cho mục đích sinh hoạt, sản xuất, và bảo vệ môi trường thủy sinh là một trong những thách thức lớn đối với các quốc gia trên thế giới, nhất là những quốc gia đang phát triển và chịu ảnh hưởng lớn do biến đổi khí hậu như Việt Nam. Vì vậy, các công nghệ sản xuất sạch, tái sử dụng và xử lý nguồn nước ô nhiễm được ưu tiên sử dụng trong các lĩnh vực công nghiệp, sản xuất và đời sống. Trong đó, các công nghệ xử lý nước bằng màng như màng thẩm thấu, màng lọc nano, màng cation và anion, màng chưng cất, màng khuếch tán,... đang được ứng dụng ngày càng phổ biến. Trong nghiên cứu này, vật liệu polyme được tổng hợp từ các nguyên liệu thân thiện môi trường, có khả năng phân hủy sinh học như: tinh bột biến tính, poly vinyl alcohol và poly acrylic acid để chế tạo màng polyme, và ứng dụng chúng trong xử lý nước nhiễm mặn và chất màu bằng phương pháp khuếch tán. Kết quả nghiên cứu cho thấy màng polyme được chế tạo có tính chất cơ lý và độ bền tốt. Hiệu suất xử lý của màng bằng phương pháp khuếch tán ở áp suất thường với nước nhiễm mặn là dung dịch NaCl 35 g/L đạt 84% và chất màu methylene blue (MB) 10 ppm đạt 71%. Sản phẩm có nhiều ưu điểm và tiềm năng để sử dụng trong công nghệ lọc và xử lý nước quy mô công nghiệp.

Từ khóa. Màng khuếch tán, methylene blue, vật liệu polyme, xử lý nước mặn.

1 MỞ ĐẦU

Tài nguyên nước là các nguồn nước ngọt quan trọng mà con người sử dụng hoặc có thể sử dụng cho các mục đích khác nhau trong các hoạt động nông nghiệp, công nghiệp, dân dụng, giải trí và môi trường,... Lượng nước ngọt chỉ chiếm hơn 2,5% tổng lượng nước trên hành tinh và chủ yếu tồn tại ở dạng sông băng và mũ băng tại các cực trái đất. Trong đó, nguồn nước ngọt mà con người có thể sử dụng được như nước trong sông, suối, ao, hồ,... chỉ chiếm khoảng 0,4% tổng lượng nước ngọt [1]. Tính đến năm 2025, dân số toàn cầu đã đạt đến 8,09 tỉ người, với gần 4,0 tỷ người sẽ đối mặt với tình trạng thiếu nước [2]. Cùng với đó, những tác động của biến đổi khí hậu, phát thải môi trường và ô nhiễm không khí đã làm cho nguồn nước ngọt và sạch trên thế giới ngày càng trở nên cạn kiệt [2]. Vấn đề an ninh nguồn nước trở thành thử thách lớn của các quốc gia trong những năm gần đây và tương lai. Việt Nam là một quốc gia ven biển và chịu tác động rất lớn của biến đổi khí hậu. Quá trình xâm nhập mặn và thiếu nguồn nước tưới là những vấn đề nghiêm trọng ở Việt Nam, đặc biệt là ở vùng đồng bằng sông Cửu Long. Chúng gây ra những tác động rất lớn đến sản xuất nông nghiệp, đời sống, kinh tế và xã hội. Ngoài ra, sự ô nhiễm nguồn nước do phát thải từ các nhà máy sản xuất như: chế biến thực phẩm, dệt - nhuộm, bảo vệ thực vật, luyện kim, cao su, sơn,... đã làm cho nguồn nước sử dụng được ngày càng thu hẹp [3]. Trước thực trạng đó, các công nghệ sản xuất hiện đại như: công nghệ sản xuất sạch, công nghệ xanh, công nghệ tuần hoàn,... cùng với công nghệ xử lý nước đang được sử dụng như một yêu cầu bắt buộc trong các lĩnh vực sản xuất công nghiệp và đời sống.

Trong những năm gần đây, các công nghệ xử lý nước ngày càng đa dạng nhằm xử lý nước mặn thành nước ngọt hoặc giảm hàm lượng chất thải gây ô nhiễm giúp đảm bảo nguồn nước ngọt cho sinh hoạt và sản xuất. Công nghệ chưng cất dựa trên năng lượng nhiệt cung cấp, nước tiến hành hóa hơi và ngưng tụ để thu được nước tinh khiết đồng thời tiêu diệt vi khuẩn, mầm bệnh [4]. Các hạt hoặc màng nhựa anion và cation hoạt động giống như những nam châm giúp thay thế các ion không mong muốn bằng các ion H^+ hoặc OH^- làm giảm lượng chất rắn hòa tan [5, 6]. Công nghệ thẩm thấu sử dụng các màng có kích thước lỗ xốp đủ nhỏ cho phép phân tử nước, các ion và phân tử có kích thước nhỏ hơn đi qua, trong khi các hạt phân tử lớn hơn bị giữ lại. Quá trình lọc thực hiện ở điều kiện áp suất thủy lực cao được gọi là công nghệ thẩm thấu

ngược, ngược lại quá trình dựa trên sự chênh lệch áp suất thẩm thấu giữa hai bên màng được xem là công nghệ thẩm thấu thuận [7, 8]. Công nghệ điện thẩm tách cũng được sử dụng rộng rãi trong công nghiệp để xử lý nước mặn và sản xuất nước uống bằng cách sử dụng các màng bán thấm ion chọn lọc kết hợp với quá trình điện hóa để phân tách ion [9]. Năm 2014, nhà máy khử muối từ nước biển đầu tiên sử dụng công nghệ chung cất màng tại Maldives được ứng dụng để sản xuất nước uống với công suất 10.000 L/ngày [10]. Công nghệ chung cất màng là sự kết hợp giữa quá trình tách màng và chưng cất nhiệt, đây là công nghệ tiềm năng trong tương lai [11]. Hầu hết các công nghệ xử lý nước đều sử dụng các màng polyme do có độ chọn lọc cao, dễ lắp đặt, thiết kế, thay thế và vận hành, khả năng thay đổi cấu trúc và tính chất dễ dàng để đảm bảo tốt với các yêu cầu sản xuất khác nhau.

Tính chất cơ lý, kích thước lỗ xốp, độ dày và khả năng phân tách các chất hoặc ion của màng phụ thuộc vào phương pháp tạo màng và cấu trúc vật liệu polyme tổng hợp. Các phương pháp tạo màng và đặc trưng của chúng được mô tả như Hình 1 [12, 13]. Phương pháp tạo màng bằng đổ khuôn là phương pháp đơn giản, dễ thực hiện, dễ thay đổi kích thước và hình dạng, phù hợp cho việc tạo các màng polyme kích thước khác nhau để thực hiện quá trình phân tách.

Phương pháp đổ khuôn (Casting)	- Polyme được hòa tan trong dung môi thích hợp và đổ lên một bề mặt khuôn phẳng để tạo màng. - Phương pháp đơn giản và dễ thực hiện, phù hợp tạo các màng polyme mỏng.
Phương pháp quay ly tâm (Spin Coating)	- Dung dịch polyme được nhỏ lên bề mặt quay, lực ly tâm giúp dung dịch trải đều đều và tạo ra một lớp màng mỏng. - Phương pháp tạo các màng có độ dày đồng đều và kiểm soát được.
Phương pháp khuôn nén (Compression Molding)	- Polyme được gia nhiệt cho đến khi chảy lỏng, sau đó được nén vào khuôn và làm mát để tạo thành màng. - Phương pháp này thích hợp cho việc tạo các màng polyme dày và cứng.
Phương pháp khuôn ép (Extrusion)	- Sử dụng máy ép đùn để đùn polyme chảy qua một khe hẹp để tạo thành màng. Màng polyme được kéo dài và làm mát để tạo ra sản phẩm. - Phương pháp này thường được sử dụng sản xuất màng polyme công nghiệp.
Phương pháp kéo sợi (Electrospinning)	- Sử dụng điện trường cao áp để kéo polyme từ dung dịch thành sợi mỏng. Những sợi này sau đó được tích tụ lại trên một bề mặt để tạo thành màng. - Phương pháp này thường được sử dụng để tạo các màng có cấu trúc sợi nano
Phương pháp phân tán (Phase Inversion)	- Tiến hành bay hơi dung môi hoặc thay đổi nhiệt độ để làm kết tủa polyme từ dung dịch, tạo thành màng. - Phương pháp này thường được sử dụng để tạo các màng lọc với cấu trúc xốp

Hình 1. Các phương pháp tạo màng

Bên cạnh đó, các nghiên cứu về vật liệu polyme tạo màng cũng được tiến hành rộng rãi, nhằm tạo ra những màng có khả năng phân tách nước biển, xử lý nước thải, kháng khuẩn, chống bám bẩn, có khả năng huỷ sinh học, thân thiện với môi trường với chi phí sản xuất, lắp đặt và vận hành thấp. Năm 2016, Silval và cộng sự [14] đã công bố nghiên cứu về việc sử dụng màng polyme trong công nghệ chung cất màng để khử muối nước biển. Tác giả xem xét các loại màng polyme khác nhau, bao gồm poly (tetrafluoroethylene), polyethylene, polypropylene và polyvinylidene fluoride, cùng với các đặc tính của chúng như độ bền cơ học, khả năng thấm nước và hiệu quả khử muối. Tiếp theo, X. Chen và cộng sự (2022) đã nghiên cứu về các loại màng polyme ứng dụng trong khử muối nước biển và xử lý nước. Nghiên cứu kết hợp các vật liệu polyme phổ biến như poly (vinylidene fluoride), poly (ether sulfone), và polyamides, cùng với màng composite kết hợp vật liệu nano như graphene để cải thiện hiệu quả lọc và khử muối. Bài báo trình bày các đặc tính của màng polyme như độ bền cơ học, khả năng chống bám bẩn và kháng hóa chất [15]. Gần đây, một nghiên cứu về cải thiện hiệu suất của màng polyme trong quá trình chưng cất màng để khử muối từ nước biển đã được công bố bởi M. Purwanto và cộng sự (2021) [16]. Kết quả nghiên cứu đã trình bày các phương pháp biến tính màng polyme, bao gồm việc sử dụng vật liệu composite và thay đổi cấu trúc bề mặt để cải thiện khả năng thấm nước và giảm bám bẩn. Bài báo cũng đánh giá hiệu quả của các màng đã được

cải thiện trong việc nâng cao khả năng khử muối, tăng độ bền và kéo dài tuổi thọ của màng trong môi trường nước biển.

Ở Việt Nam, Hoàng Ngọc Vân và cộng sự (2020) [17] đã nghiên cứu việc sử dụng màng polyme tổng hợp trong xử lý nước thải công nghiệp. Các màng polyme được tạo thành từ polyethersulfone và polyvinyl alcohol được đánh giá khả năng loại bỏ các chất hữu cơ, chất nhũ hóa và các hợp chất hóa học trong nước thải công nghiệp. Tiếp theo, năm 2021, Lê Minh Đức và cộng sự [18] đã nghiên cứu tổng quan về các ứng dụng của màng polyme trong xử lý nước uống và lọc nước ngầm. Các polyme như polyamide và polyvinyl alcohol được chứng minh có nhiều ưu điểm vì khả năng loại bỏ vi khuẩn và các chất ô nhiễm trong nước, đồng thời cũng thảo luận về các phương pháp cải thiện khả năng chống bám bẩn và nâng cao hiệu quả lọc của màng polyme thông qua các công nghệ tái sinh và thiết kế mới. Nghiên cứu gần đây đã ứng dụng màng polyme trong xử lý nước thải, đặc biệt trong việc loại bỏ các ion kim loại nặng và các hợp chất hữu cơ được công bố bởi Nguyễn Thị Lan Hương và cộng sự (2022) [19]. Các màng polyme từ các vật liệu như polyvinylidene fluoride và polysulfone được đánh giá cao vì khả năng chống bám bẩn và tái sử dụng. Nghiên cứu cũng đưa ra các phương pháp cải thiện hiệu suất xử lý nước thải của màng bằng cách kết hợp với vật liệu nano hoặc thay đổi cấu trúc bề mặt.

Từ những phân tích và đánh giá các kết quả của những nghiên cứu trước đây, các nghiên cứu phát triển vật liệu và tạo màng polyme sử dụng cho các quá trình xử lý nước là rất cần thiết. Màng polyme vừa phải đảm bảo được yêu cầu công nghệ xử lý mà còn phải đạt được các yêu cầu về chi phí, khả năng phân hủy và tránh tác động đến môi trường. Do đó, nghiên cứu tổng hợp vật liệu và tạo màng polyme ứng dụng xử lý nước là cần thiết và có nhiều ý nghĩa trong ứng dụng sản xuất. Nghiên cứu nhằm mục đích tổng hợp được vật liệu polyme mới từ các nguyên liệu phổ biến, có khả năng phân hủy sinh học và thân thiện môi trường. Trong đó, tinh bột biến tính (PS) được sử dụng thay thế cho tinh bột thường trong các nghiên cứu trước đây nhằm giảm khả năng trương nở và giữ nước [20]. Poly vinyl alcohol (PVA) có đặc tính tạo màng, kết dính và nhũ hóa tốt dễ dàng tạo liên kết với PS giúp tăng cường khả năng mềm dẻo và độ chịu kéo cao của màng [21]. Tuy nhiên, màng polyme vẫn còn khả năng hấp thụ nước nên làm giảm độ chịu kéo và tăng khả năng biến dạng. Việc phối trộn poly acrylic acid (PAA) vào vật liệu polyme tổng hợp từ PS và PVA là một định hướng mới. PAA nổi bật với khả năng tạo màng và độ bền cao nên tăng cường tính chất cơ lý, giảm sự biến dạng và nâng cao hiệu suất khuếch tán của màng. Màng polyme được tạo thành bằng phương pháp đổ khuôn từ vật liệu đã tổng hợp có độ dày hợp lý, tính chất cơ lý tốt và độ bền cơ học cao. Những đặc tính này giúp màng polyme dễ dàng ứng dụng trong nhiều lĩnh vực và công nghệ. Nghiên cứu cũng thực hiện quá trình xử lý nước muối NaCl và chất màu methylene blue bằng phương pháp khuếch tán màng, cho thấy được hiệu suất xử lý tốt và có khả năng ứng dụng trong thực tiễn công nghiệp.

2 THỰC NGHIỆM

2.1 Tổng hợp vật liệu và tạo màng polyme

Dung dịch PVA được chuẩn bị bằng cách hòa tan 5g PVA (99%, dạng hạt, HiMedia, Ấn Độ) trong 100mL nước tinh khiết, nhiệt độ 60 °C, tốc độ khuấy 350 vòng/phút bằng máy khuấy từ gia nhiệt Thermo-scientific, trong 30 phút. Đồng thời, hồ hóa PS bằng cách hòa tan 5g PS (96%, bột, Nam Bảo Tín, Việt Nam) trong 100 mL nước tinh khiết ở 80 °C, tốc độ khuấy 350 vòng/phút, trong 30 phút. Sau đó, tiến hành trộn dung dịch PVA và dung dịch PS ở các tỉ lệ khác nhau. Sau đó, dung dịch Natri tetraborat ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$) có nồng độ 200 ppm được thêm từ từ vào hỗn hợp trên dưới chế độ khuấy 450 vòng/phút và tiếp tục gia nhiệt 80 °C cho đến khi hỗn hợp đồng nhất. Hỗn hợp này được để nguội đến nhiệt độ 40 °C trước khi tiến hành phối trộn với PAA (95%, dạng nhũ tương, Nuplex Resins, Việt Nam) để tạo hỗn hợp vật liệu polyme, sử dụng làm màng khuếch tán. Tỉ lệ phối trộn của các mẫu được mô tả như Bảng 1.

Hỗn hợp polyme thu được ở các giai đoạn tổng hợp được đo khối lượng riêng, độ nhớt bằng cốc đo nhớt kế Prona RV2 (Prona, Đài Loan). Các dung dịch này cũng được tiến hành phân tích cấu trúc, tính chất bằng thiết bị quang phổ hồng ngoại (FTIR) Tensor 27 (Bruker Optics, Đức), khoảng đo: 7500 đến 370 cm^{-1} với bộ tách tia KBr chuẩn.

Bảng 1: Thành phần nguyên liệu của các loại màng được chuẩn bị

Mẫu	M1	M2	M3	M4	M5	M6	M7	M8	M9	M10
-----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	-----

Dung dịch PS (mL)	7	9	7	10	8	10	7	9	10	0
Dung dịch PVA (mL)	9	7	10	7	10	8	7	9	10	0
Dung dịch Natri Borat (mL)	4	4	4	4	4	4	4	4	4	0
Dung dịch PAA (mL)	2	2	2	2	2	2	2	2	0	10

Quá trình tạo màng được thực hiện bằng phương pháp đổ khuôn. Khoảng 10 mL hỗn hợp polyme đã tổng hợp được đổ trên đĩa petri kích thước 100×15 mm được phủ lớp chống dính để dễ dàng lấy sản phẩm. Quá trình bay hơi dung môi tạo màng được tiến hành ở nhiệt độ sấy 80 °C, trong 6 giờ. Các màng polyme sau khi khô được tách khỏi đĩa petri và tiến hành đo bề dày màng bằng thiết bị đo bề dày vật liệu Thickness Tester (Tobacco, Trung Quốc) theo tiêu chuẩn ISO 3034 và độ bền kéo trên thiết bị đo lực kéo nén Multitest 5-xt (Mecmesin, Anh) với kích thước mẫu 3×10 cm. Màng polyme sản phẩm cũng được tiến hành phân tích trọng lượng nhiệt (TGA 550, TA Instruments, Mỹ) tại Trung tâm Dịch vụ Phân tích Thí nghiệm TP.HCM để xác định tính chất và độ bền nhiệt.

2.2 Quá trình khuếch tán xử lý nước muối và chất màu methylene blue

Quá trình khuếch tán dung dịch qua màng được tiến hành trên bình thủy tinh 2 bộ phận: thân bình và cốc bình, các chi tiết nắp, đệm silicon và lọc inox 304 được lắp đặt như Hình 2. Các mẫu màng polyme hình tròn có đường kính 5,5 cm được đặt vào giữa các lớp silicon ở phần nắp bình. Lớp màng được cố định một cách chắc chắn đồng thời đảm bảo đủ độ phẳng, kín và tránh bị rò rỉ dung dịch ra bên ngoài. Cho 100 mL nước tinh khiết vào cốc bình, sau đó tiến hành lắp nắp bình và thân bình. Sau đó, bình được quay 180° sao cho phần cốc bình lên trên và tính thời gian khuếch tán. Bình được giữ ở trạng thái yên tĩnh, sau mỗi 4 giờ tiến hành đo lượng nước thu được ở thân bình đến 24 giờ thì dừng. Tốc độ khuếch tán của nước qua màng (J_w , cm/giờ) được xác định bằng phương trình 1.

$$J_w = \frac{dV}{dt \cdot F} \quad (1)$$

Trong đó, V là thể tích dung dịch khuếch tán (mL), t là thời gian khuếch tán (giờ) và F là diện tích bề mặt khuếch tán (cm²).



Hình 2. Cấu tạo và lắp đặt chi tiết bình thủy tinh thực hiện quá trình khuếch tán màng

Methylene blue (98,5%, rắn, Xilong, Trung Quốc) được sử dụng để pha dung dịch mẫu giả nước thải nhà máy dệt nhuộm. Mẫu nước thải có nồng độ ban đầu 10 ppm được cho vào cốc bình như Hình 2. Lắp đặt mô hình và các bước tiến hành cũng được tiến hành tương tự như quá trình khuếch tán màng của nước như mô tả ở trên. Tuy nhiên, sau 12 giờ thì dừng quá trình, sản phẩm sau xử lý ở phần thân bình được mang đi đo hàm lượng MB bằng phương pháp quang phổ UV-Vis với bước sóng tối ưu 665 nm [20]. Hiệu suất quá trình xử lý MB (H_{MB} , %) được tính theo phương trình 2.

$$H_{MB} = \frac{C_{MB}^j}{C_{MB}^0} \times 100\% \quad (2)$$

Với, C_{MB}^j là nồng độ MB của các mẫu sản phẩm (ppm), C_{MB}^0 là nồng độ MB của mẫu nước thải ban đầu (ppm).

Tương tự, quá trình xử lý nước muối NaCl cũng được tiến hành theo quy trình như trên. Mẫu dung dịch giả nước biển được chuẩn bị có nồng độ NaCl 35 g/L. Nồng độ muối của dung dịch sau xử lý được xác định bằng thiết bị đo độ dẫn điện cầm tay IP67 (Yieryi, Trung Quốc). Hiệu suất quá trình xử lý nước muối (H_S , %) được tính theo phương trình 3.

$$H_S = \frac{C_S^j}{C_S^0} \times 100\% \quad (3)$$

Với, C_S^j là nồng độ NaCl của các mẫu sản phẩm (g/L), C_S^0 là nồng độ NaCl của mẫu giả nước biển ban đầu (g/L).

3 KẾT QUẢ VÀ BÀN LUẬN

3.1 Tổng hợp vật liệu polyme

Vật liệu polyme được tổng hợp từ 3 nguyên liệu chính: PS, PVA, PAA, và tác nhân tạo liên kết $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$. Quá trình tổng hợp được phân thành 3 giai đoạn chính như sau:

- Giai đoạn 1: phối trộn dung dịch PS và PVA (PS/PVA)
- Giai đoạn 2: tạo liên kết giữa PS và PVA dưới tác động của natri tetraborat (PS-g-PVA)
- Giai đoạn 3: phối trộn và hình thành hỗn hợp polyme gồm polyme liên kết giữa PS và PVA (PS-g-PVA) với PAA (PS-g-PVA/PAA)

Các thông số khối lượng riêng và độ nhớt của các dung dịch nguyên liệu và sản phẩm ở các giai đoạn được tiến hành đo lặp 3 lần và kết quả trình bày trong Bảng 2.

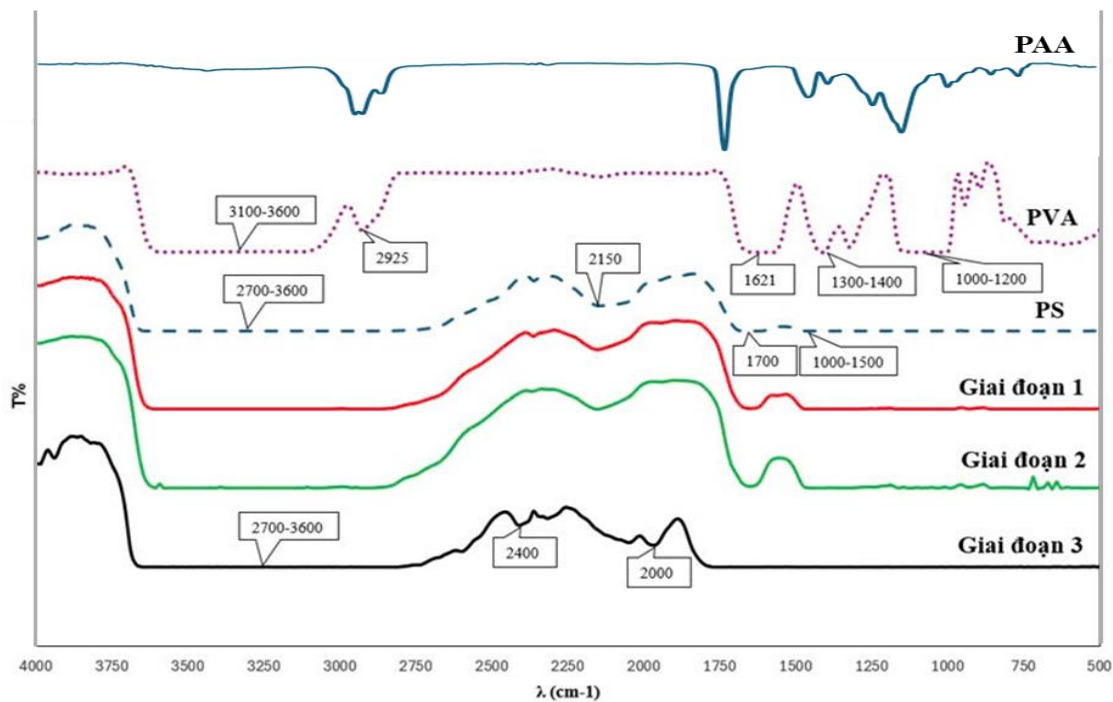
Kết quả Bảng 2 cho thấy khối lượng riêng của nguyên liệu, PS/PVA và PS-g-PVA chênh lệch không nhiều, nhưng PS-g-PVA/PAA có khối lượng riêng tăng đáng kể, cho thấy có sự hình thành liên kết giữa các chất trong hỗn hợp. Trong khi đó, độ nhớt của dung dịch PS tương đối cao hơn so với PVA và PAA, chứng tỏ có sự trương nở của các phân tử tinh bột biến tính sau khi tiến hành quá trình hồ hóa. Tuy nhiên, khi tiến hành pha trộn dung dịch PS và PVA ở giai đoạn 1, độ nhớt hỗn hợp PS/PVA giảm gần bằng với dung dịch PVA do khả năng trương nở giảm. Dung dịch $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ được cho vào hỗn hợp PS/PVA là tác nhân tạo liên kết hình thành phản ứng nên độ nhớt hỗn hợp PS-g-PVA tăng lên đáng kể. Điều này cho thấy có sự hình thành liên kết ngang giữa PS và PVA. Ở giai đoạn 3, khi phối trộn thêm PAA vào hỗn hợp PS-g-PVA, độ nhớt hỗn hợp tăng lên rất cao, gấp 7 lần so với độ nhớt hỗn hợp PS-g-PVA. PAA tạo liên kết tốt với mạng lưới polyme PS-g-PVA được hình thành ở giai đoạn 2, kết quả tạo ra vật liệu có cấu trúc bền vững để sử dụng làm màng khuếch tán.

Bảng 2: Kết quả đo khối lượng riêng và độ nhớt của nguyên liệu và sản phẩm

Dung dịch	Khối lượng riêng (kg/m ³)				Thời gian (giây)			
	Lần 1	Lần 2	Lần 3	Trung bình	Lần 1	Lần 2	Lần 3	Trung bình
Dung dịch PAA	1033	1030	1037	1033,3±2,55	11,4	11,2	11,5	11,4±0,11
Dung dịch PS	1012	1020	1016	1016,1±3,18	31,4	30,6	24,0	28,6±3,32
Dung dịch PVA	996	1014	993	1000,9±9,33	13,7	12,9	13,0	13,2±0,34
Giai đoạn 1	986	993	1004	994,3±7,41	13,2	12,6	12,5	12,8±0,28
Giai đoạn 2	1016	1052	1032	1033,3±14,73	20,5	22,6	23,4	22,2±1,19
Giai đoạn 3	1286	1274	1258	1272,7±11,47	152,4	148,4	146,9	149,2±2,30

Tương tự, kết quả đo phổ FTIR ở Hình 3 cũng chứng minh có phản ứng và hình thành liên kết giữa các nguyên liệu ở các giai đoạn. Phổ FTIR của giai đoạn 1 là ghép giữa phổ của PS và PVA với các peak tương tự như peak 2150 cm⁻¹, 1700 cm⁻¹, và 1650 cm⁻¹, các peak lớn hơn 2700 cm⁻¹ và nhỏ hơn 1500 cm⁻¹ không hiển thị rõ do bị trùng peak của nhiều nhóm chức. Phổ FTIR giai đoạn 2 giống như giai đoạn 1, mặc dù không thấy xuất hiện các peak mới nhưng vẫn có sự hình thành liên kết giữa PS và PVA. Peak của các liên kết này trùng hoặc bị che phủ bởi các peak khác và không nhận thấy được qua phổ FTIR. Trong khi đó, phổ FTIR giai đoạn 3 cho thấy sự xuất hiện peak mới ở bước sóng 2400 cm⁻¹ và 2000 cm⁻¹ không thấy trên phổ của giai đoạn 2 và PAA. Kết quả này cho thấy đã có sự hình thành liên kết giữa polyme giai đoạn 2 và

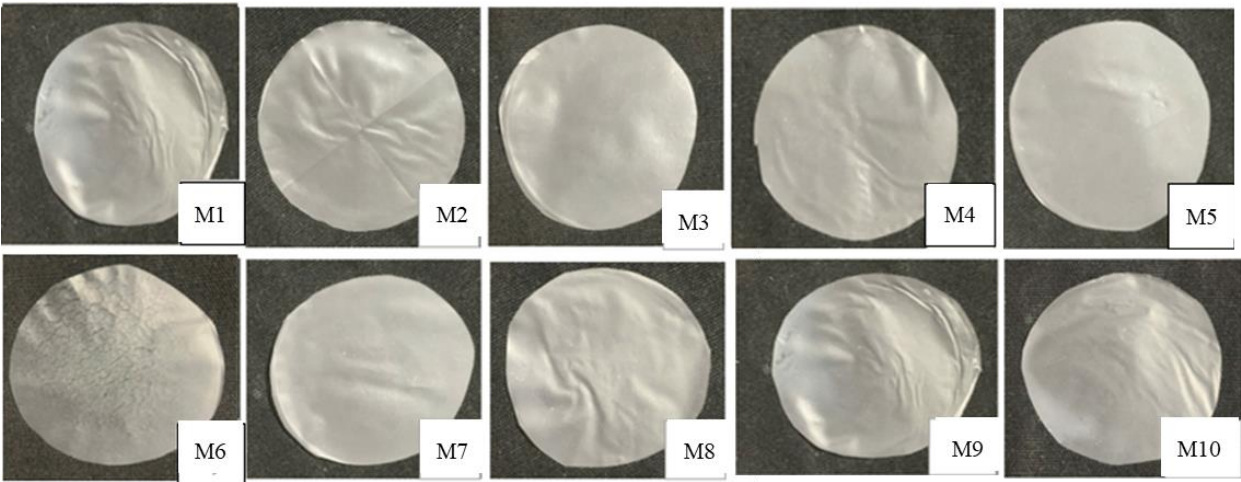
PAA tạo thành hỗn hợp vật liệu polyme PS-g-PVA/PAA.



Hình 3. Phổ FTIR của các nguyên liệu và các hỗn hợp polyme

3.2 Tính chất của màng polyme

Hình ảnh của các mẫu màng polyme sản phẩm tổng hợp được theo công thức theo Bảng 1 được mô tả như Hình 4.



Hình 4. Hình ảnh các mẫu màng polyme tổng hợp

Hình 4 cho thấy các mẫu sản phẩm có bề mặt đồng đều, không thấy xuất hiện các bọt khí hoặc các khuyết tật, cho nên có tính cơ lý tốt, có khả năng chống thấm và khuếch tán dung dịch qua màng. Các tính chất cơ lý như độ dày, lực kéo đứt và chiều dài biến dạng của các mẫu màng được trình bày trong Bảng 3.

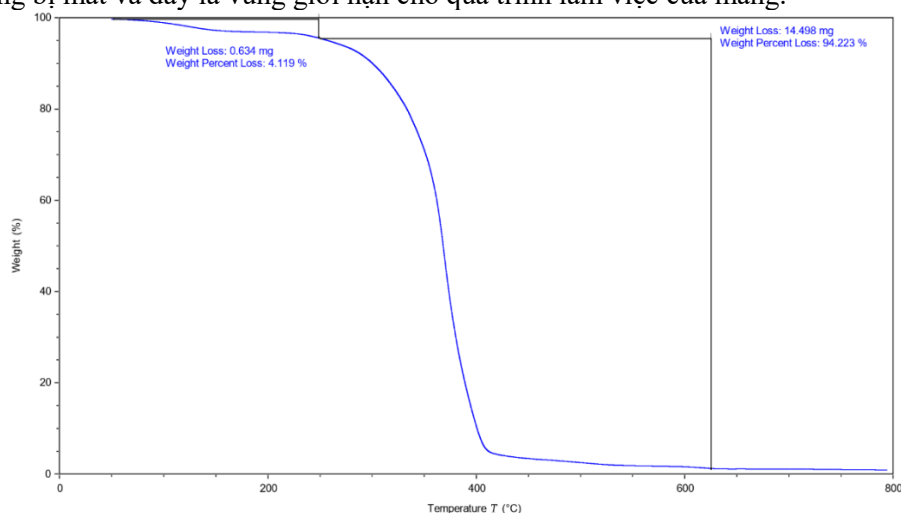
Bảng 3: Kết quả đo tính chất cơ lý của các mẫu màng

Mẫu	Độ dày (mm)	Lực kéo đứt (N)	Chiều dài biến dạng (mm)
M1	0,19 ± 0,004	131,0 ± 8,42	19,70 ± 0,525
M2	0,12 ± 0,002	86,4 ± 2,63	15,30 ± 0,312

Mẫu	Độ dày (mm)	Lực kéo đứt (N)	Chiều dài biến dạng (mm)
M3	$0,21 \pm 0,007$	$177,9 \pm 13,35$	$21,60 \pm 1,289$
M4	$0,13 \pm 0,011$	$90,5 \pm 10,0$	$17,70 \pm 0,705$
M5	$0,18 \pm 0,013$	$125,6 \pm 5,19$	$18,40 \pm 1,663$
M6	$0,11 \pm 0,011$	$78,5 \pm 8,20$	$15,20 \pm 0,532$
M7	$0,15 \pm 0,013$	$101,0 \pm 9,19$	$17,60 \pm 1,083$
M8	$0,16 \pm 0,005$	$113,3 \pm 13,97$	$16,70 \pm 0,846$
M9	$0,12 \pm 0,002$	$54,6 \pm 4,94$	$11,40 \pm 0,884$
M10	$0,43 \pm 0,018$	$184,0 \pm 13,88$	$26,70 \pm 1,798$

Theo Bảng 3, các mẫu M1, M3 và M5 có độ dày lớn hơn các mẫu M2, M4, M6 và M8, cho nên lực kéo đứt và chiều dài biến dạng cũng lớn hơn. Trong đó, mẫu M9 thì có lực biến dạng và chiều dài biến dạng thấp nhất, ngược lại mẫu M10 có độ dày và tính chất cơ lý vượt trội nhất. Kết hợp thành phần phối trộn ở Bảng 1, kết quả cho thấy mẫu M10 chính là dung dịch PAA sau khi tạo màng có tính cơ lý tốt, tuy nhiên do khả năng chống thấm tốt của PAA nên màng khó tạo được quá trình khuếch tán. Mẫu M9 là sản phẩm của dung dịch polyme liên kết PS-g-PVA không chứa PAA nên độ bền và lực liên kết kém. Các mẫu còn lại là hỗn hợp polyme phối trộn giữa PS-g-PVA và PAA nên sản phẩm vừa có tính cơ lý tốt nhờ liên kết với PAA vừa có khả năng thực hiện khuếch tán của PS-g-PVA. Trong đó, các mẫu M1, M3 và M5 có tỉ lệ PVA nhiều hơn nên có độ bền và độ dày cao hơn mẫu còn lại.

Để đánh giá khả năng biến dạng và độ bền nhiệt của màng polyme, tiến hành phân tích trọng lượng nhiệt (TGA) mẫu M5. Kết quả được biểu diễn trên Hình 5. Ở điều kiện nhiệt dưới 250 °C, tỉ lệ khối lượng màng mất khoảng 4,1% là không đáng kể. Sự mất khối lượng này là do sự bay hơi của lượng ẩm còn lại trong thành phần màng. Điều này chứng tỏ cấu trúc màng không bị biến đổi và độ bền nhiệt của màng tốt. Khoảng nhiệt độ từ 250 °C đến 400 °C màng có sự thay đổi lớn về cấu trúc, các nhóm chức bị phân tách, nên hơn 94% khối lượng bị mất và đây là vùng giới hạn cho quá trình làm việc của màng.

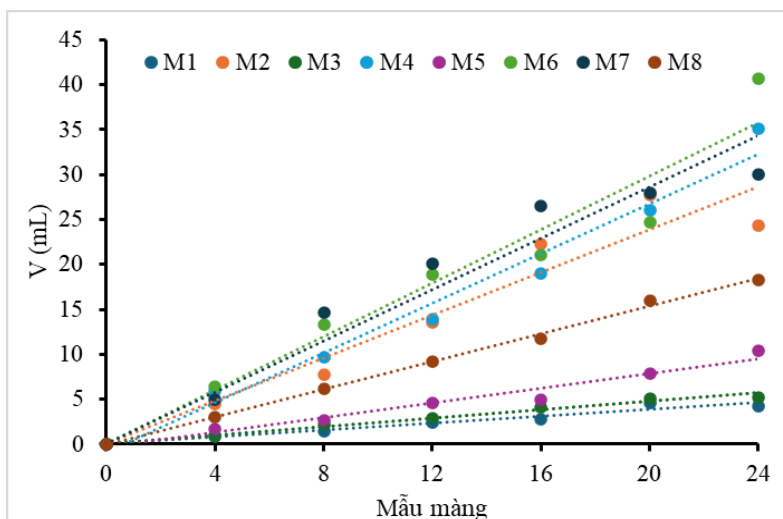


Hình 5. Đồ thị phân tích TGA của màng polyme

3.3 Ứng dụng màng khuếch tán quá trình xử lý chất màu MB và nước mặn

Kết quả đo lượng nước tinh khiết khuếch tán qua màng ở áp suất thường ứng với các thời điểm đánh dấu cho thấy mẫu màng M10 không có sự khuếch tán của nước do màng PAA có khả năng chống thấm rất tốt. Ngược lại, mẫu màng M9 có thành phần từ PS và PVA nên dễ phân hủy bởi nước, thời gian màng bị phá hủy và không khuếch tán được là 1 giờ. Trong khi đó, các mẫu màng khác thể hiện khả năng khuếch tán tốt và không bị phá hủy vì nước. Tốc độ khuếch tán nước tinh khiết qua màng được xác định dựa trên lượng

nước thu được theo các thời gian và phương trình động lực quá trình khuếch tán (xem phương trình 1), và được mô tả cụ thể như Hình 6 và Bảng 4.



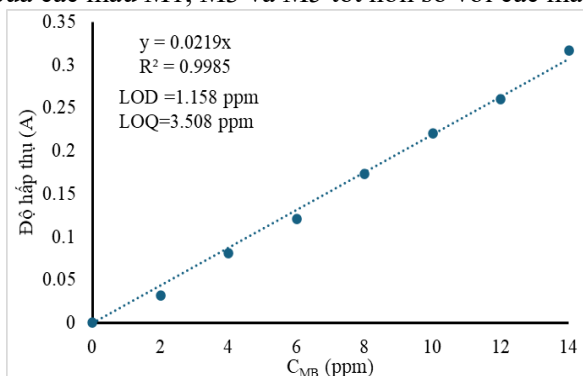
Bảng 4: Kết quả tính toán tốc độ khuếch tán

Mẫu	J_w (cm/giờ)	R^2
M1	0,0081	0,984
M2	0,0503	0,977
M3	0,0101	0,994
M4	0,0559	0,992
M5	0,0164	0,987
M6	0,0627	0,982
M7	0,0602	0,983
M8	0,0323	0,999

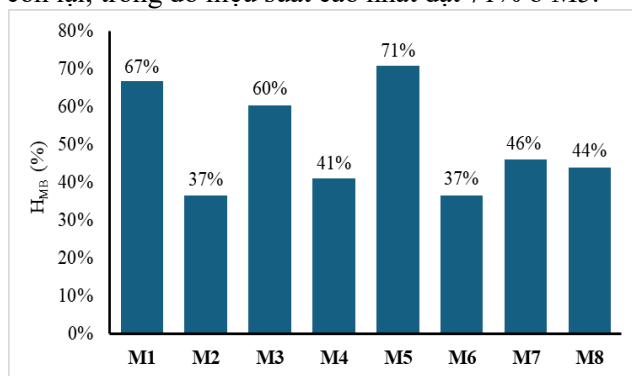
Hình 6. Đồ thị tính toán tốc độ khuếch tán

Hệ số tương quan (R^2) của các đồ thị tính toán có giá trị lớn hơn 0,98 chứng tỏ độ tin cậy cao và kết quả thực nghiệm phù hợp với mô hình khuếch tán. Tốc độ khuếch tán mẫu M1, M3 và M5 nhỏ hơn cho thấy có sự liên kết tốt giữa các phân tử polyme, các mẫu màng M2, M4, M6 và M7 có hàm lượng PS cao nên mật độ của nhóm -OH tăng, dẫn đến cải thiện tính ưa nước của màng polyme, kết quả làm cho tốc độ khuếch tán tốt hơn.

Trên cơ sở kết quả thu được của quá trình khuếch tán nước tinh khiết, nghiên cứu tiến hành quá trình xử lý chất màu MB bằng phương pháp khuếch tán qua màng. Đường chuẩn của dung dịch MB được đo bằng phương pháp quang phổ UV-Vis để xác định nồng độ MB cho quá trình khuếch tán được biểu diễn như Hình 7. Kết quả tính toán hiệu suất quá trình xử lý MB cũng được mô tả như Hình 8. Hiệu suất xử lý MB của các mẫu M1, M3 và M5 tốt hơn so với các mẫu còn lại, trong đó hiệu suất cao nhất đạt 71% ở M5.



Hình 7. Đường chuẩn dung dịch MB



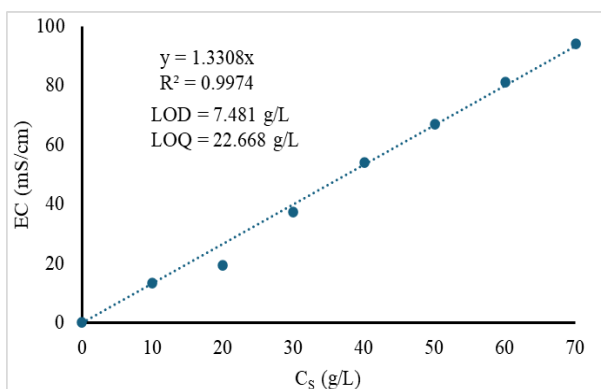
Hình 8. Hiệu suất xử lý MB

Tương tự, kết quả thực nghiệm và tính toán quá trình khuếch tán xử lý nước muối cũng trình bày trong Hình 9 và Hình 10.

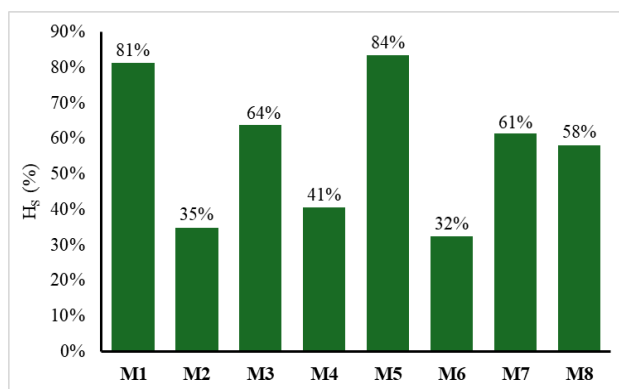
Hình 9 mô tả đường chuẩn dung dịch muối NaCl theo độ dẫn điện được dùng để xác định hàm lượng nước muối hòa tan. Hiệu suất xử lý nước muối ở các mẫu M1, M3 và M5 cao hơn các mẫu còn lại và vượt trội ở mẫu M5.

Các kết quả cho thấy khi phối trộn PAA với dung dịch polyme PS-g-PVA đã giúp cải thiện tính ưa nước của polyme này đồng thời tăng tính cơ lý, độ bền của màng, nhưng nếu tỉ lệ PAA cao thì làm giảm quá trình khuếch tán. Tỉ lệ PS và PVA cũng ảnh hưởng đến khả năng khuếch tán và hiệu suất xử lý MB và nước muối. Các mẫu có tỉ lệ PS thấp đều có tốc độ khuếch tán và hiệu suất xử lý tốt hơn các mẫu có PS cao và trung bình. Lượng PS nhiều làm tăng khả năng ưa nước của màng, đồng thời tạo nên sự trương nở của cấu trúc màng nên kích thước lỗ xốp tăng, tăng khả năng khuếch tán. Kết quả cũng cho thấy công thức tối ưu tổng hợp vật liệu để tạo màng khuếch tán và xử lý là công thức mẫu M5 với khả năng xử lý đạt đến 71%

cho chất màu MB và 84% với nước muối.



Hình 9. Đường chuẩn dung dịch NaCl



Hình 10. Hiệu suất xử lý nước muối

Thông số của mẫu M5, các màng thấu thuận (FO) và thấm thấu nghịch (RO) đã được thương mại hóa được trình bày trong Bảng 5. Sản phẩm tổng hợp có năng suất và tốc độ xử lý nước thấp hơn so với các màng thương mại, tuy nhiên các loại màng này làm việc ở điều kiện áp suất cao hơn. Vì vậy, nếu tăng điều kiện áp suất quá trình khuếch tán sẽ giúp tăng đáng kể tốc độ xử lý nước. Với khả năng chịu kéo tốt (lực kéo đứt hơn 120 N như Bảng 3), sản phẩm đảm bảo được khả năng làm việc tốt ở áp suất cao và không bị biến dạng. Đồng thời, với tính cơ lý, chịu nhiệt và khả năng chống bám bẩn tốt, sản phẩm có độ bền cao, khả năng tái sử dụng nhiều lần và có thể làm việc với những nguồn nước nhiều chất rắn không hòa tan. Ngoài ra, việc điều chỉnh độ dày của sản phẩm cũng dễ dàng, nên hoàn toàn điều chỉnh được khả năng xử lý muối, chất màu và cả những chất hữu cơ có cấu trúc phân tử lớn sau này.

Bảng 5: So sánh màng mẫu 5 với các màng thương mại

Loại màng	Diện tích (m ²)	Áp suất (kg/cm ²)	Năng suất (m ³ /giờ)	Tốc độ (m/giờ)	Đặc tính
M5	23,75.10 ⁻⁴	1,0	3,9.10 ⁻⁷	1,64.10 ⁻⁴	Màng áp suất thường loại bỏ 84% muối
FO-4080-CTA-85-SDS	13	5,0	0,05	3,8.10 ⁻³	Màng FO cellulose ít bám cặn, loại bỏ 99% muối
RO Vontron ULP11-4040	7,9	10,5	0,425	5,38.10 ⁻²	Màng RO composite áp suất thấp, loại bỏ muối đến 99,5%
RO Dow Filmtec BW30-400/34	37	16 ÷ 40	1,667	4,5.10 ⁻²	Màng RO áp suất cao từ nhựa tổng hợp polyamid, xử lý muối 99,5%

Ngoài các loại màng thương mại, sản phẩm cũng cho thấy khả năng xử lý chất màu tương tự với các loại màng RO và màng nano được công bố bởi Abid và cộng sự [23]. Trong đó, khả năng xử lý chất màu và muối của màng nano (NF) có hiệu suất tốt hơn [23], [24]. Đây là định hướng mới cho việc cải tiến tính chất, khả năng xử lý nước của màng trong tương lai.

4 KẾT LUẬN

Kết quả nghiên cứu đã chứng minh được khả năng phản ứng và tạo liên kết tốt giữa các nguyên liệu như: PS, PVA và PAA với tác nhân Na₂B₄O₇ để tạo ra hỗn hợp polyme có khả năng tạo màng khuếch tán tốt. Các mẫu màng tạo thành từ vật liệu này có tính chất cơ lý, khả năng chống thấm và chịu kéo tốt. Sản phẩm cũng có độ bền nhiệt cao, phạm vi làm việc đến 250 °C có thể ứng dụng cho các quá trình khuếch tán có nhiệt độ cao. Kết quả tính toán tốc độ khuếch tán nước tinh khiết qua màng cho thấy màng PAA tinh khiết không có khả năng khuếch tán, còn màng tổng hợp từ PS và PAA thì dễ bị phân hủy. Sự phối hợp giữa PS, PVA và PAA đã giúp kết hợp được các ưu điểm của các nguyên liệu sử dụng vừa có độ bền, khả năng khuếch tán và xử lý nước. Mẫu màng tối ưu được lựa chọn là M5 với hiệu suất xử lý chất màu và nước muối rất tốt. Các sản phẩm có nhiều ưu điểm và lợi thế tiềm năng để phát triển thành các màng khuếch tán

ứng dụng trong công nghiệp và đời sống. Tuy nhiên, khả năng xử lý nước muối và chất màu chưa cao nên cải tiến cấu trúc và độ dày của màng hợp lý. Một số thông số ảnh hưởng như áp suất, nhiệt độ, độ pH của quá trình chưa được đánh giá đầy đủ để tìm được điều kiện tối ưu cho quá trình khuếch tán màng. Khả năng khuếch tán màng ở các điều kiện thực tế như áp suất cao, pH, dung dịch nhiều chất rắn không tan hoặc chất hữu cơ có kích thước phân tử lớn chưa được xem xét đầy đủ.

LỜI CẢM ƠN

Nhóm tác giả xin chân thành cảm ơn Khoa Công nghệ Hóa học, Trường Đại học Công nghiệp TP. Hồ Chí Minh đã giúp đỡ và hỗ trợ để chúng tôi hoàn thành nghiên cứu này.

TÀI LIỆU TRÍCH DẪN

- [1] GreenFacts, Water Resources, *GreenFacts Website* [Online]. Available: <http://www.greenfacts.org/en/water-resources/index.htm#2>, 15/01/2008.
- [2] A. Boretti and L. Rosa, Reassessing the projections of the World Water Development Report, *npj Clean Water*, vol. 15, no. 2, 2019. doi:10.1038/s41545-019-0039-9.
- [3] D. A. Yaseen and M. Scholz, Textile dye wastewater characteristics and constituents of synthetic effluents: a critical review, *International journal of environmental science and technology*, vol. 16, pp. 1193-1226, 2019. doi: 0.1007/s13762-018-2130-z.
- [4] P. V. Hoàn và T. T. T. Khương, Công nghệ khử mặn hiệu quả cấp nước sinh hoạt cho các cụm dân cư nông thôn Đồng bằng sông Cửu Long, *Tạp chí Khoa học Đại học Cần Thơ*, vol. 45, pp. 33-42, 2016.
- [5] F. Dardel, T. V. Arden and V. Thomas, Ion Exchangers, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Weinheim: Wiley-VCH, 2018. doi:10.1002/14356007.a14_393.pub2.
- [6] J. Ran, L. Wu, Y. He, Z. Yang, Y. Wang, C. Jiang, and T. Xu, Ion exchange membranes: New developments and applications, *Journal of Membrane Science*, vol. 522, pp. 267-291, 2017. doi: 10.1016/j.memsci.2016.09.033.
- [7] I. G. Wenten and Khoiruddin, Reverse osmosis applications: Prospect and challenges, *Desalination*, vol. 391, pp. 112-125, 2016. doi: 10.1016/j.desal.2015.12.011.
- [8] N. K. Rastogi, Forward osmosis: Principles, applications, and recent developments, *Current trends and future developments on (bio-) membranes*, pp. 3-35, 2020. doi: 10.1016/B978-0-12-816777-9.00001-0.
- [9] S. Al-Amshawee, M. Y. B. M. Yunus, A. A. M. Azoddein, D. G. Hassell, I. H. Dakhil, and H. A. Hasan, Electrodialysis desalination for water and wastewater: A review, *Chemical Engineering Journal*, vol. 380, pp. 122, 2020. doi: 10.1016/j.cej.2019.122231.
- [10] P. S. Goh, P. S., T. Matsuura, A. F. Ismail, and N. Hilal, Recent trends in membranes and membrane processes for desalination, *Desalination*, vol. 391, pp. 43-60, 2016. doi: 10.1016/j.desal.2015.12.016.
- [11] S. S. Ray, S. S. Chen, D. Sangeetha, H. M. Chang, H. C. N. D. Thanh, Q. H. Le, and H. M. Ku, Developments in forward osmosis and membrane distillation for desalination of waters, *Environmental chemistry letters*, vol. 16, pp. 1247-1265, 2018. doi: 10.1007/s10311-018-0750-7.
- [12] X. Tan, and D. Rodrigue, A review on porous polymeric membrane preparation. Part I: production techniques with polysulfone and poly (vinylidene fluoride), *Polymers*, vol. 11, no. 7, pp. 1160-1192, 2019. doi: 10.3390/polym11071160.
- [13] X. Tan, and D. Rodrigue, A review on porous polymeric membrane preparation. Part II: Production techniques with polyethylene, poly dimethylsiloxane, poly propylene, poly imide, and poly tetrafluoroethylene, *Polymers*, vol. 11, no. 8, pp. 1310-1345, 2019. doi.org/10.3390/polym11081310.
- [14] T. L. Silva, S. Morales-Torres, J. L. Figueiredo, A. M. Silva, P. M. Visakh, and O. Nazarenko, Polymer membranes for water desalination and treatment, in *Nanostructured Polymer Membranes*, vol. 2, pp. 251-286, John Wiley & Sons Inc., 2016.
- [15] X. Chen, W. Huang and B. Zhang, Perspectives on surface functionalization of polymeric membranes with metal and metal-oxide nanoparticles for water/wastewater treatment, *J. Environ. Inform. Lett.*, vol. 7, no. 2, pp. 103-125, 2022. doi:10.3808/jeil.202200083.
- [16] M. Purwanto, N. C. Kusuma, M. R. A. Sudrajat, J. Jaafar, A. M. Nasir and N. Widiastuti, Seawater desalination by modified membrane distillation: effect of hydrophilic surface modifying macromolecules addition into PVDF hollow fiber membrane, *Membranes*, vol. 11, no. 12, pp. 924, 2021. doi: 10.3390/membranes11120924.
- [17] N. V. Hoàng and H. A. Lê, Màng polymer tổng hợp cho xử lý nước thải công nghiệp, *Tạp chí Môi Trường và Phát Triển*, vol. 58, pp. 140-150, 2020.

- [18]. M. Đ. Lê and Q. D. Phạm, Màng polymer trong lọc nước ngầm và xử lý nước uống, *Tạp chí Nghiên cứu và Phát triển Môi trường*, vol. 39, pp. 80-89, 2021.
- [19] T. L. H. Nguyễn and V. H. Trần, Ứng dụng của màng polymer trong xử lý nước thải, *Tạp chí Khoa học và Công nghệ Môi trường*, vol. 45, pp. 112-120, 2022.
- [20] A. V. Singh and L. K. Nath, Synthesis and evaluation of physicochemical properties of cross-linked sago starch, *Int J Biol Macromol*, vol. 50, no. 1, pp. 14–18, 2012. doi: 10.1016/j.ijbiomac.2011.09.003.
- [21] Y. Niu and H. Li, Controlled release of urea encapsulated by starch-g-poly (vinyl acetate), *Ind Eng Chem Res*, 2012. doi: 10.1016/j.carbpol.2007.09.003.
- [22] X. A. V. Hồ, T. T. V. Vũ and H. P. Nguyễn, Loại bỏ xanh metylen bằng phương pháp điện di lắng đọng kết hợp với vật liệu MnO₂/GO, *Tạp chí Khoa học Đại học Huế: Khoa học Tự nhiên*, vol. 131, no. 1C, pp. 17-24, 2022. doi: 10.26459/hueunijns.v131i1C.6893.
- [23] M. F. Abid, M. A. Zablouk and A. M. Abid-Alameer, Experimental study of dye removal from industrial wastewater by membrane technologies of reverse osmosis and nanofiltration, *J Environ Health Sci Engineer* 9, vol. 17, 2012. doi.org/10.1186/1735-2746-9-17.
- [24] S. K. Tiwary, M. Singh, and S. V. Chavan, Graphene oxide-based membranes for water desalination and purification, *npj 2D Mater*, vol. 27, 2024. doi.org/10.1038/s41699-024-00462-z.

FACILE SYNTHESIS OF POLYMER MEMBRANES AND THEIR APPLICATION FOR SALT WATER AND DYE PURIFICATION

TRUNG NGUYEN HUU ^{1*}, VAN NHIEU LE ¹, ANH THU PHAM ¹, DUNG TRINH VAN ²

¹ Faculty of Chemical Engineering, Industrial University of Ho Chi Minh City;

² Faculty of Chemical Engineering, Ho Chi Minh City University of Technology.

*Corresponding author: nguyenuhtruong@iuh.edu.vn

Abstract. Ensuring the quality of water resources (especially freshwater) to meet requirements for activities in human life, manufacturing, and environmental aquatic protection is one of the major challenges to countries around the world, mostly developing regions and significantly affected homelands by climate change like Vietnam. Therefore, cleaner production, recycled waste materials, and water purification technologies are essential solutions to apply in industry, production, and life. Water purification technologies by membrane such as permeation membranes, nanofiltration membranes, cation and anion membranes, distillation membranes, diffusion membranes, etc. are being applied more and more widely. In this work, the obtained polymer membranes are synthesized using environmentally friendly and biodegradability materials such as modified starch (PS), polyvinyl alcohol (PVA), and poly acrylic acid (PAA), followed by application for treatment of salted and dyed water. The result shows that as-made polymer membranes have good mechanical properties and durability. Additionally, the treatment efficiency of the diffusion membrane at atmospheric pressure with the NaCl-salted water reaches 84% and contaminated-methylene blue (MB) water reaches 71%. The obtained polymer membranes hold many advantages and potential for use in industrial-scale water purification and treatment technology.

Keyword. Diffusion membrane, methylene blue, polymer materials, salt-water treatment.

Ngày gửi bài: 13/3/2025

Ngày chấp nhận đăng: 17/6/2025