

# Nghiên cứu tổng hợp màng Chitosan/Zeolite và khảo sát khả năng loại bỏ các kim loại nặng trong nước của màng

- **Trương Thị Cẩm Trang**

Khoa Môi trường, Trường Đại Học Khoa Học Tự Nhiên, ĐHQG-HCM

- **Takaomi Kobayashi**

Khoa Vật Liệu, Trường Đại Học Công nghệ Nagaoka, Nhật Bản

- **Nguyễn Trọng Quân**

Khoa Môi trường, Trường Đại Học Khoa Học Tự Nhiên, ĐHQG-HCM

\*Email: ttctrang@hcmus.edu.vn

(Bài nhận ngày 30 tháng 2 năm 2015 nhận đăng ngày 16 tháng 05 năm 2015)

## TÓM TẮT

Trong nghiên cứu này đã tiến hành tổng hợp màng từ Chitosan và Zeolite (CS/Ze) với Glutaral andehit được sử dụng là chất liên kết. Tỷ lệ Zeolite trong màng tổng hợp được khảo sát trong khoảng từ 10-30%. Các kết quả về cơ học cho thấy màng có tính chất cơ học và độ bền tốt theo tỷ lệ chitosan thay đổi trong màng. Theo đó, kết quả loại bỏ kim loại nặng trong nước cho thấy

màng có tỷ lệ Chitosan/Zeolite với 70% chitosan và 30% Zeolite cho kết quả loại bỏ kim loại cao nhất và khả năng loại bỏ kim loại sắp xếp theo thứ tự:  $Cr > As > Cd > Hg > Pb > Cu$ . Những kết quả này cho thấy rằng màng CS/Ze được tổng hợp có thể sử dụng làm sạch nước bằng cách loại bỏ kim loại trong nước.

**Từ khóa:** Pervaporation, Chitosan, Zeolite, màng composite, kim loại nặng

## 1. MỞ ĐẦU

Trong những năm gần đây, vấn đề ô nhiễm kim loại nặng trong nước vẫn luôn là một bài toán khó giải. Sự tồn tại kim loại nặng trong nước, đặc biệt là nước dùng cho sinh hoạt ăn uống là một trong những mối đe dọa đến sức khỏe và tính mạng con người. Do đó, việc loại trừ các ion kim loại nặng ra khỏi nguồn nước là một vấn đề hết sức cần thiết, có ý nghĩa khoa học và thực tiễn. Hiện nay, các công nghệ thường được sử dụng để loại bỏ các ion kim loại nặng trong nước gồm có phương pháp kết tủa hóa học,

trao đổi ion, tuyển nổi và lắng đọng điện hóa [1-2]. Tuy nhiên, hầu hết các phương pháp trên đều tiêu tốn nhiều năng lượng và có giá thành khá cao [3]. Công nghệ màng sinh học tổng hợp xuất hiện với những tính năng vượt trội trong việc loại bỏ các ion kim loại nặng trong nước dựa trên các quá trình hấp phụ và thẩm - bốc hơi qua màng. Màng sinh học tổng hợp không những đạt hiệu quả cao trong quá trình xử lý mà còn tiết kiệm năng lượng và chi phí vận hành [4-5]. Trong số đó, phải kể đến màng sinh học Chitosan/Cellulose được tổng hợp dựa trên các

tính chất đặc biệt của Chitosan và Cellulose [11], chitosan/cellulose acetat [2],... trong đó Chitosan là một trong những polymer sinh học với những tính chất đặc biệt như khả năng tích điện dương, có độ nhớt cao. Về mặt hóa học, Chitosan còn có các nhóm chức -OH, -NHCOCH<sub>3</sub> trong các mắt xích N-acetyl-D-glucosamin và nhóm -OH, nhóm -NH<sub>2</sub> trong các mắt xích D-glucosamin có nghĩa chúng vừa là ancol, vừa là amin, vừa là amit nên phản ứng hoá học có thể xảy ra ở vị trí nhóm chức tạo ra dẫn xuất thế O-, dẫn xuất thế N-, hoặc dẫn xuất thế O-, N. Ngoài ra Chitosan có thể hình thành các phức hợp với nhiều chất trong tự nhiên và các phức này thường không tan trong nước tạo thành dạng màng hydrogel được ứng dụng rộng rãi trong công nghệ tổng hợp màng sinh học [6]. Và trong nghiên cứu này, tác giả chọn Zeolite kết hợp cùng Chitosan nhằm tạo ra một loại màng tổng hợp có khả năng loại bỏ kim loại nặng trong nước với hiệu quả cao. Do Zeolite là một loại aluminosilicat tinh thể có cấu trúc không gian ba chiều, có các lỗ xốp đặc biệt cho phép chúng phân chia phân tử theo hình dạng và kích thước vì vậy, zeolite còn được gọi là hợp chất rây phân tử., ngoài ra Zeolite có 4 tính chất quan trọng là trao đổi cation, hấp phụ, xúc tác và chọn lọc hình dạng [7]. Dựa vào những tính chất đặc biệt đó mà Zeolite thường được sử dụng trong xử lý khí thải, nước thải và đặc biệt là xử lý kim loại nặng trong nước [8-9].

Trong đề tài nghiên cứu này, màng CS/Ze sẽ được tổng hợp và khảo sát các tính chất vật lý, hóa học và khả năng phân tách, loại bỏ các ion kim loại nặng trong nước bằng quá trình lọc thoát hơi nước qua màng. Kết quả khảo sát sẽ được

trình bày trong phần Kết quả và Thảo luận của bài báo.

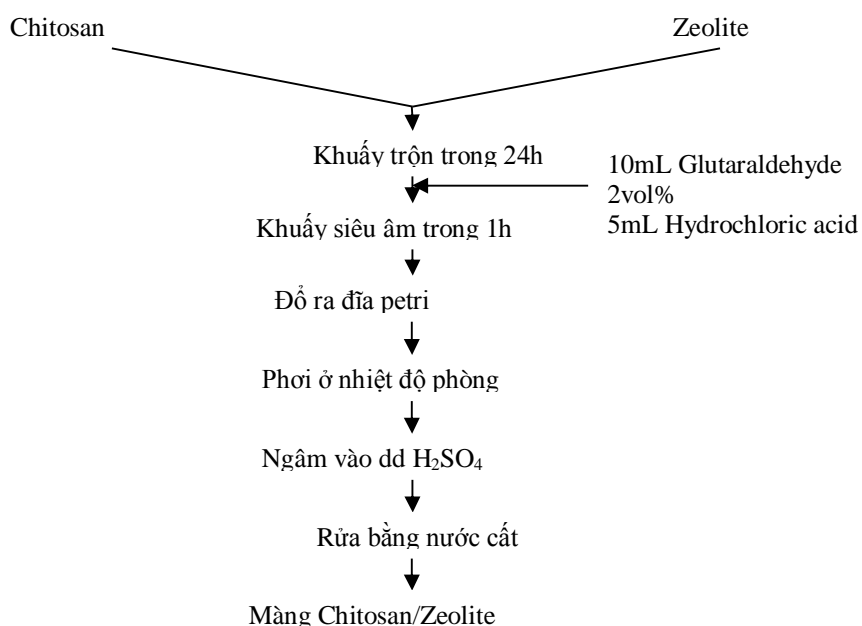
## 2. NGUYÊN LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP

### 2.1 Nguyên liệu

Chitosan, Zeolite A-3, công thức  $\text{MeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot m\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , kích thước hạt 200 mesh được đặt hàng từ Spectrum Chemicals & Laboratory Products Co.,Ltd (Nhật bản). Glutaraldehyde, Sulfuric acid và Hydrochloric acid đặt mua từ Merck KGaA (Đức). Dung dịch nước thải đầu vào chứa các ion kim loại nặng Cr, Cu, Pb, Cd, As và Hg được pha chế trong phòng thí nghiệm với nồng độ xác định.

### 2.2 Tổng hợp màng

Màng CS/Ze được chuẩn bị theo quy trình như hình 1. Dung dịch Chitosan nồng độ 2% được pha bằng cách cho 10g Chitosan tinh khiết hòa tan trong 500mL dung dịch acetic acid và khuấy trong vòng 24h tại nhiệt độ phòng. Dung dịch Chitosan sau đó được trộn với Zeolite với vận tốc khuấy là 250 vòng/phút trong 24 giờ. Hàm lượng Zeolite thêm vào được thay đổi để tổng hợp nhiều loại màng khác nhau với tỉ lệ CS/Ze là 100/0, 90/10, 80/20 và 70/30. Màng CS/Ze được liên kết với nhau bằng 10mL dung dịch Glutaraldehyde 2% và 5mL Hydrochloric acid 0.5M. Sau khi hoàn tất các bước trong quy trình, với mỗi tỉ lệ màng, cho 30mL hỗn hợp vào các đĩa petri có kích thước đồng nhất và để khô tại nhiệt độ phòng trong 2 – 3 ngày. Sau đó, màng được tách ra khỏi đĩa và ngâm trong Sulfuric acid 0.5M rồi rửa sạch bằng nước cất đã khử ion



Hình 1. Sơ đồ quy trình tổng hợp màng Chitosan/Zelite

### 2.3 Khảo sát tính chất của màng

Sau khi được tổng hợp, màng CS/Ze được thực hiện các khảo sát như đo SEM (Scanning Electron Microscopy) để xác định cấu trúc bề mặt và mặt cắt của màng; và các thí nghiệm kiểm tra tính chất vật lý của màng như độ trương nở, độ ngậm nước bằng cách ngâm màng trong nước và khảo sát đường kính hoặc khối lượng của màng trong những khoảng thời gian khác nhau. Công thức tính độ trương nở và độ ngậm nước của màng như sau:

$$SC(\%) = \frac{m_{TB} - m_0}{m_0} \times 100\%$$

$$SD = \frac{D_{TB}}{D_0}$$

Trong đó:

SD: độ trương nở của màng

$D_0$  là đường kính ban đầu của màng (mm)

$D_{TB}$  là đường kính trung bình của màng sau 1 ngày ngâm (mm)

SC: độ ngậm nước của màng (%)

$m_0$ : khối lượng ban đầu của màng (g)

$m_{TB}$ : khối lượng trung bình của ba màng sau 1 ngày ngâm (g)

Độ kéo dãn của màng được thực hiện bằng máy LTS-500N-S20 (Minebea, Japan), và giá trị của độ kéo dãn được tính bằng công thức sau:

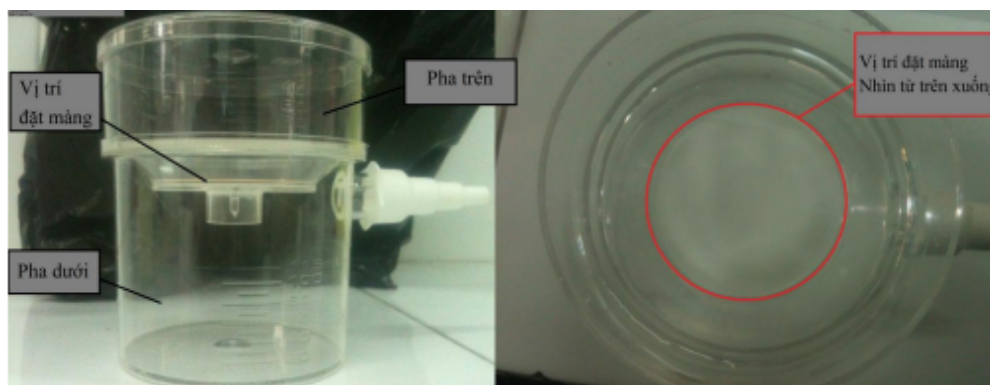
$$\text{Độ kéo dãn} = \frac{\text{Lực tối đa tác động}}{\text{Vùng diện tích tiếp xúc}} \quad (\text{N/mm}^2)$$

### 2.4 Khảo sát khả năng phân tách của màng

Chuẩn bị các mẫu nước chứa các ion kim loại nặng Cr, Cu, Cd, Pb, As và Hg riêng biệt nhau. Sau đó lần lượt cho 50mL mẫu nước vào ngăn phía trên của màng CS/Ze, sử dụng máy hút chân không để dung dịch thấm qua màng trong vòng 1 giờ sau đó thu dung dịch ở ngăn dưới được bao phủ bởi đá lạnh và sau đó đem đi phân tích sắc kí để đánh giá hiệu quả loại bỏ các kim loại nặng của màng CS/Ze. Phương pháp sắc kí

được sử dụng phân tích là ICP-MS đo theo “Standard method for the Examination and the

Wastewater” trên máy ICP-MS Agilent 7700x.



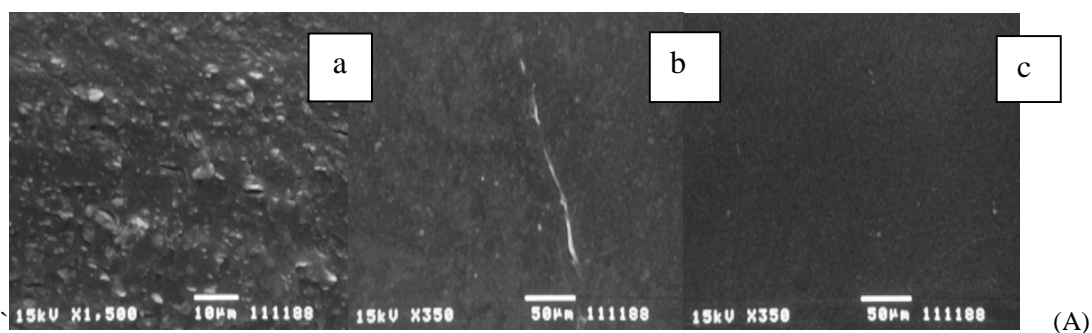
**Hình 2.** Mô hình phân tách kim loại nặng bằng màng CS/Zr

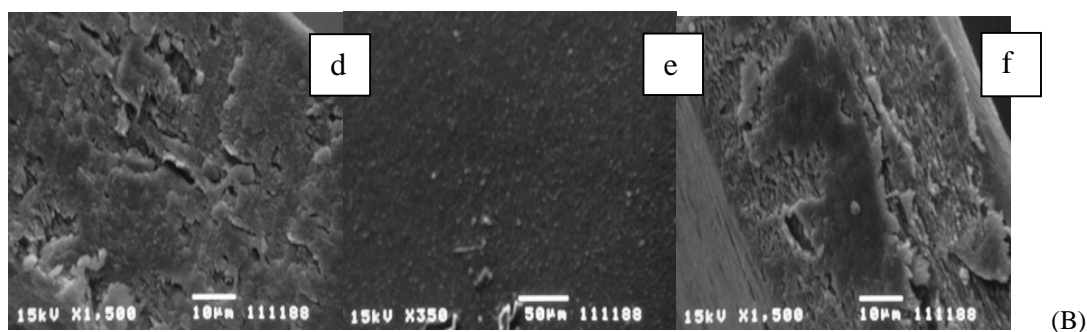
### 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

#### 3.1 Tính chất của màng

Như đã đề cập trong phần thí nghiệm, màng CS/Zr được tổng hợp với tỉ lệ CS/Zr thay đổi theo tỷ lệ 90/10, 80/20 và 70/30. Hình 3 cho thấy bề mặt và mặt cắt tương ứng của các loại màng khác nhau có tỉ lệ lần lượt là 90/10, 80/20 và 70/30. Những hình ảnh SEM cho thấy rằng không có sự tách biệt rõ ràng giữa CS và Zeolite có thể được quan sát thấy nhưng zeolite đã phân

bổ một cách nhất quán trên bề mặt của màng. Hình 3(b) trình bày các hình ảnh mặt cắt ngang của màng CS/Zr. Có thể quan sát thấy rõ ràng khi lượng zeolite có trong màng Chitosan tăng, cấu trúc dày đặc các khoảng trống sẽ giảm xuống tương ứng. Điều này chỉ ra rằng màng CS/Zr sẽ có được hình thái bề mặt tốt hơn khi kết hợp với zeolite và việc cải thiện khả năng tương thích giữa các biopolymer và vật liệu hấp phụ vô cơ sẽ tăng cường thông lượng và tính chọn lọc của màng.

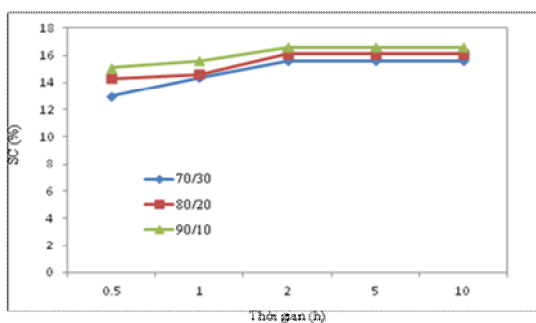




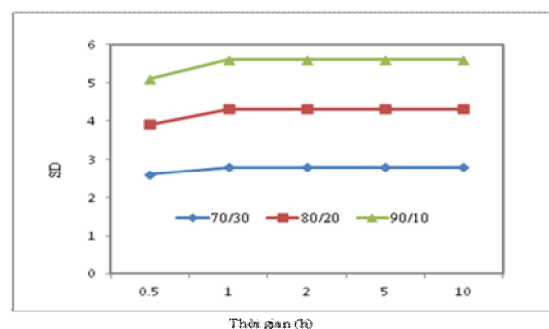
**Hình 3.**(A) Ảnh chụp SEM bề mặt màng: (a) CS/Ze-70/30; (b) CS/Ze-80/20 and (c) CS/Ze-90/10.  
(B) Mặt cắt của màng: (d) CS/Ze-70/30; (e) CS/Ze-80/20 and (f) CS/Ze-90/10.

Kết quả khảo sát độ trương nở và độ ngậm nước của màng được thể hiện qua đồ thị trong hình 4 và 5. Dựa vào đồ thị có thể nhận thấy, độ trương nở và độ ngậm nước của màng tỷ lệ thuận với nhau. Độ ngậm nước tăng có nghĩa là mức độ hấp thu nước của màng càng lớn. Sự tương tác với các cấu tử nước làm cho cấu trúc mạng lưới polymer có thể bị biến đổi, tương tác này càng

lớn thì cấu trúc mạng lưới bị biến đổi càng nhiều. Và ở một giới hạn biến đổi nhất định, màng vẫn giữ được tính chất ban đầu [6]. Độ trương nở và độ ngậm nước càng thấp chứng tỏ màng càng có độ ổn định cao. Ở thí nghiệm này, màng đạt được độ ổn định sau 24 giờ với độ trương nở và độ ngậm nước không cao cho thấy độ ổn định cơ học của màng rất tốt [10, 11].



**Hình 4.** Độ ngậm nước của màng



**Hình 5.** Độ trương nở của màng

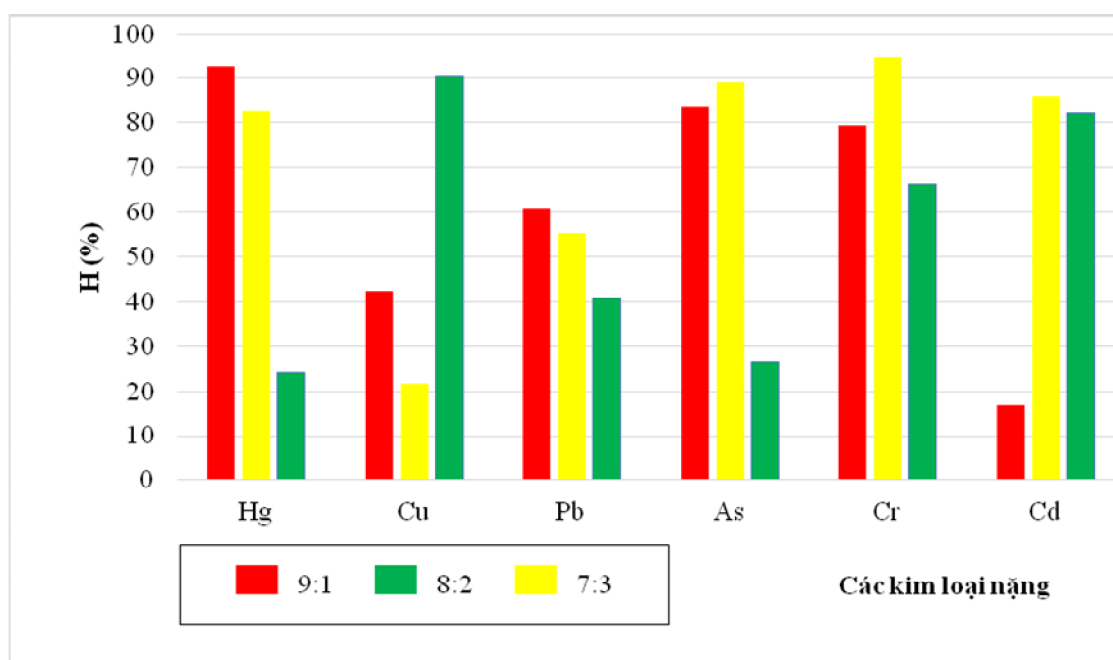
Bảng 1 cũng thể hiện độ bền cơ học của màng khi thể hiện kết quả giá trị độ kéo của màng khá cao và giá trị này giảm dần khi tỷ lệ chitosan trong màng tăng lên. Độ bền của màng đã được cải thiện bằng cách tăng hàm lượng zeolite có trong cấu trúc màng. Giá trị của độ bền của các màng (CS / Ze-70/30, CS / Ze-80/20 và CS / Ze-09/01) đo được là 54.38, 46.06, 38.60 và 35.61 N/mm<sup>2</sup> tương ứng. Những kết quả này chỉ

ra rằng với sự gia tăng của zeolite trong màng CS/Ze, thì độ bền của màng sẽ tăng tương ứng. Việc cải thiện các đặc tính cơ học của các màng có thể được làm rõ thông qua các lực nội liên kết và liên kết hydro giữa các phân tử tương tác rộng lớn đối với các nhóm -NH<sub>2</sub> và -OH của Chitosan bên cạnh việc hình thành một mạng lưới polymer khi liên kết ngang với glutaraldehyde [7].

**Bảng 1.** Độ kéo của màng với các tỷ lệ Chitosan và Zeolite khác nhau trong màng

	Chiều rộng (mm)	Độ dày ( $\mu\text{m}$ )	Độ kéo ( $\text{N/mm}^2$ )
CS/Ze-70/30	9.98	0.09	54.38
CS/Ze-80/20	9.98	0.09	46.06
CS/Ze-90/10	9.98	0.09	38.67
CS/Ze- 100 /0	9.98	0.09	35.61

### 3.2 Khả năng phân tách của màng

**Hình 6.** Biểu đồ cột biểu diễn hiệu suất loại bỏ kim loại nặng của màng

Hình 6 biểu diễn khả năng loại bỏ kim loại nặng As, Cd, Cr, Cu, Pb và Hg có trong nước của các màng CS/Ze-90/10, CS/Ze-80/20 và CS/Ze-70/30. Từ biểu đồ này có thể thấy mỗi loại màng có khả năng xử lý tốt các kim loại nặng khác nhau. Màng CS/Ze-90/10 xử lý tốt Hg (hiệu suất 92,51%), As (83,78%), Cr (79,29%). Màng CS/Ze-80/20 xử lý tốt Cu (90,05%), Cr (67,75%), Cd (82,15%). Màng CS/Ze-70/30 xử lý tốt Hg (82,50%), As (89,47%), Cr (95,63%),

Cd (86,45%). Nhìn chung cả ba loại màng trên đều xử lý tốt các kim loại nặng Hg, As, Cr, Cd. Các kết quả thu được từ từ màng CS/Ze cho thấy CS/Ze-70/30 là tỉ lệ tối ưu khi kết hợp Chitosan và Zeolite để đạt hiệu suất xử lý kim loại nặng cao và ổn định với nhiều kim loại nặng khác nhau. Hiệu suất loại bỏ kim loại nặng trong nước của màng CS/Ze-70/30 giảm dần theo thứ tự  $\text{Cr} > \text{As} > \text{Cd} > \text{Hg} > \text{Pb} > \text{Cu}$ .

#### 4. KẾT LUẬN

Đề tài nghiên cứu đã thành công trong việc tổng hợp màng CS/Ze từ chitosan và zeolite với chất liên kết glutaraldehyde. Trong đó tỉ lệ CS/Ze phù hợp nhất để đảm bảo tính bền cơ học của màng và đạt hiệu quả cao trong xử lý loại bỏ kim loại nặng trong nước là CS/Ze-70/30. Ngoài ra, các khảo sát về độ trương nở và độ ngậm nước của màng cho thấy màng có độ trương nở và độ ngậm nước tương đối thấp theo thời gian và đạt

độ ổn định sau khoảng 24 giờ. Khả năng phân tách kim loại nặng trong nước của màng CS/Ze-70/30 bước đầu được khảo sát và cho thấy khả năng phân tách chọn lọc các kim loại nặng theo thứ tự như sau Cr>As>Cd>Hg>Pb>Cu.

*Lời cảm tạ:* Tác giả cùng nhóm nghiên cứu xin được gửi lời cảm tạ đến Công ty TNHH Nhà máy Bia Việt Nam đã tài trợ kinh phí góp phần hỗ trợ cho nghiên cứu của nhóm thành công.

## Chitosan/ zeolite composite membranesa for effcient elimination materials to heavy metals from aquoes solutions

- **Truong Thi Cam Trang**<sup>1</sup>
- **Nguyen Trong Quan**<sup>1</sup>
- **Takaomi Kobayashi**<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Faculty of Environmental, University of Science, Vietnam National University, Ho Chi Minh City, Vietnam

<sup>2</sup> Department of Material Science and Technology, Nagaoka University of Technology, Japan

#### ABSTRACT

*Chitosan and zeolite were composited by incorporation of zeolite into chitosan membranes in varying amounts from 50 to 100wt% of chitosan and glutaraldehyde was used to crosslinking. The zeolite loading in the chitosan membranes was varied in the range of 10%-30%, showing high mechanical properties even in the high zeolite loading. Potential adsorption targeted to waste elimination of heavy metal cations was carried out by using the chitosan-*

*zeolite composite membranes. In the permeation experiment, the selectivity of the composite membranes to especially chromium (Cr) was observed in the order of Cr>As>Cd>Hg>Pb>Cu. It was noted that the composite membrane having zeolite loading with 30 wt.% showed the highest performance adsorption selectivity. These results reveal that the composite membranes had a potential ability to purify wastewater by removing heavy metal ions.*

**Keywords:** Pervaporation, Chitosan membrane, Zeolite, Heavy metals.

## TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Richard W.Baker (2000), *Membrane Technology and Applications*, McGraw-Hill, pp.1 -84
- [2]. Ayisha Begum, Rugmini Radhakrishnan, and K. PremNazeer (2011), Study of structure – property relationship on sulfuric acid crosslinking chitosan membranes, *Malaysian Polymer Journal*, Vol 6. No.1, pp. 27 – 38.
- [3]. Filiz Ugur Nigiz, Nilufer Durmaz Hilmioglu (2013), Pervaporation of ethanol/water mixtures by zeolite filled sodium alginate membrane, *Desalination and Water Treatment*, pp. 637 – 643.
- [4]. Go Young Moon (2000), Synthesis and preparation of polysaccharide based membranes for the pervaporation of liquid mixture systems of industrial interest, *National Library of Canada*, pp. 76 – 170.
- [5]. H.Sudhakar, Y.Maruthi, U.Sajan Kumarji Rao et al (2013), Improved pervaporation performance of 13X zeolite filled chitosan membranes, *Indian Journal of Advances In Chemical Science*, pp.21-31.
- [6]. Hee Kyung An, Hong Koon No,Dong Seog Kim (2001), Comparison of heavy metal ions ( $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ) removal by several materials, *Environ. Eng. Res*, vol.6, pp. 117 – 122.
- [7]. Jadwiga Ostrowska-Czubenko (2009), Effect of ionic crosslinking on the water state in hydrogel chitosan membranes, *Carbohydrate Polymers* 77, pp.590–598.
- [8]. Milena Pierog, Magdalena Gierszewska, Jadwiga Ostrowska (2009), Effect of ionic crosslinking agents on swelling behaviour of chitosan hydrogel membranes, *Progress on Chemistry and Application of Chitin*, Volume XIV.
- [9]. Yi-Chu Huang and S. Sefa Koseoglu (1993), Separation of heavy metals from industrial waste streams by membrane separation technology, *Waste management*, Vol.13, pp.481 – 501
- [10]. Truong Thi Cam Trang, Takaomi Kobayashi (2011), Vulcanized Paper for Separation of Alcohol Aqueous Solutions by Pervaporation. *J. Appl. Polymer Sci.*, 121(2), pp. 639-647.
- [11]. Truong Thi Cam Trang, Nguyen Thi Nhung, Takaomi Kobayashi (2011), Fabrication and Characterization of Pulp/Chitosan Composite Membranes Crosslinked with 3-Methylglutaric Anhydride for Pervaporation of Ethanol/Water Mixture, *Engineering*, Volume 3, pp.110-118.