

TRÙNG HỢP GHÉP QUANG HÓA BỀ MẶT MÀNG LỌC NANO TW30

Đến tòa soạn 13 – 8 – 2014

Trần Thị Dung, Ngô Hồng Ánh Thu

Khoa Hóa, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQGHN

Cù Thị Vân Anh

Khoa Cơ bản, Trường Đại học Sư Phạm Kỹ thuật Nam Định

SUMMARY

PHOTOCHEMICAL GRAFTING POLYMERIZATION OF TW30 NANOFILTRATION MEMBRANES

Nanofiltration membrane TW30 has been modified by surface photochemical grafting polymerization under UV irradiation, using maleic acid (MA) and acrylic (AA) as monomers for grafting. Influence of surfacemodification conditions on membrane characteristics has been investigated and compared based on membrane separation performance and its surface properties. FTIR-ATR spectra showed the changes in membrane surface chemical functionality with further intensity of carboxylic and hydroxyl groups, which could involve the increasing of membrane surface hydrophilicity. AFM images also reveal the changes in membrane surface morphology with the formation of polymer layer grafted onto membrane surface after modification. Separation performance of membrane is determined through the possibility of removal of soluble dyes. The experimental results indicated that separation property of modified membrane is improved clearly in comparison with that of unmodified one, with the increase of both of membrane flux and its retention for dye Red 3BF in aqueous solution.

Keywords: surface modification; nanofiltration membrane; photochemical grafting polymerization; separation of dye

1. MỞ ĐẦU

Gần đây, các quá trình màng động lực áp suất như thẩm thấu ngược (RO), lọc

nano (NF), siêu lọc (UF) và vi lọc (MF) được ứng dụng rộng rãi trong việc xử lý nước, trong công nghệ sinh học, sản

xuất thuốc và nhiều lĩnh vực khác [1]. Tuy nhiên, một vấn đề thường nảy sinh trong các quá trình màng là sự suy giảm năng suất lọc trong quá trình tách, hay còn gọi là hiện tượng tắc màng (fouling), gây cản trở nghiêm trọng đối với các ứng dụng của kỹ thuật lọc màng [2]. Sự tắc màng có thể được kiểm soát bằng cách lựa chọn các vật liệu màng phù hợp, điều chỉnh các điều kiện thực hiện quá trình lọc màng hoặc áp dụng các điều kiện tiền xử lý thích hợp [3,4,5]. Tuy nhiên, tất cả các giải pháp này vẫn không đủ hiệu quả với hiện tượng fouling. Khi fouling tiến triển, lưu lượng qua màng giảm mạnh, áp suất làm việc tăng và do đó cần tiêu hao năng lượng để duy trì năng suất lọc. Thông thường, sau một thời gian sử dụng, cần tiến hành màng để loại bỏ chất gây tắc và phục hồi năng suất lọc cho màng, tuy nhiên, trong nhiều trường hợp, fouling là quá trình bất thuận nghịch và đến một mức độ nào đó thì buộc phải thay thế màng. Do đó, khuynh hướng chính để hạn chế hoặc giảm thiểu fouling là ngăn chặn sự hấp phụ hay sự bám phủ không mong muốn giữa chất gây tắc (foulant) và vật liệu màng. Điều này có thể thực hiện được bằng cách biến tính bề mặt màng, do lớp hoạt động (top layer) của màng đóng vai trò quan trọng trong các tương tác fouling cũng như quyết định hiệu quả tách của toàn bộ màng. Trong số các phương pháp biến tính bề mặt màng, trùng hợp ghép quang hóa khơi mào bức xạ UV là một kỹ thuật có nhiều ưu điểm do chi phí thấp, các điều kiện

phản ứng êm dịu, bề mặt có thể hấp thụ tia UV mà không ảnh hưởng đến các tính chất bên trong khối polyme, kỹ thuật này có thể kết hợp vào công đoạn cuối của quá trình sản xuất màng thông thường[6-9].

Bài báo này trình bày kết quả khảo sát một số điều kiện biến tính bề mặt màng lọc nano TW30 bằng kỹ thuật trùng hợp ghép quang UV, sử dụng axit maleic và axit acrylic như là các monome cho quá trình trùng hợp, đồng thời đánh giá tính năng tách và đặc tính bề mặt của các màng trước và sau khi trùng hợp ghép.

2. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

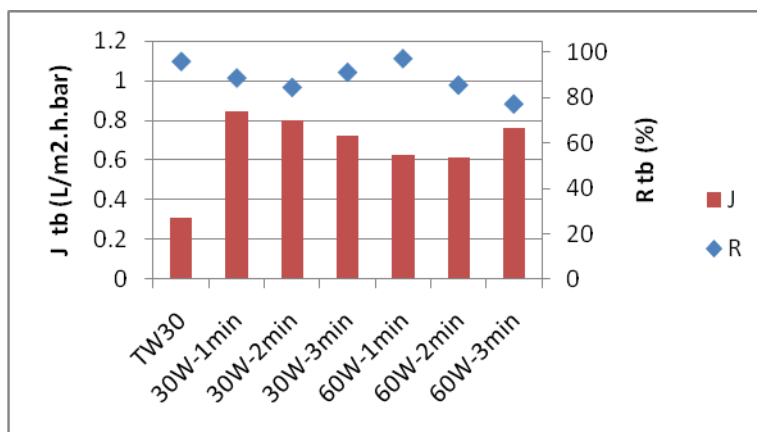
Màng lọc nano TW30 (Filmtech) được kích thích bề mặt bằng bức xạ tử ngoại, sau đó tiến hành trùng hợp ghép với axit maleic và axit acrylic. Các dung dịch monome được chuẩn bị ở các nồng độ khác nhau, quá trình trùng hợp được thực hiện dưới bức xạ UV (350 nm, khoảng cách 20 cm) trong những khoảng thời gian khác nhau. Màng sau khi trùng hợp ghép bề mặt được rửa kỹ bằng nước cất. Việc xác định tính năng tách của màng được thực hiện trên thiết bị thử màng phòng thí nghiệm (Osmonics) với dung dịch tách là thuốc nhuộm trực tiếp Red 3BF tan trong nước, nồng độ thuốc nhuộm trong dung dịch được xác định bằng phương pháp trắc quang (Bảng máy Spectro 2000RS, Trung Quốc) tại bước sóng hấp thụ cực đại 540nm. Độ lưu giữ thuốc nhuộm được xác định bởi công thức $R = [(C_0 - C)/C_0].100 (\%)$, với C_0 và C là nồng độ

thuốc nhuộm trong dung dịch trước và sau khi qua màng. Năng suất lọc được xác định bởi công thức $J = V/(S.t.P)$ ($L/m^2.h.bar$), với V (L) là thể tích dịch lọc thu được trong khoảng thời gian t (h) ở áp suất tách P (bar) qua diện tích bề mặt màng S (m^2). Phép đo phổ hồng ngoại phản xạ bề mặt màng được thực hiện trên thiết bị đo phổ hồng ngoại (FTIR Perkin Elmer GX600), góc quét 45° , độ phân giải $4cm^{-1}$. Cấu trúc hình thái bề mặt màng được quan sát qua ảnh chụp hiển vi lực nguyên tử (AFM, PicoScan 2500, Agilent)

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Kích thích bức xạ tử ngoại bề mặt màng

Bề mặt màng TW30 được kích thích bức xạ tử ngoại công suất 30W và 60W trong những khoảng thời gian khác nhau, khoảng cách từ bề mặt màng đến nguồn phát bức xạ là 20cm. Màng sau khi kích thích bức xạ được ngâm trong nước cất 30 phút, sau đó màng được đặt vào thiết bị thử màng và đánh giá tính năng tách với dung dịch thử là thuốc nhuộm tan Red 3BF nồng độ 30mg/L trong nước. Kết quả thực nghiệm được đưa ra ở hình 1 cho thấy, khi có tác động của bức xạ UV năng suất lọc trung bình J_{tb} của màng tăng lên rõ rệt so với màng nền. Ở điều kiện kích thích 60W trong 1 phút, năng suất lọc của màng tăng lên trong khi độ lưu giữ thuốc nhuộm được duy trì tương đương màng ban đầu.



Hình 1. Ảnh hưởng của bức xạ UV đến tính năng lọc của màng TW30

Từ kết quả thực nghiệm thu được, chúng tôi chọn điều kiện kích thích bề mặt màng nền dưới bức xạ UV công suất 60W trong thời gian 1 phút trước khi trùng hợp ghép.

3.2. Trùng hợp ghép quang hóa bề mặt màng

3.2.1. Trùng hợp ghép với axit maleic

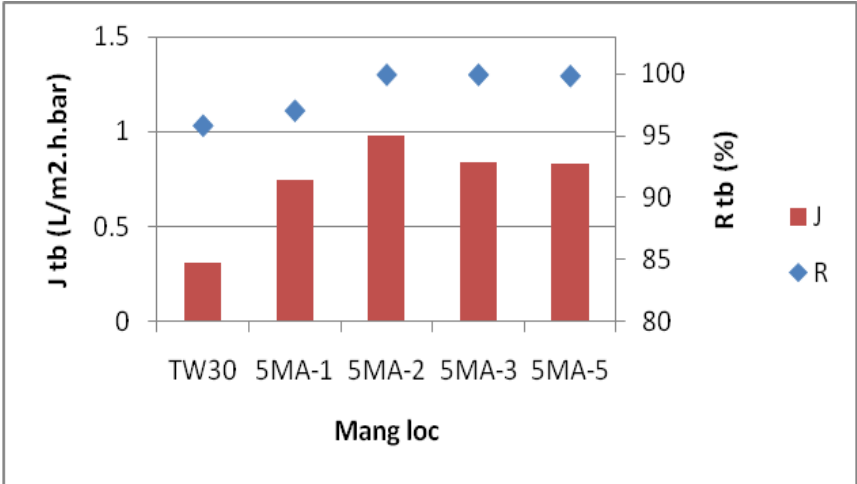
Bề mặt màng đã kích thích bằng bức xạ tử ngoại 60W trong 1 phút, sau đó đưa màng vào dung dịch axit maleic nồng độ 5% và tiến hành trùng hợp ghép dưới bức xạ 60W trong những khoảng thời gian khác nhau (từ 1 đến 5 phút), nhận được các màng biến tính tương ứng là 5MA-1, 5MA-2, 5MA-3 và 5MA-5, màng được rửa sạch và đánh giá tính

năng tách với dung dịch thuốc nhuộm Red 3BF nồng độ 30mg/L trên thiết bị thử màng ở áp suất xác định.

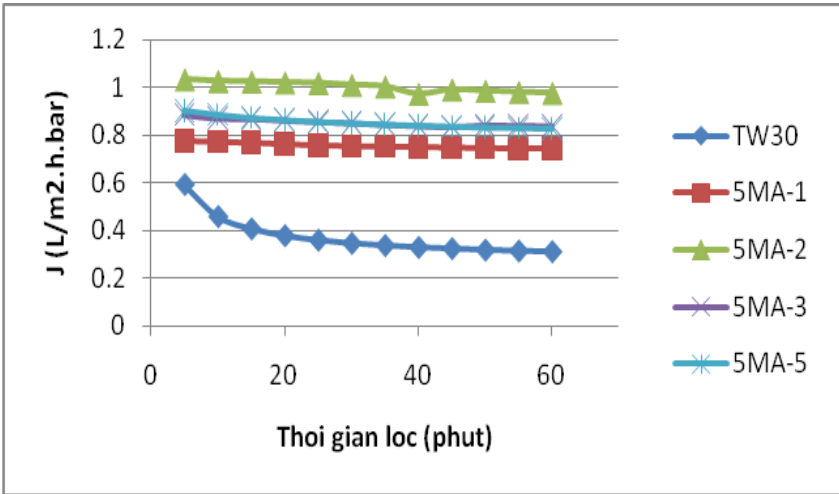
Kết quả thực nghiệm được đưa ra ở hình 2 cho thấy, năng suất lọc và độ lưu giữ trung bình của màng biến tính bề mặt tăng khi thời gian trùng hợp tăng đến 2 phút, sau đó nếu tiếp tục kéo dài thời gian trùng hợp thì năng suất lọc của màng có xu hướng giảm trong khi độ lưu giữ của màng hầu như không thay đổi, màng có thể lưu giữ được gần như

hoàn toàn thuốc nhuộm trong dung dịch ($R \sim 99.9\%$).

Kết quả khảo sát độ giảm năng suất lọc theo thời gian của các màng trùng hợp ghép với MA được so sánh với màng không biến tính (hình 3) ta thấy, tại mọi thời điểm năng suất lọc của màng biến tính đều cao hơn với độ giảm năng suất lọc chậm hơn và có xu hướng ổn định hơn so với màng nền, trong đó màng biến tính với dung dịch MA nồng độ 5% trong 2 phút (5MA-2) có năng suất lọc cao hơn so với các màng biến tính khác.



Hình 2. Tính năng tách của màng trùng hợp ghép với MA

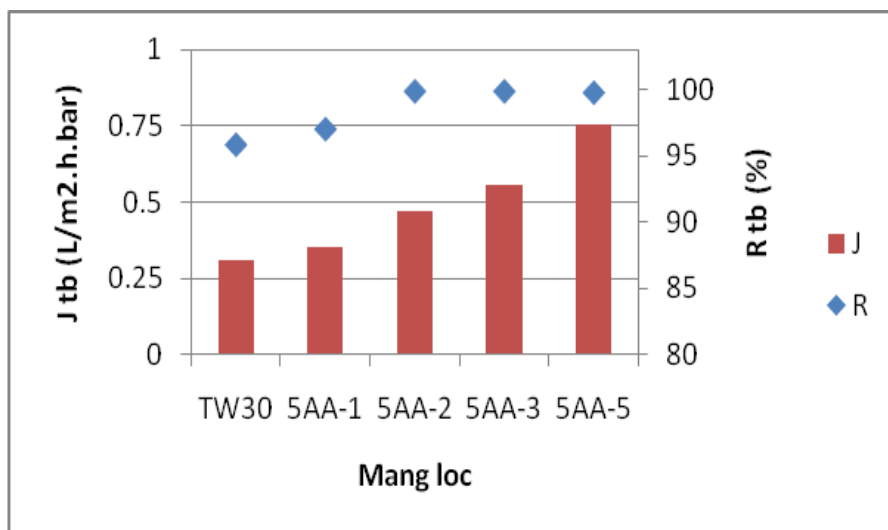


Hình 3. Độ giảm năng suất lọc theo thời gian của màng trùng hợp với MA

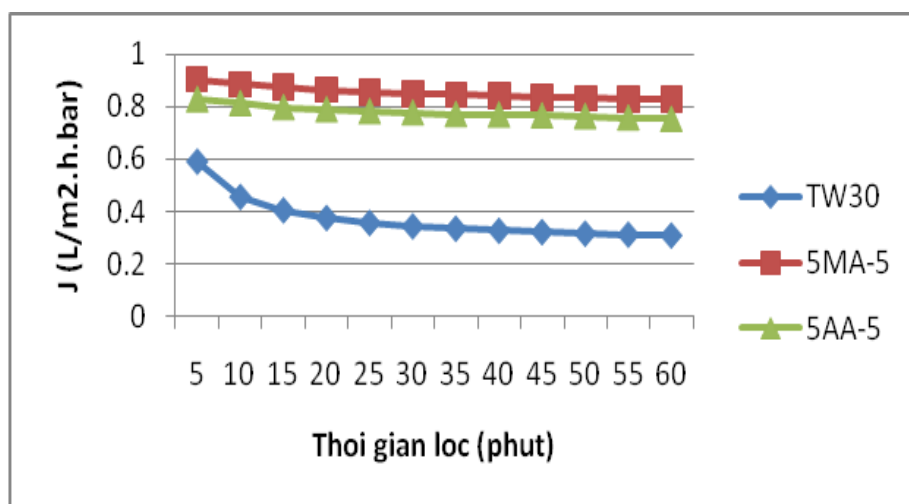
3.2.2. Trùng hợp ghép với axit acrylic

Bề mặt màng đã kích thích bằng bức xạ tử ngoại 60W trong 1 phút, sau đó tiến hành trùng hợp ghép trong dung dịch axit acrylic nồng độ 5% dưới bức xạ UV công suất 60W trong những khoảng thời gian khác nhau, nhận được các màng biến tính tương ứng là 5AA-1, 5AA-2, 5AA-3, 5AA-5. Kết quả đánh giá tính năng tách của màng (hình 4) cho thấy,

năng suất lọc và độ lưu giữ thuốc nhuộm Red 3BF của màng biến tính bề mặt với AA đều tăng lên so với màng không biến tính. Mặt khác, trong cùng điều kiện trùng hợp, màng biến tính với MA có năng suất lọc cao hơn so với màng biến tính sử dụng AA làm monome, trong khi độ giảm năng suất lọc của các màng là tương đương nhau và đều chậm hơn so với màng không biến tính (hình 5).



Hình 4. Tính năng tách của màng trùng hợp ghép với AA



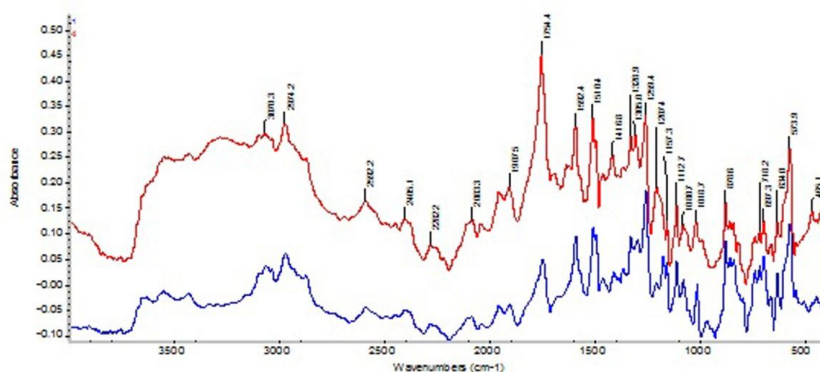
Hình 5. Độ giảm năng suất lọc của màng trùng hợp ghép với MA và AA so với màng nền

3.3. Đặc tính bề mặt màng

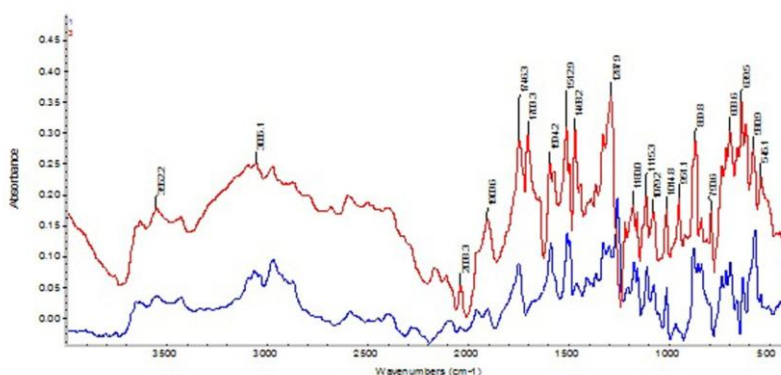
Hình 6 và hình 7 là phổ hồng ngoại phản xạ bề mặt màng nền và màng trùng hợp ghép với MA và AA. Sự xuất hiện các pic hấp thụ với cường độ mạnh hơn ở 1746 cm^{-1} và 1703 cm^{-1} (trùng hợp với MA), 1754 cm^{-1} (trùng hợp với AA) là bởi các nhóm cacboxylic của MA và AA ghép lên bề mặt màng, axit maleic có 2 nhóm cacboxylic trong phân tử nên bề mặt màng trùng hợp với MA cho pic hấp thụ với tín hiệu mạnh hơn tại các vị trí này. Sự tăng cường độ hấp thụ trong vùng $3200\text{--}3400\text{ cm}^{-1}$ là do nhóm hydroxyl có trên bề mặt màng sau khi trùng hợp ghép. Sự có mặt của các nhóm

chức chứa oxy này đã làm cho bề mặt màng trở nên ưa nước hơn, do đó, năng suất lọc của các màng sau khi trùng hợp ghép đều tăng khá mạnh so với màng nền TW30 ban đầu.

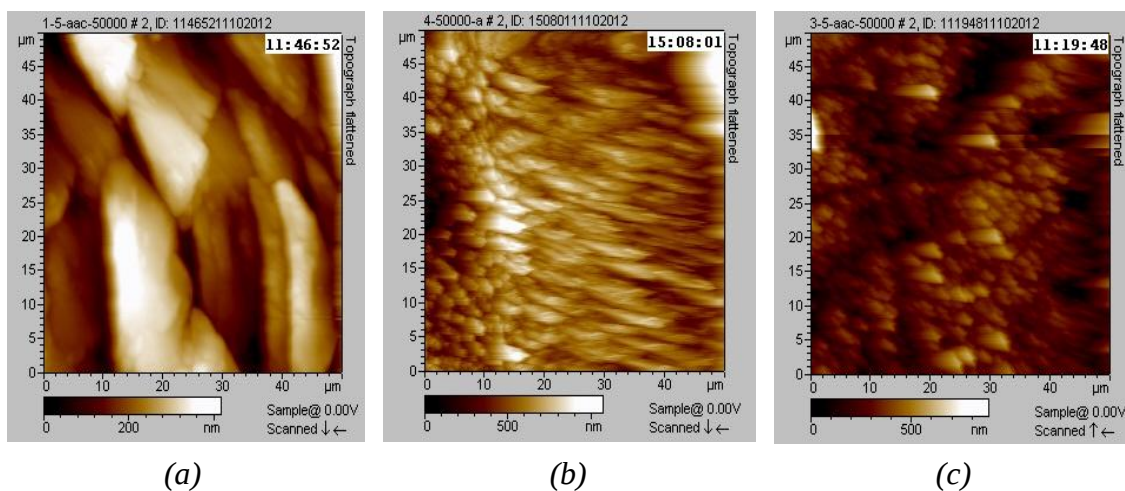
Kết quả chụp hiển vi lực nguyên tử (Hình 8) cho thấy sự hình thành lớp polyme ghép kiểu bàn chải (“brush”) trên bề mặt màng sau khi trùng hợp. Lớp polyme ghép này có tính ưa nước, đồng thời có tác dụng làm giảm sự hấp phụ của thuốc nhuộm lên bề mặt màng trong quá trình lọc, do đó làm tăng năng suất lọc, giảm mức độ tắc màng, và nâng cao độ lưu giữ cho màng.



Hình 6. Phổ hồng ngoại phản xạ bề mặt màng TW30 (dưới) và màng trùng hợp với MA



Hình 7. Phổ hồng ngoại phản xạ bề mặt màng TW30 (dưới) và màng trùng hợp với AA



Hình 8. Ảnh chụp AFM bề mặt màng TW30 (a), màng trùng hợp AA (b) và MA (c)

4. KẾT LUẬN

Việc biến tính bề mặt màng lọc nano TW30 bằng phương pháp trùng hợp ghép quang hóa dưới bức xạ tử ngoại, sử dụng các monome axit maleic và axit acrylic trong điều kiện thích hợp đã thay đổi đặc tính bề mặt và tính năng tách của màng. Kết quả chụp hiển vi lực nguyên tử cho thấy sự hình thành lớp polyme ghép kiểu bàn chải trên bề mặt màng. Phổ hồng ngoại phản xạ chứng tỏ sự xuất hiện thêm các nhóm chức chứa oxy trên bề mặt màng sau khi trùng hợp ghép. Kết quả đánh giá tính năng tách cho thấy, năng suất lọc của màng sau khi biến tính bề mặt ở điều kiện thích hợp có thể tăng gấp trên hai lần so với màng ban đầu, mức độ tắc màng giảm mạnh trong khi khả năng lưu giữ thuốc nhuộm của màng vẫn được duy trì tốt.

Lời cảm ơn. Nghiên cứu được thực hiện với sự tài trợ một phần kinh phí từ đề tài NCCB Nafosted, mã số 104.02-2013.42

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Baker, R.W. (2004). *Membrane Technology and Applications*. John Wiley: New York.
- [2]. Scot, K. and Hughes, R. (1996). *Industrial Membrane Separation Technology*. Blackie Academic & Professional: London
- [3]. Ridgway, H.F., Rigby, M.G. and Argo, D.G. (1984). Adhesion of a *Mycobacterium* sp. to cellulose diacetate membranes used in reverse osmosis. *Appl. Environ. Microbiol.* 47:202-218
- [4]. Vrouwenvelder, H.S., van Paasen, J.A.M., Folmer, H.C., Hofman, J.A.M.H., Nederlof, M.M., and van der Kooij, D. (1998). Biofouling of membranes for drinking water production. *Desalination* 118:157-166
- [5]. Sheikholeslami, R. (1999). Fouling mitigation in membrane processes. *Desalination* 123:45-53 (xem tiếp tr.67).