

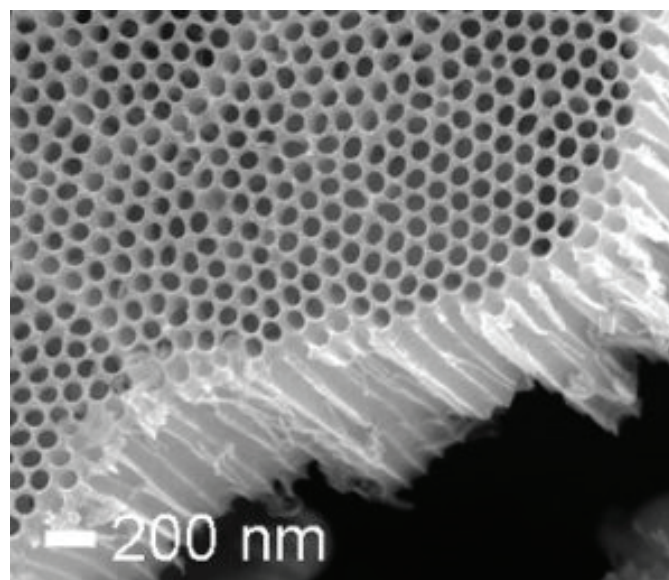
HẤP PHỤ CHỌN LỌC CHẤT Ô NHIỄM HỮU CƠ TAN TRONG NƯỚC DƯỚI TRÊN POLYMER FLUOR HÓA CÓ LỖ XÓP NANO

Xử lý chất thải hữu cơ có kích thước nhỏ tan trong nước luôn là thử thách lớn đối với các nhà khoa học do các phương pháp xử lý nước truyền thống như lắng, lọc, kết tủa chỉ hiệu quả đối với các chất không tan, kích thước lớn. Gần đây, nhóm nghiên cứu của giáo sư Cafer T. Yavuz thuộc Khoa Môi trường, nước và năng lượng (Viện Khoa học công nghệ tiên tiến Hàn Quốc - KAIST) đã tổng hợp thành công vật liệu polymer fluor hóa mới (COP-99) bằng một quy trình trùng ngưng đơn giản. Vật liệu này không chỉ xử lý hiệu quả các chất hữu cơ tan trong nước mà còn cho thấy khả năng hấp phụ chọn lọc vừa theo kích thước vừa theo điện tích của các phân tử hữu cơ.

Ứng dụng vật liệu xốp trong xử lý chất hữu cơ tan trong nước

Những vật liệu pha rắn với lỗ xốp nano (đường kính lỗ xốp nhỏ hơn 100 nm, hình 1) đang ngày càng thu hút sự quan tâm của cộng đồng khoa học nhờ vào tiềm năng ứng dụng trong rất nhiều lĩnh vực khác nhau, bao gồm xúc tác dị thể [1], phân tách khí [2], vận chuyển điện tích [3] hay đầu dò khí [4]. Người ta nhận thấy, tùy thuộc kích thước và hình dáng của các lỗ xốp bên trong khung mạng vật liệu, khi được kết hợp với các nhóm chức định hướng mục tiêu, các lỗ xốp này có thể thúc đẩy quá trình phân tách chọn lọc các phân tử hấp phụ theo yêu cầu [5]. Xuất phát từ quan điểm đó, một loạt vật liệu có lỗ xốp nano đã được phát triển nhằm mục đích tách hydrocarbon khỏi hỗn hợp pha khí, chẳng hạn như vật liệu khung cơ kim [6], lồng hữu cơ xốp [7], zeolite [8], polymer hữu cơ cộng hóa trị [9], than hoạt tính [10]...

Bên cạnh đó, nhiều nhà khoa học cũng đã đề nghị sử dụng vật liệu có lỗ xốp nano vào mục tiêu xử lý nước, vì các nguồn nước có thể chứa rất nhiều chất ô nhiễm hữu cơ tan trong nước như thuốc trừ sâu, phẩm nhuộm công nghiệp, dược phẩm, vốn đến từ các hoạt động công nghiệp và sinh hoạt của con người [11]. Hầu hết các màng lọc nước chỉ thể hiện độ hiệu quả cao đối với tiểu phân hữu cơ lớn, không tan hoặc tan ít trong nước. Đối với những chất hữu



Hình 1. Vật liệu cấu trúc lỗ xốp với đường kính dưới 100 nm.

cơ tan nhiều và có kích thước phân tử chỉ khoảng vài nm, các màng lọc này gần như vô dụng [12]. Mặt khác, các phương pháp truyền thống sử dụng trong phân tách pha khí [13] có thể sẽ không vận hành hiệu quả đối với pha lỏng do tồn tại lực tương tác liên phân tử mạnh trong môi trường nước. Hơn nữa, các tiểu phân hữu cơ nhỏ trong nước thường tích điện. Vì vậy, nhu cầu xử lý chất hữu cơ tan trong nước đòi

hỏi các kỹ thuật mới, chẳng hạn như kỹ thuật phân tách chọn lọc theo kích thước và điện tích (charge-specific size-dependent separation) dựa trên việc sử dụng vật liệu hấp phụ có lỗ xốp nano. Gần đây, một vài nỗ lực nhằm loại bỏ các phân tử hữu cơ đã được tiến hành bằng cách sử dụng chất hấp phụ có lỗ xốp nano [14, 15], tuy nhiên, quá trình phân tách phụ thuộc kích thước phân tử hữu cơ cũng như tương tác giữa các phân tử hữu cơ với chất hấp phụ trong môi trường nước vẫn chưa có được hiệu quả cao. Li và các cộng sự đã sử dụng thành công vật liệu khung cơ kim để phân tách chọn lọc theo kích thước các phân tử hữu cơ [16]. Mặc dù vậy, nghiên cứu của Li chỉ được thực hiện trong môi trường dung môi hữu cơ (dimethyl formamide) khiến cho khả năng ứng dụng của vật liệu hấp phụ trong môi trường nước vẫn chưa được đảm bảo. Gần đây hơn, Alsbaiee và cộng sự đã công bố một nghiên cứu tiến hành trên vật liệu polymer xốp dựa trên cyclodextrin (P-CDP) ứng dụng trong xử lý chất độc [17]. Tuy nhiên, các tác giả đã không quan sát thấy tính chọn lọc theo kích thước hay tương tác đặc hiệu điện tích của vật liệu đối với các phân tử hữu cơ, dẫn đến suy nghĩ có thể các lỗ xốp của polymer với kích thước dao động từ 1,8-3,5 nm đã đủ lớn để chứa đựng tất cả phân tử hữu cơ, vốn tương tự như than hoạt tính. Những kết quả này cho thấy, có lẽ việc thiếu vắng các chất hấp phụ thích hợp với lỗ xốp nano và các nhóm chức đặc hiệu cho hấp phụ chọn lọc, đặc biệt phải bền trong nước là yếu tố hạn chế chính cho việc ứng dụng kỹ thuật phân tách chọn lọc theo kích thước đối với các chất hữu cơ ô nhiễm trong nước.

Vật liệu polymer xốp có nhóm chức hoạt hóa

Như đã đề cập ở trên, thử thách lớn nhất đối với quá trình xử lý nước là các chất hữu cơ tan trong nước, vì chúng khó bị loại khỏi môi trường nước bằng những phương pháp truyền thống như tủa, lắng hay hấp phụ trên những bề mặt kỵ nước như than hoạt tính [18]. Để có thể phát triển vật liệu lỗ xốp nano có khả năng phân tách chọn lọc theo kích thước các hợp chất hữu cơ tan, nhiều nhà khoa học đã đề nghị sử dụng vật liệu polymer khung xốp, điển hình là polymer hữu cơ cộng hóa trị (COP). Một mặt, loại polymer này rất bền trong nước, mặt khác chúng có thể được hoạt hóa nhờ vào quá trình xử lý trước và sau tổng hợp. Quá trình xử lý này nhằm gắn kết lên bề mặt polymer các nhóm chức sao cho chúng có thể vừa tương tác thuận lợi với các tiểu phân hữu cơ tan trong nước, vừa dễ dàng gắn kết vào polymer và không tạo ra các proton. Trong nhiều loại nhóm chức khác nhau, fluor được nhận thấy có tính phù

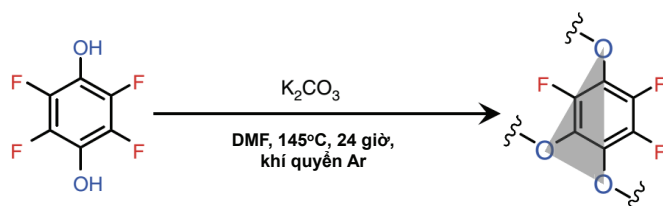
hợp cao nhất. Fluor không chỉ là nguyên tố có độ âm điện cao nhất trong nhóm halogen, mà còn là nguyên tố duy nhất có khả năng ngăn chặn việc tạo ra các cầu nối halogen, tại đó các halogen (không phải fluor) hình thành nên lỗ trống σ để nhận điện tử từ các nhóm cho điện tử [19]. Những đặc điểm đó khiến cho fluor hoàn toàn có thể là một nhóm chức mới dùng để hoạt hóa polymer nhằm tạo ra các loại vật liệu có khả năng hấp phụ chọn lọc phân tử hữu cơ tan trong nước.

Chính từ những nhận định trên, nhóm nghiên cứu của giáo sư Cafer T. Yavuz [20] đã đề nghị sử dụng vật liệu COP-99 với cấu trúc khung mạng hóa trị chứa lỗ xốp nano cho quy trình phân tách chọn lọc theo kích thước và điện tích các hợp chất hữu cơ tan trong nước. COP-99 là vật liệu polymer có thể dễ dàng được tổng hợp bằng quy trình tự trùng ngưng một monomer tiền chất dễ dàng mà không cần sử dụng xúc tác. Trong quá trình tổng hợp, COP-99 sẽ đồng thời được hoạt hóa bằng cách gắn thêm các nhóm định chức fluor hóa nhằm mục tiêu tạo ra vật liệu có khả năng lọc hiệu quả các tiểu phân hữu cơ tích điện ra khỏi các tiểu phân không mang điện có kích thước tương đương. Nhóm nghiên cứu nhận định, việc kết hợp giữa một cấu trúc vi lỗ xốp với các nhóm định chức fluor rất có thể sẽ là chìa khóa quan trọng cho quá trình phân tách chất hữu cơ một cách chọn lọc dựa theo kích thước và điện tích trong môi trường nước.

Tổng hợp polymer COP-99

Trong nghiên cứu của mình, giáo sư Cafer T. Yavuz đã tổng hợp polymer fluor hóa COP-99 theo con đường trùng ngưng (với chất khơi mào có tính bazơ và không cần xúc tác) từ tiền chất tetrafluorohydroquinone (TFHQ), một monomer dễ dàng mua để dễ dàng từ hơn 55 nhà cung cấp. Cụ thể, 0,5 gam TFHQ được hòa tan vào 15 ml N,N-dimethylformamide và đun ở 80°C trong áp suất Ar. Tiếp theo, K_2CO_3 khan được cho từ từ vào dung dịch phản ứng, nhiệt độ được nâng lên 145°C với tốc độ gia nhiệt 5°C/phút dưới khí quyển Ar trong 24 giờ. Khi đó, quá trình tổng hợp sẽ được bắt đầu bằng sự hình thành khung mạng polymer dựa trên phản ứng thế thân hạch (hình 2), sau đó khung polymer được fluor hóa để tạo COP-99 bằng phản ứng S_N^2 giữa fluor và các nhóm định chức hydroxyl. Hỗn hợp sản phẩm được làm nguội đến nhiệt độ phòng, 100 ml nước được rót vào và khuấy liên tục trong 4 giờ. Sản phẩm sau đó được rửa với nước cất và acetone rồi sấy trong chân không ở 120°C xuyên đêm. Nhóm tác giả cũng lưu ý rằng,

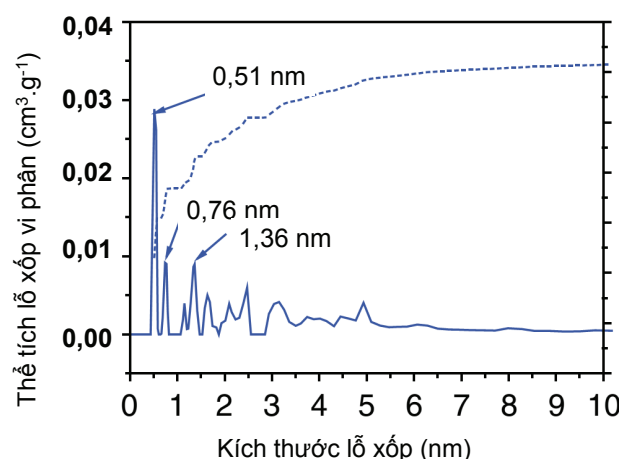
tốc độ cho K_2CO_3 vào hỗn hợp phản ứng có ảnh hưởng mạnh đến kích thước lỗ xốp. Khi K_2CO_3 được cho vào nhanh, lỗ xốp trong polymer hình thành sẽ bị mở rộng, làm cản trở tính năng hấp phụ chọn lọc của COP-99. Vì vậy K_2CO_3 cần được cho vào chậm để đảm bảo kích thước lỗ xốp đủ nhỏ.



Hình 2. Sơ đồ minh họa phản ứng tổng hợp khung mạng polymer COP-99.

Khả năng hấp phụ chọn lọc chất hữu cơ

Hình 3 trình bày kết quả phân tán kích thước lỗ xốp trên bề mặt vật liệu COP-99 đo được bằng phương pháp hấp phụ đẳng nhiệt N_2 . Phần lớn lỗ xốp có kích thước trong khoảng 0,51 nm, phần còn lại chủ yếu có kích thước 0,76 và 1,36 nm. Như vậy, COP-99 có thể hấp phụ hiệu quả các tiểu phân hữu cơ có kích thước nhỏ hơn 0,51 nm và gần như không thể hấp phụ phân tử lớn hơn 1,36 nm.

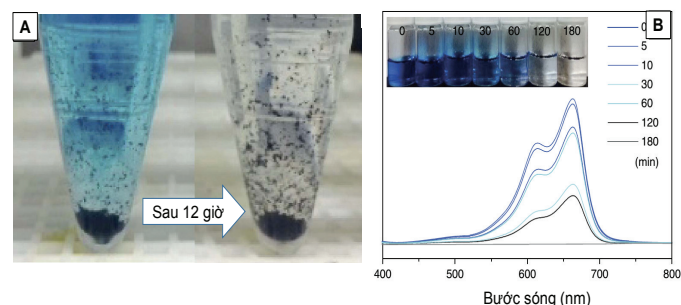


Hình 3. Kết quả phân tán kích thước lỗ xốp của vật liệu COP-99.

Để kiểm tra khả năng hấp phụ chọn lọc theo kích thước chất hữu cơ của COP-99, nhóm tác giả đã tiến hành nghiên cứu khả năng hấp phụ của COP-99 với các phẩm nhuộm hữu cơ khác nhau: Methylene xanh (MB), rhodamine B (RDB) và brilliant xanh G (BBG). Những chất hữu cơ này được chọn dựa trên kích thước phân tử khác nhau, tuy nhiên đều có thể

tan tốt trong nước. MB có kích thước phân tử nhỏ nhất, chỉ khoảng 0,8 nm, trong khi đó RDB và BBG có kích thước lớn hơn, lần lượt khoảng 1,4 và 1,5 nm.

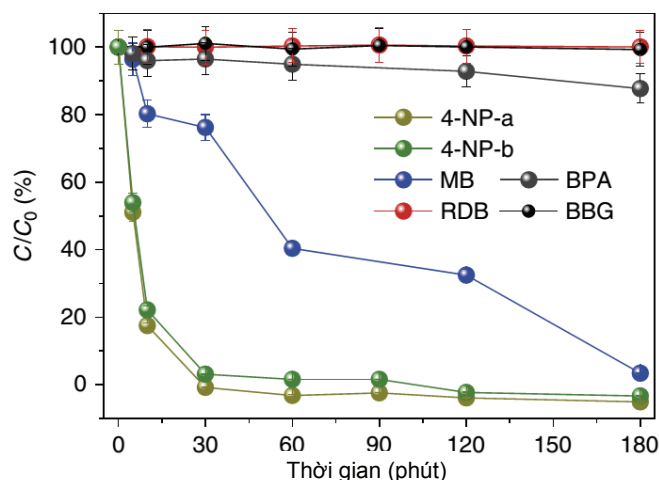
Đúng như dự đoán, các nhóm chức fluor trên bề mặt polymer COP-99 tạo cho vật liệu này tính kỵ nước cao với góc tiếp xúc lên đến 142° , giúp COP-99 nổi trên bề mặt nước. Theo nhiều nghiên cứu trước đó, tính kỵ nước tỏ ra rất có ích cho việc hấp phụ các chất thải hữu cơ [21]. Vì vậy, khi cho COP-99 phân tán trong dung dịch MB xanh, trong vòng 12 giờ không cần khuấy trộn, dung dịch chuyển hoàn toàn từ màu xanh sang trong suốt không màu (hình 4A). Dưới điều kiện khuấy trộn, MB hoàn toàn bị loại khỏi dung dịch chỉ trong vòng 3 giờ, cho thấy khả năng loại bỏ MB hiệu quả của COP-99 (hình 4B). Ngược lại, COP-99 gần như không hấp phụ các phẩm nhuộm RDB và BBG (hình 5). Kết quả này tương đồng với các giá trị kích thước lỗ xốp của COP-99, chứng tỏ khả năng hấp phụ chọn lọc theo kích thước phân tử hữu cơ của vật liệu COP-99.



Hình 4. (A) Khả năng hấp phụ MB của COP-99 sau 12 giờ không khuấy trộn; (B) Phổ hấp thụ UV-Vis của MB khi được xử lý với COP-99 trong 3 giờ khuấy trộn.

Giáo sư Cafer T. Yavuz và các cộng sự cũng đồng thời kiểm tra khả năng hấp phụ chọn lọc theo điện tích của vật liệu COP-99. Khả năng này đến từ các nhóm fluor trên bề mặt vật liệu. Fluor vốn là nguyên tố có độ âm điện cao, vì vậy COP-99 được tin rằng sẽ hấp phụ hiệu quả các phân tử hữu cơ tích điện dương hơn các phân tử trung hòa điện. Thật vậy, hình 5 cho thấy bisphenol A (BPA) gần như không được hấp phụ bởi COP-99 (độ hấp phụ chỉ đạt khoảng 12%) dù có kích thước tương tự MB. Tuy nhiên khi nhóm tác giả khảo sát với nitrophenol (4-NP), phân tử có kích thước rất nhỏ (dưới 0,7 nm), COP-99 cho thấy khả năng xử lý rất nhanh, bất chấp môi trường axit (4-NP-a, nơi mà 4-NP trung hòa điện) cũng như môi trường bazơ (4-NP-b, nơi mà 4-NP tích điện âm). Điều này khẳng định tính chọn

lọc theo kích thước của COP-99 vượt trội hơn tính chọn lọc theo điện tích khi kích thước của các phân tử hữu cơ quá nhỏ.



Hình 5. Biến thiên nồng độ của các loại phẩm nhuộm theo thời gian khi được xử lý bởi COP-99 trong 3 giờ.

Như vậy, chỉ bằng phản ứng trùng ngưng từ một monomer đơn giản, nhóm nghiên cứu của giáo sư Cafer T. Yavuz đã tổng hợp thành công một vật liệu polymer mới, COP-99, với lỗ xốp nano có khả năng hấp phụ chọn lọc hiệu quả các phân tử hữu cơ theo cả kích thước lẫn điện tích. Nghiên cứu này không chỉ đóng góp một giải pháp hiệu quả cho nhu cầu xử lý các chất thải hữu cơ tan trong nước mà còn mang đến ý nghĩa khoa học quan trọng trong nghiên cứu cơ bản đối với việc chức năng hóa bề mặt polymer bằng các nhóm định chức khác nhau, góp phần thúc đẩy các hướng nghiên cứu về vật liệu chức năng mới.

Lê Tiến Khoa, Nguyễn Công Minh (tổng hợp)

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] C.D. Wu, A. Hu, L. Zhang, W.B. Lin (2005), "Homochiral porous metal-organic framework for highly enantioselective heterogeneous asymmetric catalysis", *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, pp.8940-8941.
- [2] N.B. McKeown, P.M. Budd (2006), "Polymers of intrinsic microporosity (PIMs): organic materials for membrane separations, heterogeneous catalysis and hydrogen storage", *Chem. Soc. Rev.*, **35**, pp.675-683.
- [3] S. Wan (2011), "Covalent organic frameworks with high charge carrier mobility", *Chem. Mater.*, **23**, pp.4094-4097.
- [4] D. Gopalakrishnan, W.R. Dichtel (2013), "Direct detection of rdx vapor using a conjugated polymer network", *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, pp.8357-8362.
- [5] S. Kitagawa (2015), "Porous materials and the age of gas", *Angew. Chem. Int. Ed.*, **54**, pp.10686-10687.

- [6] Z.R. Herm, E.D. Bloch, J.H. Long (2014) "Hydrocarbon separations in metalorganic frameworks", *Chem. Mater.*, **26**, pp.323-338.
- [7] A. Kewley (2015), "Porous organic cages for gas chromatography separations", *Chem. Mater.*, **27**, pp.3207-3210.
- [8] S.M. Kuznicki (2001), "A titanosilicate molecular sieve with adjustable pores for size-selective adsorption of molecules", *Nature*, **412**, pp.720-724.
- [9] H.A. Patel (2013), "Unprecedented high-temperature CO₂ selectivity in N₂-phobic nanoporous covalent organic polymers", *Nat. Commun.*, **4**, p.1357.
- [10] B. Ashourirad, A.K. Sekizkardes, S. Altarawneh, H.M. El-Kaderi (2015), "Exceptional gas adsorption properties by nitrogen-doped porous carbons derived from benzimidazole-linked polymers", *Chem. Mater.*, **27**, pp.1349-1358.
- [11] K. Watkins (2006), *Beyond Scarcity: Power, Poverty And The Global Water Crisis*, United Nations Development Programme.
- [12] N.M. Vieno, H. Harkki, T. Tuhkanen, L. Kronberg (2007), "Occurrence of pharmaceuticals in river water and their elimination a pilot-scale drinking water treatment plant", *Environ. Sci. Technol.*, **41**, pp.5077-5084.
- [13] P. Nugent (2013), "Porous materials with optimal adsorption thermodynamics and kinetics for CO₂ separation", *Nature*, **495**, pp.80-84.
- [14] A.V. Maffei, P.M. Budd, N.B. McKeown (2006), "Adsorption studies of a microporous phthalocyanine network polymer", *Langmuir*, **22**, pp.4225-4229.
- [15] Z.H. Li, D.C. Wu, Y.R. Liang, F. Xu, R.W. Fu (2013), "Facile fabrication of novel highly microporous carbons with superior size-selective adsorption and supercapacitance properties", *Nanoscale*, **5**, pp.10824-10828.
- [16] P.Z. Li (2015), "Clicked isorecticular metal-organic frameworks and their high performance in the selective capture and separation of large organic molecules", *Angew. Chem. Int. Ed.*, **54**, pp.12748-12752.
- [17] A. Alsaiee, B.J. Smith, L. Xiao, Y. Ling, D.E. Helbling, W.R. Dichtel (2016), "Rapid removal of organic micropollutants from water by a porous-cyclodextrin polymer", *Nature*, **529**, pp.190-194.
- [18] S. Papic, N. Koprivanac, A.L. Bozic, A. Metes (2004), "Removal of some reactive dyes from synthetic wastewater by combined Al(III) coagulation/carbon adsorption process", *Dyes Pigments*, **62**, pp.291-298.
- [19] T. Clark, M. Hennemann, J.S. Murray, P. Politzer (2007), "Halogen bonding: the σ -hole", *J. Mol. Model.*, **13**, pp.291-296.
- [20] J. Byun, H.A. Patel, D. Thirion, C.T. Yavuz (2016), "Charge-specific size-dependent separation of water-soluble organic molecules by fluorinated nanoporous networks", *Nat. Commun.*, **7**, p.13377.
- [21] R.X. Yang, T.T. Wang, W.Q. Deng (2015), "Extraordinary capability for water treatment achieved by a perfluorous conjugated microporous polymer", *Sci. Rep.*, **5**, p.10155.