

NGHIÊN CỨU TỔNG HỢP MÀNG CHITOSAN/ POLYVINYL ALCOHOL(CS/PVA) VÀ KHẢO SÁT KHẢ NĂNG PHÂN TÁCH HỖN HỢP ETHANOL/NƯỚC CỦA MÀNG

PREPARATION OF CHITOSAN/POLYVINYL ALCOHOL COMPOSITE MEMBRANES FOR PERVAPORATION OF ETHANOL/WATER MIXTURE

Trương Thị Thủy

Phòng Quản lý khoa học, Trường Đại học Kinh tế - Kỹ thuật Công nghiệp

Đến Tòa soạn ngày 10/05/2020, chấp nhận đăng ngày 27/05/2020

Tóm tắt: Màng sinh học CS/PVA được tổng hợp từ Chitosan (CS) và Polyvinyl alcohol (PVA) cùng chất liên kết ngang glutaraldehyde dùng để phân tách hỗn hợp ethanol/nước. Kết quả khảo sát thấy rằng màng CS/PVA với tỷ lệ CS/PVA là 50/50 cho kết quả phân tách ethanol/nước tốt nhất với hệ số phân tách là $\alpha = 178,42$, tốc độ thẩm qua màng đạt được là $P = 2,980$ (L/m²giờ). Khi nồng độ ethanol có trong dung dịch đầu vào tăng dần thì khả năng trương nở của màng giảm dẫn đến khả năng thẩm chọn lọc và tốc độ thẩm của hỗn hợp qua màng cũng tăng theo. Màng CS/PVA-50/50 có độ bền cơ học cao và có khả năng tách nước ra khỏi hỗn hợp ethanol/nước.

Từ khóa: màng sinh học, chitosan, polyvinyl alcohol, phân tách màng, liên kết ngang.

Abstract: Chitosan/Polyvinyl Alcohol (CS/PVA) composite membranes prepared by cross-linking reaction with glutaraldehyde as cross-linking agent were applied in the dehydration of ethanol/water mixtures. The composite membranes with CS: PVA were obtained at CS contents in membrane with 50wt% (CS/PVA-50/50) showed high performance with a separation factor of $\alpha = 178.42$ and a permeability of $P = 2.980$ (L/m²h). It was observed that the permeability decreased when the increase in the ethanol content in the feed solution showed an increase in the separation factor. The CS/PVA-50/50 showed good mechanical strength and excellent performance with dehydration performance in the ethanol/water mixture separation.

Keywords: soda production, stirring speed, reaction time.

1. GIỚI THIỆU

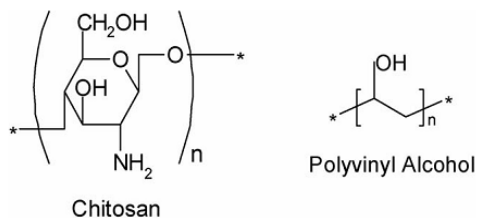
Hiện nay, thẩm thấu bốc hơi là một quá trình được ứng dụng rất nhiều trong các ngành công nghiệp về màng sinh học. Ứng dụng nổi bật nhất là dùng làm mất nước hỗn hợp rượu - nước, và thu hồi lượng ethanol tinh khiết rất cao. Ethanol thường được sử dụng dùng để pha vào xăng nhằm làm tăng chỉ số octane và có thể giảm thiểu ô nhiễm môi trường, vừa đảm bảo an toàn năng lượng cho mỗi quốc gia và quan trọng hơn là góp phần bình ổn giá xăng dầu để đáp ứng nhu cầu của

người tiêu dùng.

Chitosan (CS) là một trong những vật liệu rất được quan tâm trong những năm gần đây, được xem là hướng đi mới trong lĩnh vực màng sinh học. Với những tính chất như độ bền cơ học cao, kháng hóa chất và chi phí vật liệu thấp, có thể được sản xuất từ chitin. Chitin có thể tìm thấy từ vỏ giáp xác được thải bỏ từ các ngành công nghiệp thủy hải sản. CS có chứa nhóm chức amin và hydroxyl linh động có thể tham gia vào các phản ứng hóa học. Các nhóm ưa nước được

coi là đóng vai trò quan trọng trong việc hấp thụ nước đầu tiên và khuếch tán qua màng chitosan. CS là một vật liệu màng đầy triển vọng, được sử dụng rộng rãi trong thẩm thấu bốc hơi do đặc tính tạo màng tốt và tính bền hóa học. Vì trong phân tử có hai nhóm chức hoạt động, chitosan có thể được biến đổi về mặt hóa học. CS có thể được liên kết ngang với một số chất như glutaraldehyde, formaldehyde, acid sulfuric [2].

Polyvinyl alcohol (PVA) được sử dụng như là vật liệu đầu tiên cho màng thẩm thấu bốc hơi để tách hỗn hợp ethanol-nước. Màng PVA được sử dụng rộng rãi trong các ứng dụng thẩm thấu bốc hơi nước khác nhau trong ngành công nghiệp như khử nước của rượu, este, acid, và các hợp chất hữu cơ dễ bay hơi. PVA là một polyme có chứa nhóm hydroxyl. PVA có thể được kết ngang bằng glutaraldehyde và acid cacboxylic đa chức. Cấu trúc của chitosan và PVA được minh họa trong hình 1 [3].



Hình 1. Cấu trúc của chitosan và PVA

Màng sinh học được tổng hợp từ chitosan và PVA dùng để phân tách nước đã được nghiên cứu rất nhiều trong thời gian gần đây. Chanachai, Jiratananon và các cộng sự đã nghiên cứu về hiệu suất phân tách hỗn hợp ethanol-nước bằng cách sử dụng màng chitosan và hydroxyethylxenluloza liên kết ngang bằng formaldehyde và acid sulfuric [4]. Rhim và các cộng sự tiến hành nghiên cứu trên thẩm thấu bốc hơi hỗn hợp nước/ethanol bằng cách sử dụng kim loại - ion trao đổi PVA pha trộn và acid sulfosuccinic [5].

Do đặc tính tuyệt vời của chitosan và PVA cho thẩm thấu bốc hơi nước, màng sinh học tạo ra từ chitosan và PVA đã tạo ra một

triển vọng màng cho các ứng dụng công nghiệp.

2. Vật liệu và phương pháp nghiên cứu

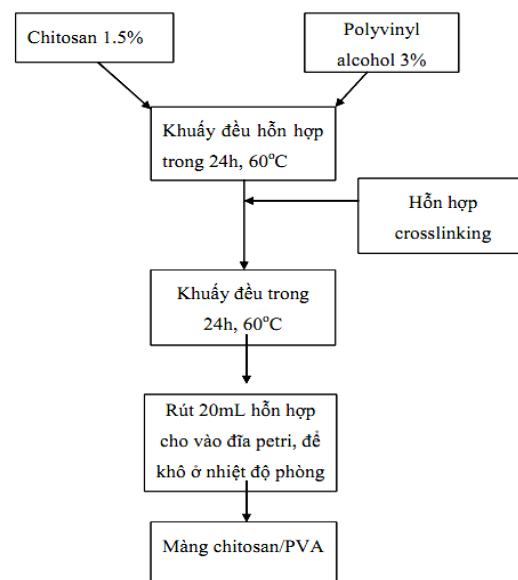
2.1. Vật liệu

- Polyvinyl alcohol (PVA) với trọng lượng phân tử 50.000 g/mol có xuất xứ từ Loba Chemie, Mumbai.
- Độ trùng hợp của PVA là 1.750 ± 50 và độ xà phòng hóa là 99%.
- Chitosan có trọng lượng phân tử là 100.000 và có xuất xứ từ Kyowa Technos, Japan.

Glutaraldehyde được đặt mua từ Merck KgaA (Đức).

2.2. Quá trình tạo màng

Hình 2 mô tả quá trình tạo màng CS/PVA từ Chitosan và Polyvinyl. Đầu tiên chitosan được hòa tan trong dung dịch axit axetic 2% tạo dung dịch chitosan có nồng độ 1,5% (khối lượng). Hỗn hợp sau khi khuấy sẽ được lọc để loại bỏ các hạt không tan và các tạp chất. PVA 3% (khối lượng) được chuẩn bị bằng cách cân 15 gam hoàn tan trong 500 mL nước cất ở nhiệt độ 100°C. Chitosan và PVA được trộn với tỷ lệ 50:50 và khuấy đều trong 24 giờ để các hợp chất đồng nhất với nhau.



Hình 2. Sơ đồ quá trình tạo màng CS/PVA

2.3. Khảo sát một số tính chất của màng CS/PVA

2.3.1. Độ trương nở của màng

Để quan sát mức độ trương nở của màng CS/PVA, tiến hành ngâm màng khô trong dung dịch có nồng độ ethanol thay đổi từ 0% đến 99,7% ở nhiệt độ phòng sau 24 giờ. Sau 24 giờ, các màng được lấy ra khỏi dung dịch và lau khô bằng giấy lọc và đo chiều dài và khối lượng của màng. Mức độ trương nở của màng được tính bằng sự chênh lệch đường kính của màng trước và sau khi ngâm trong dung dịch. Độ trương nở của màng được tính theo công thức:

$$SC = [(W_s - W_d) / W_d] \cdot 100\%$$

Trong đó: W_d và W_s là đường kính màng trước và sau khi ngâm trong dung dịch.

2.3.2. Độ ngậm nước của màng

Mức độ ngậm nước của màng CS/PVA đã được tính toán bằng cách so sánh khối lượng của màng trước (V_b) và sau (V_a) khi ngâm trong dung dịch theo công thức sau:

$$DS = V_a / V_b.$$

2.4. Khảo sát khả năng phân tách hỗn hợp ethanol/nước của màng

Màng CS/PVA có đường kính 47 mm được đặt vào mô hình lọc trong vòng 1 giờ để tiến hành xác định tốc độ thấm và hệ số tách qua màng. Cho 50 mL hỗn hợp ethanol/nước và

ngăn phía trên, hơi nước sẽ được máy hút chân không hút qua màng và xuống pha dưới. Hệ thống được làm lạnh bằng nước đá để giúp hơi nước đông tụ nhanh hơn. Hệ số tách qua màng được tính bằng công thức:

$$\alpha_{H_2O/EtOH} = \frac{y_w / y_a}{x_w / x_a}$$

Trong đó: x, y là nồng độ ban đầu và nồng độ sau khi qua màng; w, a tương ứng là nước và ethanol được sử dụng.

Tốc độ thấm qua màng được tính bằng công thức:

$$P = \frac{W}{A \times t}$$

Trong đó: W (L) là thể tích thấm qua hàng giờ t (giờ) và A (m²) là diện tích bề mặt tiếp xúc với hỗn hợp.

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Khảo sát độ ngậm nước và trương nở của màng

Sự hấp thụ nước của chitosan là rất lớn nên khi ngâm màng vào nước cất hay dung dịch ethanol thì màng sẽ hút nước rất nhiều. Tiến hành ngâm màng ở các tỷ lệ ethanol/nước khác nhau thì mức độ ngậm nước của màng cũng sẽ thay đổi [6]. Từ số liệu bảng 2 ta thấy rằng độ ngậm nước và độ trương nở của màng sẽ giảm dần khi nồng độ ethanol trong dung dịch tăng dần.

Bảng 2. Kết quả khảo sát mức độ ngậm nước và trương nở của màng sau 24 giờ

STT	Nồng độ ethanol (%)	Khối lượng màng khô (g)	Khối lượng màng sau khi ngâm sau 24 giờ (g)	Đường kính màng sau khi ngâm sau 24 giờ	Độ trương nở của màng (%)	Độ ngậm nước (%)
1	0	0,112	0,392	0,60	27,66	250,17
2	10	0,097	0,303	0,545	15,96	211,34
3	20	0,106	0,292	0,525	11,71	176,63
4	30	0,103	0,257	0,51	8,51	149,37
5	50	0,095	0,186	0,50	6,38	96,35
6	70	0,110	0,163	0,49	4,26	47,98

STT	Nồng độ ethanol (%)	Khối lượng màng khô (g)	Khối lượng màng sau khi ngâm sau 24 giờ (g)	Đường kính màng sau khi ngâm sau 24 giờ	Độ trương nở của màng (%)	Độ ngậm nước (%)
7	80	0,099	0,128	0,4825	2,66	29,13
8	90	0,110	0,119	0,475	1,06	18,09
9	100	0,097	0,098	0,47	0	1,03

Khi ngâm màng trong nước cất thì độ ngậm nước của màng đạt cực đại 250,17% như biểu diễn bảng 2, điều này cho thấy màng được tạo ra có khả năng hấp thụ nước rất tốt do sự liên kết của chitosan với PVA rất chặt chẽ. Bên cạnh đó thời gian cũng là một yếu tố ảnh hưởng đến khả năng ngậm nước của màng. Kết quả cho thấy, sau 2 giờ thì độ ngậm nước tăng khoảng 141,96% và càng về sau thì có xu hướng tăng chậm lại do trong thời gian đầu khi cho màng vào nước cất, màng hấp thụ nước rất tốt khi khối lượng tăng đáng kể. Sau đó, do các lỗ rỗng của màng đã bão hòa nước khiến cho khả năng hấp thụ nước của màng sẽ giảm dần theo thời gian. Độ ngậm nước của màng giảm mạnh khi ở các giá trị nồng độ ethanol đầu vào cao như ở 90% và 100%. Ở giá trị nồng độ ethanol 100% thì độ ngậm nước là 1,03%, giảm gần 240 lần so với khi ngâm màng trong nước cất. Vì các liên kết của chitosan và PVA rất chặt và chúng có tính thẩm chọn lọc và hầu như không hấp thụ ethanol. Kết quả cho thấy màng loại nước và giữ ethanol lại, do đó có thể dùng màng để khảo sát khả năng phân tách ethanol sẽ cho hiệu quả xử lý rất cao.

Nhìn vào bảng 2 ta thấy rằng, màng ngâm trong nước cất có độ trương nở cực đại với 27,66% sau một ngày đêm. Độ trương nở của màng tăng nhanh trong 2 giờ đầu và sau đó tăng không đáng kể theo thời gian. Độ trương nở của màng sau 6 giờ và 24 giờ là gần như tương đương nhau khi nồng độ ethanol tăng dần. Điều này có thể được giải thích là do cấu trúc của màng có chứa các lỗ rỗng trong cấu trúc có thể hấp thụ nước làm

cho đường kính của màng giãn ra nhanh hơn trong thời gian đầu, nhưng càng về sau thì màng có xu hướng bão hòa nước nên không tăng lên nhiều như lúc đầu. Ở các nồng độ ethanol thấp thì mức độ trương nở của màng có giá trị cao hơn, theo nghiên cứu trước đây [7]. Độ trương nở của màng ở 10% và 20% lần lượt là 15,96% và 11,71% sau 24 giờ. Màng không trương nở nhiều như các nghiên cứu trước đây nhưng ngược lại khi ngâm màng trong dung dịch sau 24 giờ thì màng vẫn còn nguyên vẹn, chứng tỏ độ dẻo của màng cao và không bị rách. Vì thế, khi sử dụng màng để lọc sẽ không bị rách hay rã ra làm ảnh hưởng đến kết quả lọc sau này. Ngoài ra, màng hầu như không trương nở khi nồng độ ethanol đầu vào là 100%. Điều này cho thấy rằng chitosan đã liên kết chặt chẽ với PVA làm cho màng dày đặc hơn và không có khả năng hấp thụ ethanol. Tỷ lệ chitosan/PVA trong màng chỉ ảnh hưởng đến độ trương nở màng trong nước cất, và cho thấy tất cả các màng này rất ưa nước bởi vì khi có mặt ethanol không cho phép các màng trương nở lên nhiều như trong nước cất. Bên cạnh đó, màng trương nở không nhiều rất thích hợp để khảo sát khả năng chiết tách hỗn hợp ethanol/nước của màng.

3.2. Khảo sát khả năng phân tách của màng

Bảng 3. Nồng độ ethanol trước và sau khi qua màng

STT	Nồng độ dd đầu vào (%)	Nồng độ dd pha dưới (%)	Hệ số tách
1	0	-	-
2	10	0,416	26,598

STT	Nồng độ dd đầu vào (%)	Nồng độ dd pha dưới (%)	Hệ số tách
3	30	1,663	25,342
4	50	2,427	40,201
5	70	3,771	59,54
6	90	4,802	178,42
7	100	-	-

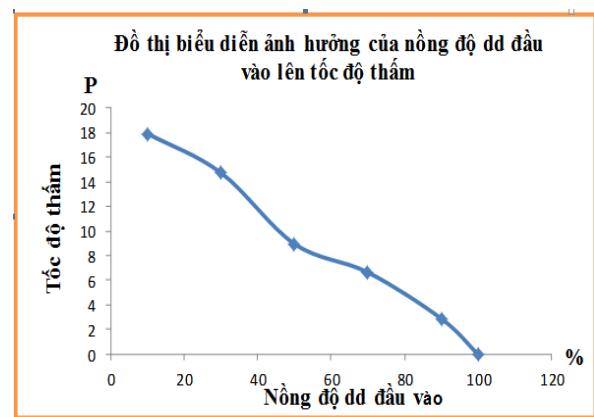
Tại giá trị nồng độ ethanol đầu vào là 10% có hệ số tách là 26,598 và tăng dần đến giá trị cực đại là 178,42 tương ứng với giá trị ethanol là 90% như ta nhìn thấy ở bảng 3. Điều đó chứng tỏ khả năng phân tách hỗn hợp của màng là rất tốt. Khi tăng nồng độ ethanol trong dung dịch đầu vào thì nồng độ ethanol qua màng cũng tăng theo nhưng không đáng kể. Khi tăng ethanol trong dung dịch đầu vào thì màng trương nở sẽ giảm nên khả năng phân tách sẽ rất cao do lượng ethanol không thể đi qua màng lọc. Ngoài ra, kết quả nghiên cứu cho thấy, nồng độ ethanol của dung dịch pha trên cũng tăng cao hơn so với dung dịch đầu vào. Điều này chứng tỏ khả năng phân tách màng để thu hồi ethanol là rất tốt.

Bảng 4. Tốc độ thấm khi qua màng CS/PVA

STT	C_v (%)	W (L)	A (m ²)	t (giờ)	P (L/m ² giờ)
1	10	0.0310	1.73×10^{-3}	1	17.919
2	30	0.0255			14.740
3	50	0.0155			8.959
4	70	0.0115			6.647
5	90	0.0050			2.890
6	100	0			0

Nhìn vào hình 2 ta thấy, khi tăng nồng độ ethanol trong dung dịch đầu vào thì tốc độ thấm giảm dần từ 17,919 L/m²giờ tại nồng độ đầu vào $C_v = 10\%$ xuống còn 2,890 L/m²giờ ở giá trị $C_v = 90\%$. Tại $C_v = 100\%$ thì dung dịch không thấm được qua màng

nên có giá trị là 0,000. Dựa trên ảnh hưởng của nồng độ dung dịch đầu vào lên sự trương nở của màng ta thấy khi nồng độ ethanol có trong dung dịch đầu vào càng ít thì tốc độ thấm qua màng càng cao. Vì màng có tính thấm chọn lọc với nước nên ở các giá trị đó thì màng sẽ lọc một cách dễ dàng hơn. Màng càng trương nở thì các lỗ rỗng trên màng cũng nở rộng giúp cho nước có khả năng thấm qua màng dễ dàng hơn. Ngược lại, khi màng ít trương nở thì các lỗ rỗng không rộng ra nhiều làm cho nước khó thấm qua màng hơn. Điển hình ở giá trị 100% thể tích ethanol thì không thấm được qua màng. Thậm chí khi nồng độ dung dịch đầu vào cao hơn 90% thì màng còn bị co lại làm cho các phân tử trong màng dày đặc hơn, lỗ rỗng khép lại làm nước khó đi qua màng hơn. Đồng thời nồng độ đầu vào càng tăng thì độ trương nở của màng càng giảm, do đó tốc độ thấm của dung dịch qua màng cũng giảm theo. Bên cạnh đó, khi nồng độ ethanol trong dung dịch đầu vào càng cao, sẽ có nhiều phân tử ethanol thấm vào màng làm che kín các lỗ rỗng trên màng.



Hình 2. Đồ thị biểu diễn ảnh hưởng của nồng độ dung dịch đầu vào lên tốc độ thấm

4. KẾT LUẬN

Màng CS/PVA được tổng hợp với tỷ lệ 50% chitosan và 50% polyvinyl alcohol được dùng để tiến hành khảo sát phân tách hỗn hợp ethanol/nước cho hiệu quả phân tách cao và có khả năng phân tách hỗn

hợp ethanol/nước rất tốt. Kết quả cho thấy màng có thể tách nước ra khỏi hỗn hợp ethanol/nước với hệ số tách cực đại là 178,42, tốc độ thấm là 2,890 L/m²giờ và làm tăng nồng độ ethanol lên đến 99,24% tại giá trị nồng độ ethanol đầu vào là 90%. Ngoài ra,

kết quả khảo sát độ trương nở của màng cho thấy, khi nồng độ ethanol trong dung dịch đầu vào càng tăng thì độ trương nở của màng sẽ càng giảm. Đồng thời khả năng thấm chọn lọc của màng cũng sẽ giảm theo chiều tăng nồng độ ethanol có trong dung dịch đầu vào.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] D. Anjali Devi, B. Smitha, S. Sridhar, T.M. Aminabhavi, (2004). Pervaporation separation of isopropanol/water mixtures through crosslinked chitosan membranes, 262, 1 – 2, 91 – 99.
- [2] Magdalena Gierszewska-Drużyńska, Jadwiga Ostrowska-Czubenko, Milena Pieróg, (2009). Effect of ionic crosslinking agents on swelling behavior of chitosan hydrogel membranes, 7, 88 – 100.
- [3] P. Kanti, K. Srigowri, J. Madhuri, B. Smitha, S. Sridhar, (2004). Dehydration of ethanol through blend membranes of chitosan and sodium alginate by pervaporation, 40, 259 – 266.
- [4] R.Y.M. Huang, R. Pal, G.Y. Moon, (1999). Characteristics of sodium alginate membranes for the pervaporation dehydration of ethanol-water and isopropanol-water mixtures, 60, 1, 101 – 113.
- [5] Toshiko Matsuda, Takashi Miyata, Hiroshi Okuno, Tadashi Uragami, (1993). Structure of chemically modified chitosan membranes and their characteristics of permeation and separation of aqueous ethanol solutions, 88, 2 – 3, 243 – 251.
- [6] 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, 3, 2, 110 – 118.
- [7] Y.Q. Dong, L. Zhang, J.N. Shen, M.Y. Song, H.L. Chen, (2005). Preparation of poly(vinyl alcohol)-sodium alginate hollow-fiber composite membranes and pervaporation dehydration characterization of aqueous alcohol mixtures, 15, 156 – 166.

Thông tin liên hệ: **Trương Thị Thủy**

Điện thoại: 0913301931 - Email: ttthuy@uneti.edu.vn

Phòng Quản lý khoa học, Trường Đại học Kinh tế - Kỹ thuật Công nghiệp.

