

ẢNH HƯỞNG CỦA MỘT SỐ YẾU TỐ TỚI KHẢ NĂNG HẤP PHỤ Cu^{2+} CỦA VẬT LIỆU BỌC CHITOSAN

Trịnh Đức Anh¹, Cao Văn Toàn¹, Trương Thị Nam², Lê Bá Thắng², Đào Phi Hùng^{2*},
Dương Văn Phong¹, Phạm Thị Thu Thủy¹, Nguyễn Thị Hương³

¹Trường THPT Lương Tài, Bắc Ninh

²Viện Kỹ thuật nhiệt đới, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

³Đại học Công nghiệp Hà Nội

Đến Tòa soạn 11-12-2014; Chấp nhận đăng 20-6-2015

Abstract

The influence of several factors on the adsorption ability of ion Cu^{2+} was studied. The results showed that chitosan immobilized on variety materials by solution containing 1% chitosan in acid acetic obtained the most efficiency when the solution using immobilization of chitosan was neutralized and the materials (rice straw, bagasse and coir) were pretreated by NaOH. The chitosan immobilized on rice straw and sand had the most efficient ability adsorption ion Cu^{2+} to compare with others, the optimal mass ratio of chitosan/carrier-materials to prepare chitosan coating sand = 5/100 and chitosan coating rice straw = 9/100, the ability adsorption ion Cu^{2+} were 10.25 and 13.65 (mg/g), respectively.

Keywords. Chitosan, adsorption Cu^{2+} , heavy metal, natural materials.

1. MỞ ĐẦU

Ngày nay, chất lượng cuộc sống của con người đã được nâng cao, nhưng đi kèm với đó là vấn đề chất thải gây ô nhiễm môi trường lại đang ở mức báo động cao. Do đó, xử lý chất thải là một yêu cầu cấp bách, và được toàn xã hội quan tâm.

Hàng năm, theo ước tính có đến 70.000 tấn phế thải giáp xác từ các nhà máy chế biến thủy sản ở Việt Nam thải ra môi trường, đã đe dọa đến môi trường, sức khỏe của người dân xung quanh. Mặt khác, trong vỏ giáp xác lại chứa nhiều chitin, và việc sản xuất chitin và chitosan từ phế thải giáp xác hứa hẹn mang lại hiệu quả kinh tế cao bởi những tính chất quý của chitosan, chitin: với hoạt tính kháng nấm, kháng khuẩn, có khả năng tự phân hủy sinh học cao, không gây dị ứng, không gây độc hại cho người và gia súc, dễ tạo phức với một số kim loại chuyển tiếp như: Cu(II), Ni(II), Co(II)... Vì vậy chitin, chitosan và một số dẫn xuất của chúng được ứng dụng rộng rãi trong nhiều lĩnh vực: xử lý nước thải, dược học, y học, nông nghiệp, công nghiệp, công nghệ sinh học... [1, 2].

Sử dụng chitin/chitosan để xử lý nước thải, bùn thải đặc biệt là kim loại nặng có trong nước thải, bùn thải đã, đang thu hút được sự quan tâm nghiên cứu

của nhiều nhà khoa học trong nước và trên thế giới [3-9].

Bài báo này sẽ trình bày khả năng hấp phụ Cu^{2+} của chitosan trên các chất mang khác nhau để định hướng sử dụng chitosan trong việc hoàn thiện các bể xử lý nước thải tại các hộ gia đình ở các làng nghề thủ công.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Nguyên liệu hóa chất

Các nguyên liệu, hóa chất được sử dụng là: Chitosan do Viện Công nghệ Sinh học, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam sản xuất với độ deacetyl hóa $\geq 60\%$, dung dịch axit axetic 5%, được pha loãng từ axit axetic, loại P (Trung Quốc), NaOH và $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, loại P (Trung Quốc), cùng với rơm, bã mía, xơ dừa, cát vàng, than củi là các vật liệu trong nước.

2.2. Xử lý vật liệu

- Rơm, bã mía và xơ dừa sau khi cắt nhỏ với kích thước 2-2,5 cm, rửa sạch bằng nước, ngâm trong NaOH 0,1 N trong 12 giờ để loại bỏ các tạp chất như lignin, hemixenlulozo..., rửa sạch và sấy khô.

- Cát vàng sau khi rửa sạch hết các tạp chất và sấy khô, được sàng để kích thước của hạt cát nằm trong khoảng 0,1-0,5 mm.

- Than củi được rửa sạch, cắt nhỏ để kích thước các cạnh của than nằm trong khoảng 0,5-1 cm.

2.3. Xác định thời gian ngắt mạch tối ưu của chitosan trong axit axetic

Độ nhớt của dung dịch chitosan phụ thuộc vào khối lượng phân tử chitosan [11]. Trong dung dịch axit chitosan bị thủy phân [10], do đó, để xác định thời gian ngắt mạch tối ưu cho chitosan trong dung dịch axit axetic, nhóm tác giả đã theo dõi biến đổi độ nhớt theo thời gian của dung dịch chitosan trong dung dịch axit axetic theo hai cách: a) sau khi hòa tan chitosan trong axit axetic sẽ để dung dịch tĩnh không khuấy; b) cho chitosan vào dung dịch axit axetic và khuấy liên tục. Độ nhớt tương đối của dung dịch được đo bằng phễu VZ4, với thể tích của phễu 100 mL, đường kính lỗ chảy 1 mm. Độ nhớt của dung dịch được xác định là khoảng thời gian chảy hết 100 mL dung dịch trong phễu.

2.4. Tạo mẫu

- Rơm, xơ dừa, bã mía được ngâm 24 trong dung dịch chitosan/axit axetic, sau đó trung hòa bằng dung dịch NaOH 0,1 N. Lọc lấy lại rơm, xơ dừa, bã mía, rửa sạch, sấy khô. Thu được chitosan bọc rơm, xơ dừa và bã mía.

- Cho 100 gam cát, than vào cốc, thêm chitosan, dung dịch axit axetic với tỉ lệ khối lượng chitosan/dung dịch axit axetic = 1/60 rồi khuấy dung dịch liên tục trong 5 giờ. Sau đó, dung dịch được trung hòa bằng NaOH 0,1 N. Lọc lấy kết tủa, rửa sạch và sấy khô thu được chitosan bọc cát/than.

2.5. Thử nghiệm hiệu quả hấp phụ đồng

- Lấy 1 gam vật liệu chitosan đã bọc các chất mang khác nhau cho vào cốc, thêm tiếp 50 mL dung dịch CuSO_4 , pH = 4. Sau 24 giờ, lọc và xác định nồng độ đồng trong dung dịch nước lọc.

- Nồng độ đồng trong dung dịch được xác định bằng máy Hach tại Viện Kỹ thuật nhiệt đới, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

2.6. Ảnh hưởng của việc xử lý vật liệu làm chất mang và phương pháp bọc chitosan.

Ảnh hưởng của việc xử lý vật liệu làm chất mang và phương pháp bọc chitosan được tiến hành với xơ dừa, như sau:

- Cốc 1: 1 gam xơ dừa.

- Cốc 2: 1 gam xơ dừa + 30 mL dung dịch 1% chitosan trong axit axetic, sau ngâm 24 giờ, vớt lấy xơ dừa, sấy khô.

- Cốc 3: 1 gam xơ dừa + 30 mL dung dịch 1% chitosan trong axit axetic, sau ngâm 24 giờ được trung hòa bằng NaOH 0,1 M. Lọc lấy kết tủa rửa sạch, sấy khô.

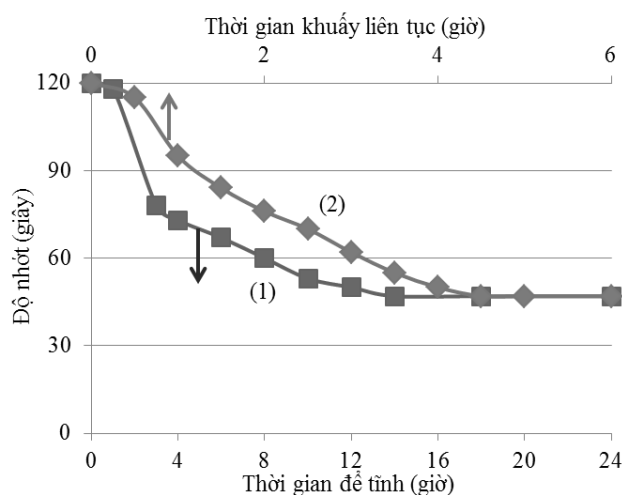
- Cốc 4: 1 gam xơ dừa đã xử lý (xem mục 2.2) + 30 mL dung dịch 1% chitosan trong axit axetic, sau ngâm 24 giờ được trung hòa bằng NaOH 0,1 M. Lọc lấy kết tủa rửa sạch, sấy khô.

Sau đó, cho vào mỗi cốc 50 mL dung dịch Cu^{2+} , sau ngâm 2 giờ, lọc lấy nước lọc, rồi đem xác định nồng độ Cu^{2+} có trong dung dịch.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Biến đổi độ nhớt của dung dịch chitosan/axit axetic theo thời gian

Biến đổi độ nhớt của dung dịch chitosan/axit axetic để tĩnh và khuấy liên tục theo thời gian được trình bày trên hình 1.



Hình 1: Biến đổi độ nhớt của dung dịch chitosan/axit axetic để tĩnh (1) và khuấy liên tục (2)

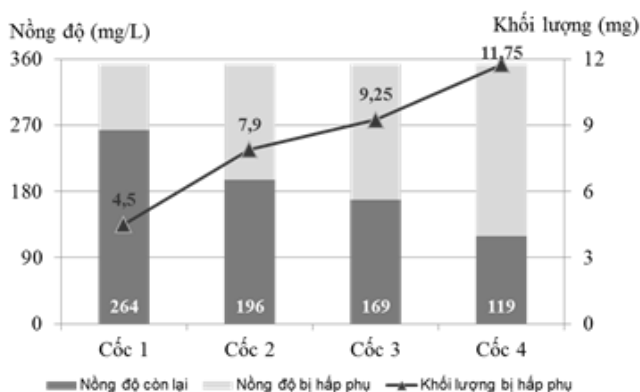
Từ hình 1, biến đổi độ nhớt của dung dịch chitosan/axit axetic để tĩnh và có khuấy liên tục có hình dạng tương tự nhau. Độ nhớt của dung dịch trong 30 phút đầu giảm chậm, sau đó giảm nhanh rồi chậm dần vào tiến tới không đổi. Điều này có thể được giải thích như sau: ban đầu chitosan tan trong axit axetic tạo thành dung dịch keo, sau đó dưới tác dụng của proton của axit axetic, chitosan bị deacetyl và thủy phân liên kết 1,4-glycozit. Sự thủy phân của chitosan trong dung dịch axit axetic không phụ thuộc vào nồng độ axit axetic [10]. Nhưng độ nhớt của chitosan/axit axetic có khuấy giảm nhanh hơn so với

việc để tĩnh. Độ nhớt của dung dịch đạt giá trị 47 giây sau 18 giờ để tĩnh hoặc chỉ cần sau 4,5 giờ khuấy liên tục. Điều này có thể do khi được khuấy dung dịch sẽ có sự đồng đều cao, các ion H^+ dễ dàng tấn công vào mạch chitosan hơn so với dung dịch chitosan để tĩnh.

Như vậy, sau 5 giờ khuấy liên tục hoặc 24 giờ để tĩnh, có thể nói chitosan trong dung dịch chitosan/axit axetic đã được thủy phân tốt nhất, đạt sự ổn định về độ nhớt cũng như khối lượng phân tử. Nên hai khoảng thời gian này sẽ được chọn làm thời gian tối ưu để nghiên cứu chế tạo các hệ chitosan bọc các chất mang khác nhau.

3.2. Ảnh hưởng của xử lý vật liệu mang và phương pháp bọc

Kết quả xác định ảnh hưởng của việc xử lý vật liệu làm chất mang và phương pháp bọc chitosan được tiến hành với xơ dừa (chi tiết tại phần 2.6) được trình bày trong hình 2.



Hình 2: Sự thay đổi nồng độ dung dịch Cu^{2+} trước, sau xử lý và khả năng hấp phụ ion Cu^{2+} của xơ dừa và xơ dừa bọc chitosan bằng các phương pháp khác nhau

Từ hình 2 cho thấy, khả năng hấp phụ Cu^{2+} của xơ dừa trong cốc 1 là rất thấp chỉ 4,5 mg/g. Lượng Cu^{2+} bị hấp phụ của xơ dừa bọc chitosan ở cốc 2 cao hơn hẳn so với xơ dừa ở cốc 1 (7,9 mg so với 4,5 mg/g). Tuy nhiên, khi so sánh với khả năng hấp phụ Cu^{2+} của chitosan bọc xơ dừa ở cốc 3, lượng Cu^{2+} được hấp thụ bởi chitosan bọc xơ dừa trong cốc 2 ít hơn nhiều, lượng Cu^{2+} bị hấp thụ bởi chitosan bọc xơ dừa cốc 3 đạt 9,25 mg. Điều này được giải thích như sau, tại cốc 3 dung dịch bọc được trung hòa bằng NaOH đã làm chitosan bị keo tụ, nên dễ dàng tạo thành một lớp màng bám chắc trên xơ dừa.

Dễ dàng nhận thấy xơ dừa đã qua xử lý NaOH được bọc chitosan ở cốc 4 có khả năng hấp phụ Cu^{2+} cao nhất, đạt 11,75 mg, gấp gần 3 lần so với xơ dừa ở cốc 1, gần 2 lần so với xơ dừa bọc chitosan ở cốc 2. Kết quả này có thể là do xơ dừa qua xử lý bằng NaOH đã loại bỏ được các tạp chất (lignin, hemixenlulozo...), qua đó làm tăng hàm lượng xenlulozo giúp khả năng bám của chitosan trên xơ dừa tốt hơn so với xơ dừa không được xử lý NaOH.

Như vậy, khả năng hấp phụ ion Cu^{2+} của xơ dừa bọc chitosan cao hơn so với xơ dừa và sự hấp phụ Cu^{2+} sẽ đạt hiệu quả cao nhất khi xơ dừa được xử lý sơ bộ bằng NaOH trước khi được bọc chitosan. Do đó, các vật liệu làm chất mang như bã mía, rơm và xơ dừa được xử lý bằng NaOH trước khi bọc chitosan được sử dụng cho các nghiên cứu tiếp theo.

3.3. Ảnh hưởng của chất mang tới hiệu quả hấp phụ Cu^{2+} của chitosan

Ảnh hưởng của các chất mang khác nhau tới quá trình hấp phụ Cu^{2+} của vật liệu bọc chitosan được tiến hành với các chất mang khác nhau: bã mía, rơm, xơ dừa, than và cát được bọc bằng cách ngâm chất mang trong dung dịch 1 % chitosan trong axit axetic, sau trung hòa bằng NaOH 0,1 N được trình bày ở bảng 1.

Bảng 1: Sự thay đổi nồng độ dung dịch Cu^{2+} trước, sau xử lý và khả năng hấp phụ Cu^{2+} của vật liệu bọc chitosan bằng các chất mang khác nhau

	Nồng độ đầu (mg/L)	Nồng độ sau xử lý (mg/L)	Khả năng hấp phụ (mg/g)
Chitosan bọc xơ dừa	354	119	11,75
Chitosan bọc bã mía	354	199	7,75
Chitosan bọc rơm	354	70	14,2
Chitosan bọc cát	354	241	5,65
Chitosan bọc than	354	297	2,85

Từ bảng 1, có thể thấy các vật liệu được bọc bằng chitosan là các chất mang hữu cơ: xơ dừa, rơm, và bã mía có hiệu quả hấp phụ Cu^{2+} tốt hơn hẳn so với các vật liệu bọc có chất mang là chất vô cơ (cát

và than củi). Điều này có thể do, các chất hữu cơ này có thành phần chủ yếu là xenlulozo, có cấu tạo mạch tương tự như chitosan, nên khả năng tương hợp của chitosan và vật liệu chất mang tốt, giúp chitosan có

thể dễ dàng bám chắc trên bề mặt vật liệu.

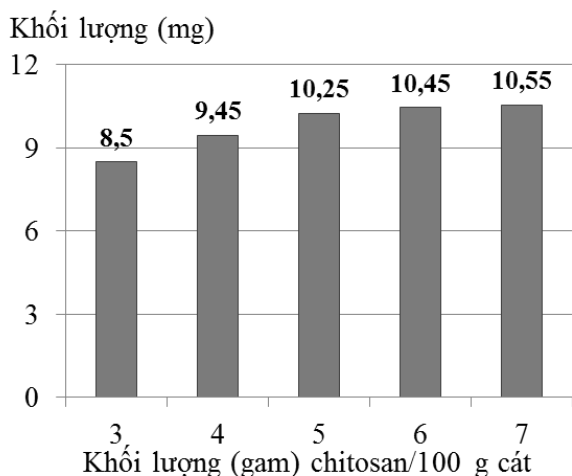
Dễ dàng nhận thấy, khả năng hấp phụ Cu^{2+} của vật liệu chitosan bọc cát tốt hơn so với chitosan bọc than, 5,65 mg/g so với 2,85 mg/g. Có thể, kích thước hạt của than lớn hơn cát, đồng nghĩa với diện tích bề mặt của than bé hơn cát, mà sự hấp phụ của chitosan lại chủ yếu diễn ra trên bề mặt của vật liệu. Mặt khác, khi dùng chitosan bọc than, lớp màng chitosan lại bịt các khoảng trống có trong than, làm giảm sự hấp phụ của than với Cu^{2+} .

Nhận thấy, khả năng hấp phụ Cu^{2+} của chitosan bọc rom là lớn nhất. Hơn nữa, cát còn là nguồn nguyên liệu rẻ, phổ biến được dân gian sử dụng

nhieu để lọc nước. Do đó, chọn chitosan bọc rom và chitosan bọc cát cho các nghiên cứu tiếp theo.

3.4. Ảnh hưởng tỉ lệ khối lượng chitosan và chất mang đến khả năng hấp phụ Cu^{2+}

Ảnh hưởng tỉ lệ khối lượng chitosan và chất mang đến hiệu quả hấp phụ Cu^{2+} được tiến hành với 2 loại chất mang là cát và rom với các tỉ lệ khác chitosan/chất mang khác nhau. Khối lượng Cu^{2+} được hấp phụ bởi 1 gam chitosan bọc cát/rom được trình bày trên hình 3 và 4.

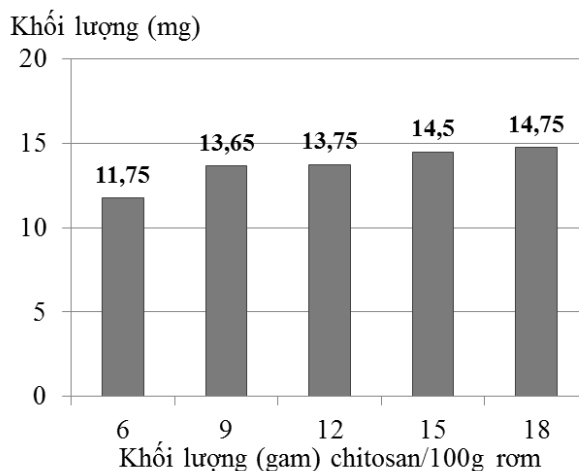


Hình 3: Khối lượng Cu^{2+} được hấp phụ bởi 1 gam chitosan bọc cát ở các tỷ lệ chitosan/cát khác nhau

Từ hình 3 và 4 có thể thấy, khi tỉ lệ chitosan/chất mang tăng, khả năng hấp phụ của vật liệu được bọc chitosan tăng.

Theo hình 3, khi tăng tỉ lệ chitosan/cát từ 3/100-5/100, khả năng hấp phụ Cu^{2+} tăng nhanh từ 8,5-10,25 mg/g, sau đó tiếp tục tăng hàm lượng chitosan thì khả năng hấp phụ ion Cu^{2+} tăng không đáng kể. Với vật liệu chitosan bọc rom, theo hình 4, cũng có sự biến thiên tương tự như chitosan bọc cát. 1 gam chitosan bọc rom, ở tỉ lệ khối lượng chitosan/rom = 6/100 có khả năng hấp phụ 11,75 mg Cu^{2+} , khả năng hấp phụ Cu^{2+} tăng nhanh đến 13,65 mg ở tỉ lệ chitosan/rom tăng 6/100-9/100. Sau đó, khả năng hấp phụ Cu^{2+} tăng lên không đáng kể nếu tăng tỷ lệ chitosan.

Điều này có thể được giải thích như sau, dùng chitosan bọc cát và rom, sau khi trung hòa bằng NaOH, chitosan keo tụ tạo lớp màng trên vật liệu mang, nhưng khi chất mang đã được bọc kín bằng một lớp chitosan, thì lượng chitosan dư tiếp tục bọc thêm vào làm lớp chitosan bọc ngoài chất mang dày lên, nhưng diện tích bề mặt của vật liệu lại tăng lên không đáng kể. Do đó, đến 1 giá trị nhất định, hàm



Hình 4: Khối lượng Cu^{2+} được hấp phụ bởi 1 gam chitosan bọc rom ở các tỷ lệ chitosan/rom khác nhau

lượng chitosan tăng, nhưng khả năng hấp phụ ion Cu^{2+} của vật liệu gần như không tăng hoặc tăng thêm không đáng kể.

4. KẾT LUẬN

- Độ ngắt mạch tối đa của chitosan trong dung dịch axit axetic được xác định dựa trên sự giảm độ nhớt. Độ nhớt của dung dịch chitosan/axit axetic đạt giá trị ổn định (với dung dịch 1 % chitosan trong axit axetic) sau 18 giờ để tĩnh và 4,5 giờ khuấy liên tục.

- Ảnh hưởng của việc xử lý vật liệu làm chất mang và phương pháp bọc chitosan cho thấy trung hòa dung dịch bọc và xử lý vật liệu (rom, bã mía, xơ dừa bằng NaOH) sẽ cho hiệu quả cao nhất.

- Tỉ lệ bọc chitosan/chất mang tối ưu để chế tạo vật liệu hấp phụ là chitosan/cát 5/100 và chitosan/rom 9/100.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Marguerite Rinaudo. *Chitin and chitosan: Properties and applications*, Progress of Polymer Science, **31**, 603-632 (2006).

2. Pradip Kumar Dutta, Joydeep Dutta, V. S. Tripathi. *Chitin and chitosan: Chemistry, properties and applications*, Journal of Scientific & Industrial Research, **63**, 20-31 (2004).
3. Meng-Wei Wan, Chan-Ching Wang, and Chien-Min Chen. *The adsorption study of copper removal by chitosan-coated sludge derived from water treatment plant*, International Journal of Environmental Science and Development, **4(5)**, 545-551 (2013).
4. Amit Bhatnagar, Mika Sillanpää. *Applications of chitin- and chitosan-derivatives for the detoxification of water and wastewater - A short review*, Advances in Colloid and Interface Science, **152(1-2)**, 26-38 (2009).
5. Yehua Zhu, Jun Hu, Jianlong Wang. *Removal of Co²⁺ from radioactive wastewater by polyvinyl alcohol (PVA)/chitosan magnetic composite*, Progress in Nuclear Energy, **71**, 172-178 (2014).
6. K. Thirugnanasambandham, V. Sivakumar, J. Prakash Maran, S. Kandasamy. *Chitosan based grey wastewater treatment - A statistical design approach*, Carbohydrate Polymers, **99**, 593-600 (2014).
7. Chao-Ming Huang, Lung-Chuan Chen, Hui-Chia Yang, Min-Hsing Li, Ting-Chung Pan. *Preparation of acrylic acid-modified chitin improved by an experimental design and its application in absorbing toxic organic compounds*, Journal of Hazardous Materials, **241-242**, 190-196 (2012).
8. Taher A. Salah, Ahmad M. Mohammadb, Mohamed A. Hassan, Bahgat E. El-Anadouli. *Development of nano-hydroxyapatite/chitosan composite for cadmium ions removal in wastewater treatment*, Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, **45**, 1571-1577 (2014).
9. Samaneh Saber-Samandari, Saeed Saber-Samandari, Nader Nezafati, Kovan Yahya. *Efficient removal of lead(II) ions and methylene blue from aqueous solution using chitosan/Fe-hydroxyapatite nanocomposite beads*, Journal of Environmental Management, **146**, 481-490 (2014).
10. Esam A. El-Hefian, Rashid Atta Khan, Abdul Hamid Yahaya. *Study of the parameters affecting the viscosity of chitosan solutions*, Journal of the Chemical Society of Pakistan, **30(4)**, 529-531 (2008).
11. Mohammad R. Kasaii, Joseph Arul, Gérard Charlet. *Intrinsic viscosity-molecular weight relationship for chitosan*, Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, **38(19)**, 2591-2598 (2000).

Liên hệ: Đào Phi Hùng

Viện Kỹ thuật nhiệt đới
 Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam
 Nhà A13, số 18, Hoàng Quốc Việt, Cầu Giấy, Hà Nội
 E-mail: phihungsl@gmail.com.