

NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO VẬT LIỆU HẤP PHỤ TỪ CHITOSAN KHÂU MẠCH BỨC XẠ ĐỂ XỬ LÝ NƯỚC THẢI DỆT NHUỘM

Đến tòa soạn 31-03-2022

Trần Minh Quỳnh

Trung tâm Chiếu xạ Hà Nội, Viện Năng lượng nguyên tử Việt Nam,

Đặng Lê Minh Trí

Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội

Email: tmqthuquynh@gmail.com

SUMMARY

PREPARATION OF ABSORBENTS BASED ON RADIATION CROSSLINKING OF CHITOSAN FOR REMOVAL DYES FROM WASTEWATER

At present, the effluents of textile industry are severely contaminating to the enviroment, but the removal of pollutants from wastewater is rather costly because the synthetic nature of organic dyes. Many methods have been developed to remove the dyes from textile influents in practice, and it was found that chitosan, a marine polysaccharide, can be utilized as natural absorbents to absorbe and remove the dyes from textile wastewater. The present study aiming to prepare the effective absorbents from chitosan, and improve their stability by radiation crosslinking to use as environmental friendly absorbents. The effects of chitosan concentration, content of crosslinking agent and radiation dose on chitosan beads were characterized. Absroption capacity of the resulting chitosan beads were also investigated with Direct Red 80.

Keywords: *chitosan bead, radiation crosslinking, direct dye, absorbent, wastewater.*

1. MỞ ĐẦU

Chitosan là sản phẩm deacetyl hóa của chitin, một polyssachride tự nhiên có nhiều trong bộ xương ngoài của động vật giáp xác, được cấu thành từ các đơn vị cấu trúc glucosamine và N-acetyl-d-glucosamine liên kết với nhau qua liên kết 1-4 glucoside [1]. Phụ thuộc vào nguồn gốc và quá trình điều chế, chitosan thường ở dạng bột hoặc vảy trắng hay vàng nhạt với khối lượng phân tử trung bình từ 100 đến 1200 kDa, không tan trong nước, dung dịch kiềm và acid đậm đặc nhưng tan trong acid loãng. Là polyme phân hủy sinh học, tương hợp sinh học và đặc biệt là không độc đối với con người và môi trường nên đã được xem là vật liệu tiềm năng cho nhiều ứng dụng khác nhau từ nông nghiệp, thực phẩm, đến y tế và môi trường.

Phụ thuộc vào kích thước phân tử, chitosan có một số hoạt tính sinh học khác nhau. Zainol và CS đã phát hiện thấy chitosan với khối lượng phân tử khoảng 80 kDa có khả năng đẩy nhanh quá trình lành vết thương [2], trong khi chitosan khối lượng 20 kDa được thấy có khả năng ngăn chặn sự tiến triển của bệnh đái tháo đường [3]. Hoạt tính kháng khuẩn, kháng nấm của chitosan cũng được ghi nhận bởi nhóm chúng tôi đối với chitosan có trọng lượng phân tử nằm trong khoảng 10-50 kDa [4,5]. Các oligochitosan với trọng lượng phân tử khoảng 1 kDa đã được dùng như chất kích thích sinh trưởng thực vật [6].

Trong lĩnh vực môi trường, chitosan đã được ứng dụng để làm vật liệu hấp thụ để loại bỏ các kim loại nặng độc hại và một số chất ô nhiễm

hữu cơ nhờ khả năng tạo thể keo, tạo phức với chúng. Ô nhiễm màu đã được nhận ra ngay từ khi phát minh kỹ thuật nhuộm. Nhiều loại chất nhuộm tổng hợp khác nhau thường thấy xuất hiện trong nước thải công nghiệp dệt nhuộm, da giày, sản xuất bột giấy, sơn... Đây chính là nguyên nhân làm cho nước thải dệt nhuộm có độ màu cao, và là tác nhân gây ô nhiễm môi trường nghiêm trọng. Các hợp chất hữu cơ này sẽ cản trở sự hấp phụ oxy và ánh sáng mặt trời, gây bất lợi cho sự hô hấp, sinh trưởng của các loài thủy sinh, ngăn cản quá trình phân giải các chất hữu cơ có trong nước thải của vi sinh vật [7]. Một số thuốc nhuộm có độc tính cao, đặc biệt như thuốc nhuộm nguồn gốc benzidine hay arylamine có thể gây ung thư [8].

Hiện nay, ô nhiễm từ nước thải ngành dệt đang gây ô nhiễm nghiêm trọng đối với môi trường Việt Nam do vẫn sử dụng các công nghệ lạc hậu, thậm chí lượng thuốc nhuộm tồn dư thải ra môi trường sau công đoạn nhuộm có thể lên đến 50% tổng lượng thuốc nhuộm tại một số cơ sở dệt nhuộm [14]. Vì vậy, việc loại bỏ các chất nhuộm tổng hợp khỏi nước thải là một vấn đề vô cùng quan trọng. Nhiều phương pháp khác nhau đã được áp dụng để loại bỏ chúng khỏi môi trường nước nhưng các chất nhuộm đều thuộc loại "cứng đầu" do bản chất hữu cơ vòng thơm và khó phân hủy sinh học của chúng.

Trong các phương pháp hiện có, việc sử dụng vật liệu hấp phụ để bắt giữ các chất màu được xem là biện pháp hiệu quả và tiết kiệm. Do đó, nhiều chất hấp phụ đã được phát triển gồm chất hấp phụ chọn lọc như carbon hoạt tính hay các chất hấp phụ rẻ tiền từ phế phụ phẩm nông nghiệp [9,10]. Chitosan đã được ghi nhận là có khả năng hấp phụ cao đến 1000 mg/g đối với các chất nhuộm nguồn gốc anion, nhờ có các nhóm cation NH^{3+} linh động trong phân tử. Khả năng hấp phụ của chitosan cũng được cải thiện đáng kể sau khi khâu mạch thành dạng hạt bead.

Các nghiên cứu của Chiou và CS đã ghi nhận khả năng hấp phụ rất cao của chúng đối với một số chất nhuộm hoạt tính trong môi trường acid [11]. Tuy nhiên, việc sử dụng

epichlorohydrin, một hóa chất có độc tính cao để tạo chitosan khâu mạch trong nghiên cứu phân nào hạn chế khả năng ứng dụng. Gần đây, chiếu xạ đã được xem như một công cụ hiệu quả để gây khâu mạch để sửa đổi nhiều loại polymer khác nhau. Mặc dù chitosan dễ dàng bị phân hủy thành các phân đoạn ngắn hơn trong quá trình chiếu xạ [12], song nếu được bổ sung khâu mạch phù hợp có thể tạo cấu trúc khâu mạch để làm bền hạt chitosan [13].

Nhằm tạo ra một loại vật liệu hấp phụ hiệu quả đối với chất màu có khả năng ứng dụng làm sạch nước thải công nghiệp dệt, nghiên cứu này áp dụng xử lý chiếu xạ nhằm khâu mạch tạo hạt chitosan bền làm vật liệu hấp phụ, và bước đầu đánh giá khả năng hấp phụ của hạt chitosan khâu mạch tạo được đối với thuốc nhuộm đỏ C.I. Direct Red 80.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Nguyên vật liệu

Chitosan 7B có độ DD 70%, được mua từ công ty hóa chất Katokichi, Nhật Bản, Sodium tripolyphosphate (sTTP) 98% được mua từ công ty Sigma-Aldrich, Tryallyl isocyanurate (TAIC) từ công ty Nippon Kasei Chemical, Nhật Bản. Thuốc nhuộm C.I. Direct Red 80 (Saturn Red F3B200) được cung cấp bởi công ty Tân Hoàng Phát và được sử dụng nguyên như khi nhận. Acid acetic, sodium hydroxide (NaOH) và một số hóa chất thông dụng khác được mua từ công ty hóa chất Dejung, Hàn Quốc và Wako, Nhật Bản.

2.2. Tạo hạt chitosan khâu mạch ion

Các dung dịch chitosan có nồng độ khác nhau đã đạt được bằng cách hòa tan một lượng xác định chitosan trong dung dịch acid acetic 5% ở nhiệt độ phòng. Dung dịch được khuấy qua đêm và lọc qua lưới thép không gỉ có kích thước $SUS\ 0.028 \times 325\ mesh$ để loại bỏ phần tạp chất không tan. Dung dịch lọc được nhỏ giọt từ syringe nhựa vào cốc thủy tinh chứa dung dịch sTTP có nồng độ và pH xác định đang được khuấy nhẹ trên máy khuấy từ. Sau quá trình khâu mạch ion thành dạng hạt bead trong khoảng 4 giờ, các hạt được vớt ra, lọc và rửa vài lần bằng nước cất 2 lần, để khô qua đêm trong không khí, và tiếp tục làm khô trong

tủ sấy chân không ở 50°C trong 8 giờ. Kích thước và hình dạng hạt đã được quan sát và xác định đối với các công thức tạo hạt khác nhau.

2.3. Xử lý chiếu xạ và tạo hạt chitosan khâu mạch bức xạ

Chất khâu mạch TAIC đã được bổ sung vào dung dịch chitosan với tỷ lệ từ 0,5-5 % so với trọng lượng chitosan trong dung dịch ban đầu theo quy trình tạo hạt đã đề cập ở trên để tạo hạt chitosan khâu mạch bức xạ. Phụ thuộc vào hàm lượng chất khâu mạch, hạt có thể có màu vàng trong đến trắng trong. Sau khi làm khô, các hạt chitosan được cho vào túi PE và chiếu xạ các liều 25, 50, 75 và 100 kGy với cùng suất liều 4.3 kGy một giờ, trên thiết bị chiếu xạ Gamma-Cell của Viện nghiên cứu hạt nhân Đà Lạt.

Hình thái hạt trước và sau chiếu xạ được quan sát trên kính hiển vi điện tử quét (SEM, Quanta 200) tại viện Vật lý kỹ thuật, Đại học Bách khoa Hà Nội. Phần trăm tạo gel và mức độ trương của hạt được xác định theo liều chiếu như đối với dẫn xuất chitosan khâu mạch [15-17]. Hạt chitosan chiếu xạ được ngâm trong nước cất dư ở 40°C trong tủ ẩm có lắc 24 giờ để loại bỏ phần chất tan không khâu mạch. Phần trăm tạo gel hay mức độ khâu mạch được tính theo công thức:

$$GF (\%) = [(W_g - W_i)/W_i] \times 100 \quad (1)$$

trong đó W_g và W_i là trọng lượng khô của phần gel không tan và hạt chitosan ban đầu.

Các hạt chitosan sau khi loại phần không khâu mạch được ngâm vào nước loại ion ở nhiệt độ phòng. Sau 72 giờ, các hạt được vớt ra, làm khô bề mặt bằng giấy lọc và trọng lượng hạt chitosan trương W_s được xác định. Mức trương nước được tính theo công thức:

$$S (\text{lần}) = (W_s - W_g)/W_g \quad (2)$$

2.4. Thực nghiệm hấp phụ chất nhuộm và các phương pháp phân tích kết quả

Hạt chitosan tạo được đã được sử dụng hấp phụ chất nhuộm C.I. Direct Red 80. Đầu tiên, mẫu nước chứa thuốc nhuộm chuẩn bị bằng cách được hòa tan 0,2 g chất nhuộm vào 1 L nước cất thành dung dịch có nồng độ 200 mg/L như quy trình nhuộm tại cơ sở dệt nhuộm [16]. Các mẫu nước chứa cùng một lượng chất

nhuộm được đưa vào các ống nghiệm dung tích 50 mL và pH được điều chỉnh đến giá trị khác nhau bằng NaOH và HCl loãng. Một lượng xác định hạt chitosan khâu mạch được đưa vào để khử màu. Các ống nghiệm được lắc ổn nhiệt ở nhiệt độ phòng. Sau 12, 24, 48, 72 và 120 giờ, 5 mL dung dịch được lấy ra, điều chỉnh đến cùng giá trị pH 6, lọc hết cặn và phổ hấp thụ của nó được ghi lại bằng quang phổ tử ngoại UV-Vis Spectrometer 2450 (Shimadzu, Nhật Bản) tại bước sóng tương ứng với phổ hấp thụ cực đại ($\lambda_{\text{max}} = 540 \text{ nm}$). Khả năng hấp phụ chất nhuộm theo thời gian của hạt chitosan được xác định theo thang màu tiêu chuẩn tính bằng đơn vị Pt-Co (ASTM D1209-05; 2011).

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

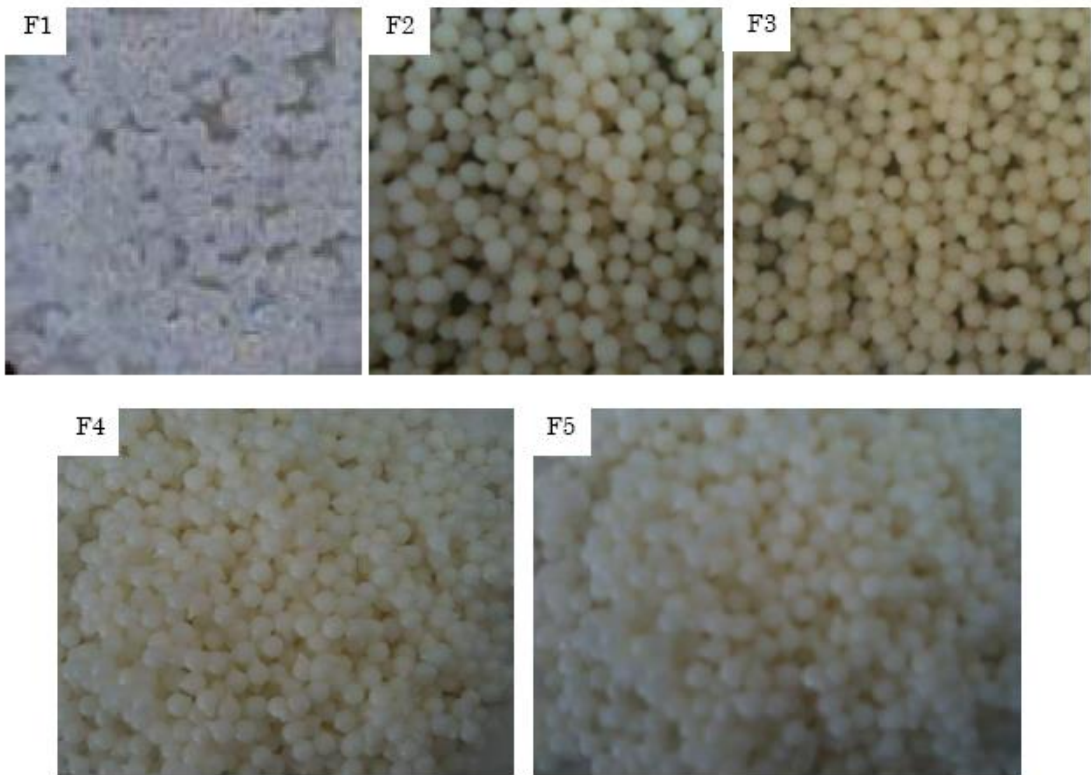
3.1. Ảnh hưởng của hàm lượng chitosan đến khả năng tạo hạt

Các ion dương NH_4^+ trong chitosan có thể liên kết với các nhóm tích điện âm trong dung dịch kiềm để tạo thành cấu trúc khâu mạch trong cùng một mạch phân tử hay giữa các phân tử chitosan. Phụ thuộc vào hàm lượng chitosan trong dung dịch, nồng độ chất khâu mạch ion, pH dung dịch và thời gian khâu mạch, các hạt chitosan có hình dáng và kích thước khác nhau có thể tạo được. Các dung dịch chitosan khác nhau đã được nhỏ giọt vào dung dịch sTTP 2% ở pH 8.5 để tạo hạt trong thời gian 4 giờ. Hạt chitosan hình thành được lọc, rửa sạch, để khô tự nhiên và hình dạng bên ngoài của các loại hạt chitosan khác nhau được thể hiện trên Hình 1.

Có thể thấy rằng các hạt có cấu trúc hình cầu khá đồng nhất đạt được từ dung dịch F3, trong khi các hạt tạo được từ công thức chitosan có hàm lượng thấp (F1 và F2) có kích thước tương đối lớn và không bền. Điều này có thể là do tỷ lệ chitosan thấp so với chất khâu mạch ion đã làm tăng số điểm khâu mạch cũng như xác suất khâu mạch trong cùng một phân tử chitosan trong dung dịch loãng, kết quả hình thành các hạt có cấu trúc không ổn định tuy kích thước lớn hơn. Khi nồng độ dung dịch tăng lên, độ nhớt dung dịch trở nên lớn hơn dẫn đến hình thành hạt có hình dạng thuận dài

và có thể có đuôi. Sở dĩ vậy là do phần dung dịch chitosan tiếp xúc với sTPP ban đầu đã hình thành cấu trúc khâu mạch ion nhanh hơn phần sau nên hạt không giữ được hình cầu

đồng nhất. Kết quả này đã cho phép lựa chọn chitosan 2% làm dung dịch tối ưu để tạo hạt chitosan.



Hình 1. Hạt chitosan khâu mạch ion hình thành từ các dung dịch chitosan 1% (F1); 1,5% (F2); 2% (F3); 2,5% (F4) và 3% (F5) trong acid acetic 5%

3.2. Ảnh hưởng của nồng độ chất khâu mạch sTPP đến hạt chitosan

Trong môi trường dung dịch, các phân tử sTPP thủy phân và giải phóng các ion hydroxyl OH⁻, sau đó cả OH⁻ và P3O5⁻ của sTPP đều có thể cùng tồn tại và tương tác với các nhóm NH₃⁺. sTPP có thể là cầu nối để liên kết các phân tử chitosan với nhau tạo thành mạng khâu mạch ion dạng hạt bead, tuy nhiên nếu nồng độ sTPP quá thấp, các nhóm hydroxyl sẽ cạnh tranh để khử proton hóa chitosan ngăn cản việc khâu mạch ion làm cho hạt chitosan tạo thành không thật bền và có kích thước lớn, trương nước cao ảnh hưởng đến khả năng ứng dụng chúng. Trong nghiên cứu này, chitosan 2% đã được nhỏ giọt vào các dung dịch chứa sTPP với nồng độ từ 1-5 % trên máy khuấy từ và kích

thước hạt tạo thành được xác định sau khi đã làm khô bằng cách đo trực tiếp mẫu đại diện.

Bảng 1. Kích thước hạt chitosan khâu mạch ion theo hàm lượng chất khâu mạch

Công thức mẫu	Nồng độ sTPP (%)	Thời gian khâu mạch (giờ)	Đường kính trung bình hạt tạo được (mm)
C1	1	4	1,4921 ± 0,0052
C2	2	4	1,4614 ± 0,0036
C3	3	4	1,4568 ± 0,0027
C4	4	4	1,4523 ± 0,0034
C5	5	4	1,4455 ± 0,0039
C6	5	6	1,4454 ± 0,0042
C7	5	12	1,4328 ± 0,0036

Kết quả Bảng 1 cũng chỉ ra sự phụ thuộc kích thước hạt theo nồng độ chất khâu mạch và thời gian tạo hạt. Kích thước hạt giảm xuống khi

nồng độ sTPP tăng lên. Khi hàm lượng chất khâu mạch quá thấp, số liên kết khâu mạch cũng thấp làm cho cấu trúc khâu mạch lỏng lẻo với nhiều lỗ rỗng trong hạt. Sự tăng hàm lượng chất khâu mạch làm tăng số lượng các ion trái dấu sTPP trong quá trình tạo hạt, hình thành cấu trúc mạng chặt chẽ hơn với nhiều điểm khâu mạch hơn [19]. Quá trình tạo gel tiếp theo của chitosan theo thời gian cũng ảnh hưởng đến kích thước hạt, song các hạt thu được trong dung dịch sTPP trên 2% dường như không bị ảnh hưởng, và dung dịch sTPP 2% được chọn

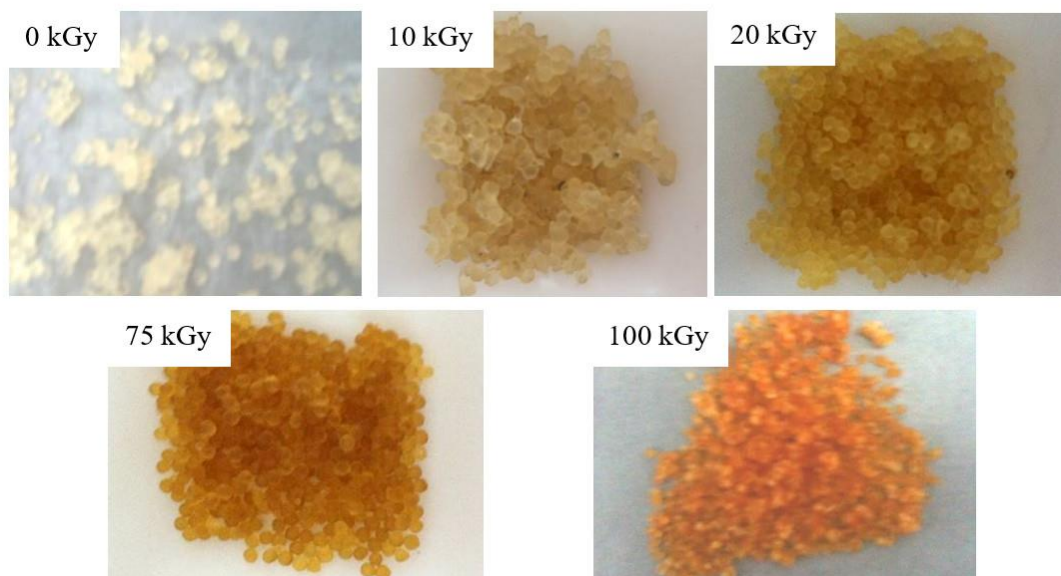
để tạo hạt chitosan khâu mạch cho các nghiên cứu tiếp theo.

3.3. Ảnh hưởng của TAIC và liều chiếu xạ đến hạt chitosan khâu mạch bức xạ

Có thể thấy rằng việc bổ sung chất khâu mạch đã thay đổi ít nhiều màu sắc hạt khâu mạch ion đạt được từ trắng hơi vàng sang trắng trong. Các hạt vẫn giữ được hình tròn ổn định, song khi hàm lượng TAIC tăng trên 2 % hạt sẽ bị biến dạng trong quá trình sấy chân không. Ảnh hưởng của hàm lượng chất khâu mạch TAIC đến màu sắc và hình dạng của hạt trước và sau sấy được thể hiện trên Bảng 2.

Bảng 2. Ảnh hưởng của chất khâu mạch đến hình dạng bên ngoài của hạt khâu mạch

Công thức	Nồng độ TAIC (%)	Hình dạng hạt ẩm	Hình dạng hạt khô
X1	0	cầu đồng nhất	cầu đồng nhất
X2	0,5	hình cầu	cầu không đồng nhất, có đuôi
X3	1,0	cầu dính kết	cầu không đồng nhất, có đuôi
X4	1,5	cầu cứng	cầu đồng nhất, cứng đều
X5	2,0	cầu đàn hồi	cầu không đồng nhất, dính kết
X6	2,5	cầu đàn hồi	biến dạng thành gel dính kết
X7	5,0	cầu đàn hồi	biến dạng thành gel dính kết

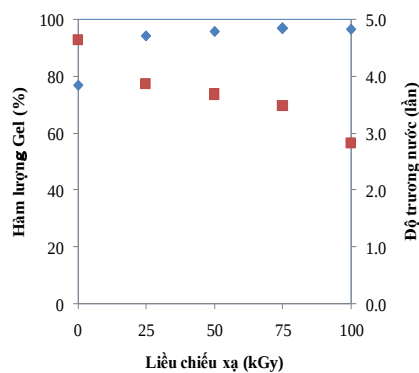


Hình 2. Các hạt chitosan khâu mạch bức xạ tạo được với các liều xạ khác nhau

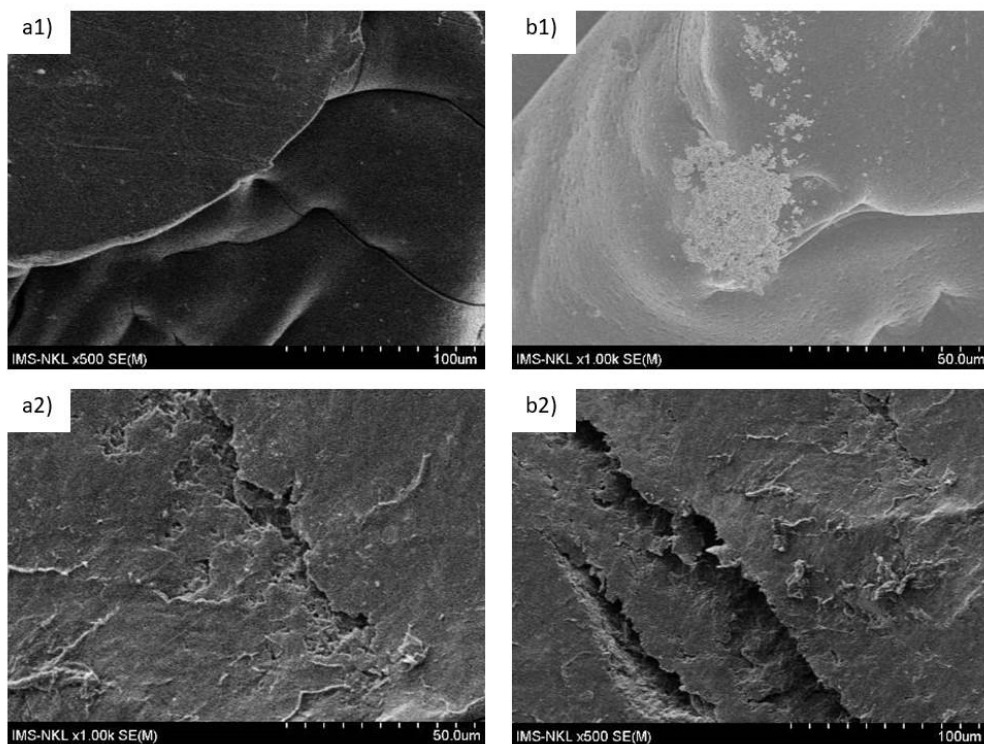
Từ kết quả Bảng 2, công thức hạt X4 chứa chất khâu mạch với hàm lượng 1,5% so với chitosan khô ban đầu được chọn để tạo hạt khâu mạch bức xạ. Như có thể quan sát thấy

trên Hình 2, chiếu xạ đã làm cho các hạt chitosan bị vàng màu, liều chiếu càng cao màu hạt càng đậm. Điều này có thể là do các tạp chất bắt màu tồn tại trong nguyên liệu ban đầu.

Hoặc cũng có thể liều chiếu cao đã gây ra những thay đổi nhất định trong cấu trúc phân tử chitosan. Đối với nhiều loại polyme chiếu xạ có thể đồng thời gây ra các hiệu ứng khâu mạch và cắt mạch phân tử. Chitosan là một polyme kiểu "phân hủy", tuy nhiên việc bổ sung các chất khâu mạch đã làm tăng mức độ khâu mạch của nó, các liên kết đôi linh động trong phân tử TAIC có thể liên kết các mạch chitosan đã bị cắt ngắn trong quá trình chiếu xạ, làm tăng tính bền cơ học cho hạt khâu mạch đạt được [13].



Hình 3. Phần trăm tạo gel và độ trương nước của hạt chitosan theo liều chiếu xạ



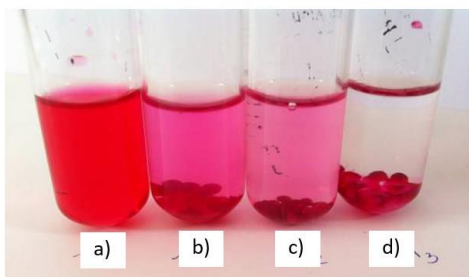
Hình 4. Hình ảnh SEM của hạt chitosan trước a) và sau chiếu xạ liều 50 kGy b)

Ảnh hưởng của liều chiếu xạ đến mức độ tạo gel khâu mạch và độ trương nước của gel đã được xác định theo liều chiếu. Kết quả Hình 3 chỉ ra gel chitosan đã hình thành sau quá trình khâu mạch ion trong dung dịch chứa sTPP, mức tạo gel rất cao đã đạt được do khâu mạch của các phân tử chitosan với TAIC trong quá trình chiếu xạ. Việc tăng liều chiếu xạ đã làm giảm đáng kể mức độ trương nước của gel khâu mạch. Điều này có thể ảnh hưởng đến khả năng hấp phụ của hạt chitosan trong môi trường chứa nước. Ảnh hiển vi điện tử quét

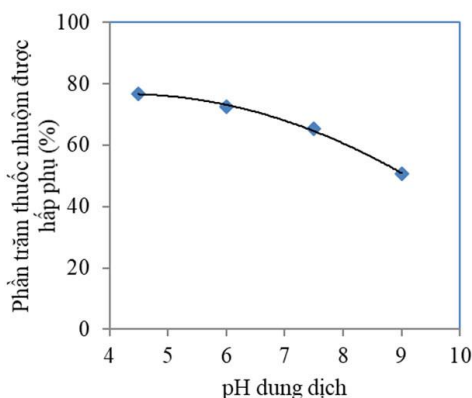
chụp hạt chitosan khâu mạch ion và khâu mạch bức xạ chỉ ra các bề mặt cầu ở độ phóng đại thấp với bề mặt sần sùi gồm các nếp cuộn lớn ở độ phóng đại cao hơn như quan sát thấy trên Hình 4. Rõ ràng là đã có sự thay đổi đáng kể trên bề mặt hạt, sự gia tăng các nếp cuộn gấp nghĩa là tăng diện tích bề mặt đạt được sau quá trình chiếu xạ. Kết quả này có thể cho phép dự đoán khả năng hấp phụ của hạt chitosan khâu mạch bức xạ sẽ được cải thiện so với hạt chitosan khâu mạch ion thông thường.

3.4. Khả năng hấp thụ chất màu trong môi trường nước

Hình 5 cho thấy chitosan khâu mạch đã hấp thụ tốt thuốc nhuộm có trong môi trường nước ô nhiễm chất màu. Với một lượng chitosan tương đối thấp chỉ sau 1 ngày lắc với hạt chitosan khâu mạch, màu thuốc nhuộm đã giảm đáng kể, và mức độ hấp thụ thuốc nhuộm tăng lên theo thời gian. Sau 5 ngày nước chứa thuốc nhuộm đỏ Direct red 80 đã được khử màu hoàn toàn. Như vậy có thể kết luận hạt chitosan khâu mạch có khả năng hấp thụ tốt đối với thuốc nhuộm. Tuy nhiên để ứng dụng thực tiễn cần nghiên cứu thêm về động học quá trình hấp phụ.



Hình 5. Thay đổi màu nước theo thời gian a) thuốc nhuộm; b) sau 24; c) 48 và d) 120 giờ hấp phụ bằng hạt chitosan

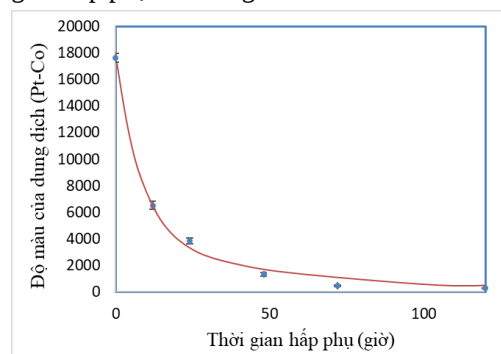


Hình 6. Ảnh hưởng của pH đến dung lượng hấp phụ chất nhuộm lên hạt chitosan khâu mạch ở nhiệt độ phòng

Ảnh hưởng của pH môi trường đến khả năng hấp phụ thuốc nhuộm cũng được khảo sát trong dải pH từ 4.5-9.0. Như trình bày trên Hình 6, hiệu quả hấp phụ khá cao trong môi trường có pH hơi acid, trong môi trường kiềm tốc độ hấp phụ thuốc nhuộm giảm xuống, tuy nhiên sau 48 giờ hấp phụ lượng thuốc nhuộm

trong dung dịch cũng đã giảm hơn 50% như được xác định từ phổ hấp thụ của dung dịch màu. Điều này có thể giải thích bởi nhóm hydroxyl trong môi trường kiềm đã cạnh tranh với các gốc bắt màu SO_3^- trong phân tử thuốc nhuộm trong việc liên kết với nhóm amin tự do của các phân tử chitosan.

Như chỉ ra trên Hình 7, hạt chitosan khâu mạch đã có hiệu quả hấp phụ khá tốt đối với chất nhuộm đỏ. Chỉ số màu Pt-Co của dung dịch thuốc nhuộm ban đầu đã giảm rất nhanh từ khoảng 18.000 xuống còn 6500 sau 12 giờ được xử lý bằng chitosan. Sau 72 giờ, dung lượng hấp phụ cực đại của hạt chitosan đường như đạt được sau 72 giờ, và chỉ số màu giảm nhẹ không đáng kể khi tiếp tục kéo dài thời gian hấp phụ lên 120 giờ.



Hình 7. Ảnh hưởng của thời gian hấp phụ đến độ màu của dung dịch nhuộm

4. KẾT LUẬN

Các hạt chitosan khâu mạch ion đã có dạng hình cầu đồng nhất đã được hình thành bằng cách nhỏ giọt dung dịch chitosan 2% vào một lượng dư sTPP 2% ở pH 8.5. Phụ thuộc vào hàm lượng chitosan, nồng độ sTPP, tỷ lệ chất khâu mạch TAIC trong hỗn hợp mà các hạt chitosan khâu mạch bức xạ khác nhau đã được tạo thành, Mật độ khâu mạch, độ trương nước và hình thái bề mặt của hạt đã thay đổi đáng kể theo liều chiếu xạ. Khâu mạch bức xạ đã làm tăng khả năng hấp phụ của chitosan bead đối với thuốc nhuộm Direct red 80. Hạt chitosan khâu mạch có thể hấp phụ hoàn toàn thuốc nhuộm hòa tan. Kết quả cũng cho thấy hiệu quả hấp phụ của hạt chitosan trong 12 giờ đầu là rất cao, và dung lượng hấp phụ cực đại đạt được sau khoảng 72 giờ xử lý.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Ravi Kuma, M., A review of chitin and chitosan applications, *Reactive and Functional Polymers*, 46(1), 1–27, (2000).
2. Zainol, I., Akil, H., Mastor, A., Effect of γ -irradiation on the physical and mechanical properties of chitosan powder, *Matter. Sci. Eng. C* 29, 292-297, (2009).
3. Kondo, K., Nakatani, A., Hayashi, K., Ito, M., Low molecular weight chitosan prevents the progression of low dose streptozotocin induced slowly progressive diabetes mellitus in mice, *Biol. Pharm. Bull.* 23, 1458-1464, (2002).
4. Diep, T. B., Lam, N. D., Quynh, T. M., Kume, T., Symposium Proceedings on Radiation Processing of Natural Polymers, *JAERI-Conf.*, 2001-005, 17-27, (2002).
5. Matsushashi, S and Kume, T., Enhancement of antimicrobial activity of chitosan by irradiation, *J. Sci. Food Agric.* 73, 237-241, (1997).
6. Nge, K., Nwe, N., Chandkrachang, S., Stevent, W., Chitosan as growth stimulator in orchid tissue culture. *Plant. Sci.* 170, 1185-1190, (2006).
7. Đặng Trần Phòng, Trần Hiếu Nhuệ, Xử lý nước cấp và nước thải dệt nhuộm, NXB Khoa học và Kỹ thuật, (2006).
8. Choudhary, G., Human health perspective on environmental exposure to benzidine: a view. *Chemosphere* 32, 267-291, (1996).
9. Sen, S. and Demirer, G. N., Anaerobic treatment of real textile wastewater with a fluidized bedreactor. *Water Research* 37, 1868-1878, (2003).
10. Gupta, V. K., Suhas., Application of low-cost adsorbents for dye removal - A review. *Journal of Environmental Management*, 90(8) 2313–2342, (2009).
11. Chious, M. S., Li, H. Y., Adsorption behavior of reactive dye in aqueous solution on chemical crosslinked chitosan beads. *Chemosphere* 50, 1095-1105, (2003).
12. Wasikiewicz, J. M., Yoshii, F., Nagasawa, N., Wach, R. A. Mitomo. H., Degradation of chitosan and sodium alginate by gamma radiation, sonochemical and ultraviolet methods *Radiation Physics and Chemistry*, 73(5), 287-295, (2005).
13. Radiation processing of polysaccharide. IAEA-TECDOC-1422, (2003).
14. Sheikh, J. N., Prabhu, K. H., Chitin and Chitosan Biopolymers of the 21st Century, *International Dyer*, 20-25, (2010).
15. Wang, M., Xu, L., Ju, X., Peng, J., Zhai, M., Li, J., Wei. G., Enhanced radiationcrosslinking of carboxymethylated chitosan in the presence of acids or polyfunctional monomers. *Polym. Degrad. Stab.*, 93(10), 1807–1813, (2008).
16. Kariman, M., Salmawi, E., Gamma Radiation-Induced Crosslinked PVA/Chitosan Blends for Wound DressingBlends for Wound Dressing. *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry.* 44(5), 541-545, (2007).
17. Branca, C., Auditore, L., Loria, D., Trimarchi, M., Wanderlingh, U., Radiation synthesis and characterization of poly(ethylene oxide)/chitosan hydrogels. *Appl. Polym. Sci.*, DOI: 10.1002/app. 37866.
18. Đặng Xuân Việt, “Nghiên cứu phương pháp thích hợp để khử màu thuốc nhuộm hoạt tính trong nước thải dệt nhuộm”, luận án tiến sỹ kỹ thuật, Hà Nội, (2007).
19. Ko, J. A., Park, H. J., Hwang, S. I., Preparation and characterization of chitosan microparticles intended for controlled drug delivery. *Int. J. Pharm*, 249, 165-174, (2002).