

CHẾ TẠO VÀ KHẢO SÁT KHẢ NĂNG HẤP PHỤ ION Pb^{2+} CỦA HẠT GEL CHITOSAN

Đến tòa soạn 09-08-2022

Nguyễn Thị Mỹ Lộc

Trung tâm kiểm soát bệnh tật Nghệ An, Sở Y tế Nghệ An

Cao Xuân Cường

Trung tâm kỹ thuật tiêu chuẩn đo lường chất lượng - Sở Khoa học và Công nghệ Nghệ An

Nguyễn Văn Quốc, Nguyễn Thị Chung, Lê Đức Giang*

Khoa Hoá học, Trường Đại học Vinh

Email: leducgiang@gmail.com

SUMMARY

PREPARATION AND INVESTIGATION OF CHITOSAN GEL PARTICLES FOR Pb^{2+} ION ADSORPTION

In this work, chitosan with deacetylation degree of 81.3% was prepared by deacetylation of chitin extracted from crab shells with the yield of 50.1%. By stirring and cross-linking with glutaraldehyde, chitosan gel particles with the size of about 5 μm to 20 μm were prepared. Some characteristics of chitosan and chitosan gel particles were investigated by FTIR, SEM, TGA, XRD, The adsorption capacity of Pb^{2+} ion was investigated with Langmuir, Sip and Freundlich isotherm adsorption models. The results showed that the chitosan gel particles adsorbed Pb^{2+} ions consistent with the Freundlich isotherm model and after 24 hours of sample treatment, the Pb^{2+} content in the solution decreased by 96,39%.

Keywords: chitosan, chitosan gel particles, isotherm adsorption models.

1. MỞ ĐẦU

Chitosan là một polysaccharide được điều chế bằng cách deacetyl hóa chitin có trong vỏ của các loài giáp xác như tôm, cua, ghẹ, ...[1-3]. Chitosan là polymer thiên nhiên không độc, có khả năng phân hủy sinh học và tương thích sinh học, được ứng dụng trong nhiều lĩnh vực như: công nghiệp thực phẩm, nông nghiệp, sinh học, y học, công nghiệp giấy và còn là nguyên liệu quan trọng trong điều chế glucosamine [4-7]. Do trong phân tử chitosan có các nhóm hydroxyl ($-OH$) và nhóm amine ($-NH_2$) có khả năng tạo liên kết với các nhóm chức khác nên chitosan thường được dùng chế tạo vật liệu y sinh [6,8], vật liệu mang thuốc

[8-10], Bên cạnh đó, chitosan và các sản phẩm biến tính của chitosan còn được ứng dụng vào lĩnh vực môi trường, dùng làm chất hấp phụ sinh học để hấp phụ thuốc nhuộm, tách các ion kim loại nặng ở dạng vết ra khỏi nước thải do khả năng tạo liên kết tuyệt vời của các nhóm chức với ion kim loại trong nước thải như Hg^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} . Trong đó, khả năng hấp phụ của chitosan phụ thuộc vào phương pháp chế tạo và kích thước của hạt chitosan. Một số nghiên cứu gần đây đã cho thấy rằng, hạt gel chitosan có các tính chất cơ lý và khả năng hấp phụ ion kim loại nặng tốt hơn so với chitosan [11-14].

Trong bài báo này, chúng tôi đã tiến hành điều chế hạt gel chitosan từ vỏ ghẹ bằng phương pháp cơ học kết hợp tạo liên kết ngang với glutaraldehyde; khảo sát cấu trúc hóa học, cấu trúc tinh thể, độ bền nhiệt, hình thái học và khảo sát khả năng hấp phụ ion Pb^{2+} bằng phương pháp phổ hấp thụ nguyên tử AAS theo các mô hình đẳng nhiệt Langmuir, Sip và Freundlich.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Nguyên liệu và hóa chất

Vỏ ghẹ phế thải thu ở vùng biển thị xã Cửa Lò, tỉnh Nghệ An;

NaOH, ethanol, dung dịch CH_3COOH , dung dịch HCl 37% (Trung Quốc), dung dịch glutaraldehyde 50%, dung dịch $Pb(NO_3)_2$ (Sigma-Aldrich, Đức).

2.2. Điều chế chitosan và hạt gel chitosan

Chitosan được điều chế từ vỏ ghẹ phế thải theo quy trình đã được công bố [1]. Sau đó, hạt gel chitosan được điều chế bằng phương pháp cơ học kết hợp tạo liên kết ngang như sau: Hòa tan 2,0 gam chitosan vào 200 mL dung dịch acid acetic 2,0%. Dung dịch được khuấy trong 24 giờ ở nhiệt độ phòng để chitosan hòa tan hoàn toàn. Nhỏ từng giọt dung dịch NaOH 0,01M vào dung dịch chitosan cho đến pH = 5,6. Sau đó, thêm từ từ 2,5 mL dung dịch glutaraldehyde 10% vào dung dịch chitosan và khuấy đều bằng máy khuấy từ trong 4 giờ. Để yên dung dịch qua đêm ở nhiệt độ phòng. Tiếp tục thêm từ từ dung dịch NaOH 2M và khuấy đều đến khi dung dịch có pH=7. Tiến hành lọc hút chân không và rửa sạch lần lượt bằng nước cất và acetone. Sấy hạt gel thu được ở 40°C trong tủ sấy chân không trong 24 giờ.

2.3. Khảo sát một số đặc trưng của hạt gel chitosan

- Độ nhớt của chitosan được đo bằng máy đo độ nhớt Model LVDVE của hãng Brookfield (Mỹ).

- Cấu trúc hóa học của chitosan được khảo sát bằng phổ hồng ngoại được đo trên máy IMPACT 410 (Đức).

- Độ deacetyl hóa của chitosan được xác định bằng phương pháp phổ hồng ngoại theo công thức của Alasdair Baxter [15]:

$$DDA = 100 - 115 \frac{A_{1643}}{A_{3441}}$$

Trong đó, DDA (*Degree of Deacetylation*-độ deacetyl hóa), A_{1643} là cường độ vân hấp thụ của nhóm amide và A_{3441} là cường độ vân hấp thụ của nhóm OH.

- Cấu trúc tinh thể được xác định bằng phương pháp XRD đo trên thiết bị D8 AVANCE Bruker (Đức). Quét mẫu từ góc 5° (2θ) đến 45° (2θ), tốc độ quét $5^\circ/\text{bước}$.

- Hình thái học được xác định bằng phương pháp chụp ảnh SEM trên thiết bị Hitachi S-4800 (Nhật Bản).

- Độ bền nhiệt được xác định bằng phương pháp phân tích trọng lượng theo nhiệt độ (Thermogravimetric Analysis-TGA). Chương trình nhiệt độ khảo sát mẫu là từ nhiệt độ phòng đến 800°C , tốc độ gia nhiệt là $10^\circ\text{C}/\text{phút}$, trong môi trường khí nitơ.

2.4. Khảo sát khả năng hấp phụ ion kim loại của hạt gel chitosan

Chuẩn bị dung dịch $Pb(NO_3)_2$: Lấy 10 mL dung dịch $Pb(NO_3)_2$ 1000 mg/L cho vào bình định mức dung tích 1000 mL, rồi thêm nước cất đến khi bình đủ 1000 mL.

Cho 200 mL dung dịch nước thải nhân tạo vào cốc thủy tinh dung tích 250 mL, thêm 0,5 gam hạt gel chitosan và khuấy đều trong 10 phút để bề mặt chất hấp phụ thấm ướt hoàn toàn và bắt đầu tính thời gian. Sau các thời điểm khảo sát lấy mẫu và lọc nhanh qua giấy lọc.

Hàm lượng Pb^{2+} còn lại trong dung dịch được xác định bằng phương pháp phổ hấp thụ nguyên tử F-AAS (theo TCVN 6193:1996). Giới hạn định lượng của phương pháp LOQ = 0,03 mg/L. Kết quả được đánh giá theo 3 mô hình đẳng nhiệt sau:

Mô hình đẳng nhiệt Langmuir

$$Q = Q_0 \cdot \frac{K \cdot C}{1 + K \cdot C}$$

Trong đó:

Q: dung lượng hấp phụ ứng với nồng độ C (mg/g); Q₀: dung lượng hấp phụ cực đại đơn lớp trên một khối lượng chất bị hấp phụ (mg/g); C: nồng độ chất bị hấp phụ còn lại trong dung dịch (mg/l); K: hằng số cân bằng hấp phụ Langmuir (phụ thuộc vào bản chất hệ hấp phụ và nhiệt độ).

Mô hình đẳng nhiệt Freundlich

$$Q = k \times C^{\left(\frac{1}{n}\right)}$$

Trong đó: k và n là hằng số Freundlich

Mô hình đẳng nhiệt Síp

$$Q = Q_{\max} \times \frac{K \times C^n}{1 + K \times C^n}$$

Trong đó: Q_{max} là dung lượng hấp phụ cực đại; C là nồng độ của dung dịch sau khi cân bằng; K là hằng số cân bằng; n là tham số biểu thị tính không đồng nhất bề mặt.

- Số liệu thực nghiệm được xử lý bằng phần mềm excel và phần mềm Origin 8.5.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

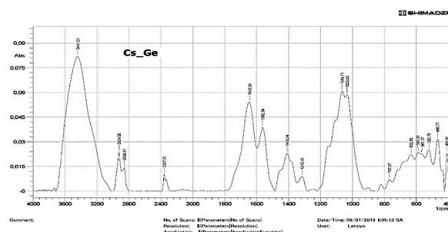
3.1. Điều chế chitosan và hạt gel chitosan

Chitosan được điều chế từ vỏ ghẹ với hiệu suất chuyển hóa từ chitin là 50,1%. Sản phẩm chitosan thu được có màu trắng ngà, độ nhớt tuyệt đối là 380 cp với độ deacetyl hóa là 80,3%. Kết quả này cho thấy, chitosan điều chế được có độ deacetyl hóa thấp hơn không đáng kể so với kết quả thu được của H.El. Knidri và cộng sự [1].

3.1.1. Phổ hồng ngoại của hạt gel chitosan

Từ phổ FTIR của hạt gel chitosan (Hình 3.1) cho thấy có các đỉnh hấp thụ quan trọng nhất đặc trưng cho chitosan: 3200-3600, 2919, 1643 (cm⁻¹). Trong đó, đỉnh hấp thụ ở 2919 cm⁻¹ đặc trưng cho dao động biến dạng của các liên kết C-H, đỉnh hấp thụ ở 1643 cm⁻¹ đặc trưng cho nhóm CONH còn lại trong phân tử chitosan, dải hấp thụ 3200-3600 cm⁻¹ đặc trưng cho dao động hoá trị của các nhóm -OH và -NH₂. Điều đó cho thấy trong phân tử chitosan đang còn các nhóm OH chưa phản ứng. Tuy nhiên ở đây, ta dễ dàng nhận thấy rằng, đỉnh hấp thụ đặc trưng cho dao động hoá trị của liên kết O-H có cường độ hấp thụ thấp hơn và vùng hấp thụ

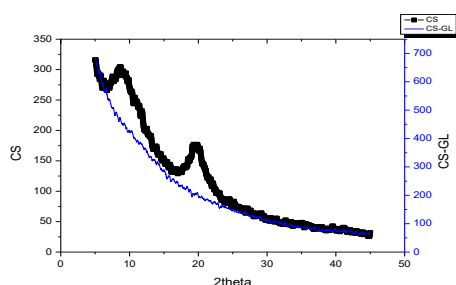
được mở rộng so với chitosan (3000-3600 cm⁻¹) do sự có mặt của nhóm COOH trong sản phẩm. Các kết quả này tương tự như trong các công trình đã công bố về phổ FTIR của chitosan [1-3].



Hình 1. Phổ hồng ngoại của hạt gel chitosan

3.1.2. Phổ XRD của chitosan và hạt gel chitosan

Hình 3.2 cho thấy, chitosan có 2 pic đặc trưng tại 2θ = 9,7° và 2θ = 20,1°, phù hợp với giản đồ nhiễu xạ của chitosan đã được công bố [2,3], thể hiện dạng vô định hình và có mức độ tinh thể thấp của chitosan từ vỏ ghẹ. Tuy nhiên, không có phản xạ nào được tìm thấy trong giản đồ nhiễu xạ của hạt gel chitosan. Điều này cho thấy cấu trúc tinh thể của chitosan đã bị phá hủy khi tạo liên kết ngang với glutaraldehyde.

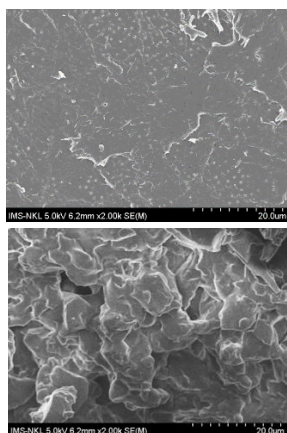


Hình 2. Giản đồ XRD của chitosan (CS) và hạt gel chitosan (CS-GEL)

3.1.3. Hình thái học của chitosan và hạt gel chitosan

Ảnh SEM của chitosan và hạt gel chitosan với độ phóng đại 2000 lần cho thấy, bề mặt của chitosan (hình 3.3a) khá phẳng và mịn, trong khi bề mặt của hạt gel chitosan (hình 3.3b) xốp hơn. Bề mặt của hạt gel chitosan được tạo từ các hạt có kích thước không đồng đều và có hợp chất phù gắn kết các hạt lại với nhau. Kích

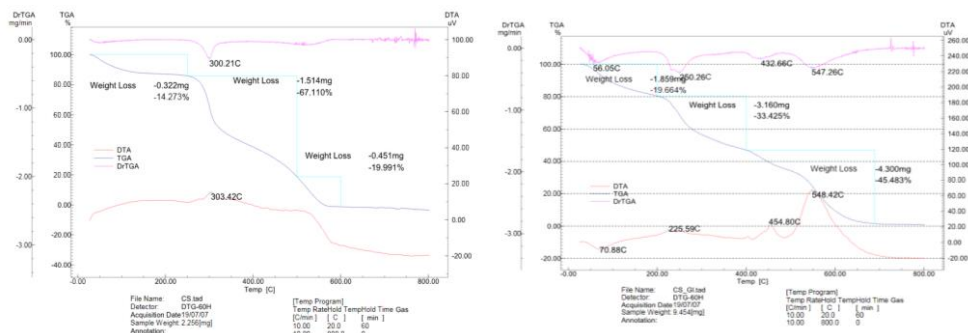
thước hạt nằm trong khoảng từ 5µm đến 20 µm.



Hình 3. Ảnh SEM của chitosan (a) và hạt gel chitosan (b) với độ phóng đại 2000 lần

3.1.4. Khảo sát độ bền nhiệt

Từ giản đồ TGA của chitosan (hình 3.4a) và hạt gel chitosan (hình 3.4b), ta thấy trong vùng nhiệt độ khảo sát đều xuất hiện 3 quá trình giảm khối lượng kế tiếp nhau. Đối với chitosan, tỷ lệ hao hụt khối lượng tương ứng là 14,27%; 67,11% và 19,99%, còn ở hạt gel chitosan tỷ lệ hao hụt khối lượng tương ứng là 19,66%; 33,43% và 45,48%.



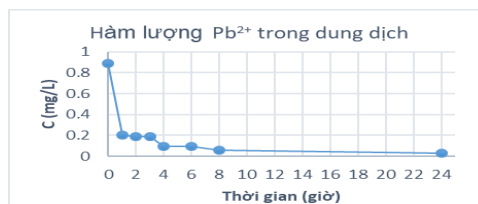
Hình 4. Giản đồ TGA của chitosan (a) và hạt gel chitosan (b)

Như vậy, sự giảm khối lượng của chitosan ở giai đoạn 2 với nhiệt độ khoảng 250°C đến 500°C, trong khi đó sự giảm khối lượng mạnh của hạt gel chitosan ở giai đoạn 3 với nhiệt độ khoảng 400°C đến 700°C. Điều đó cho thấy hạt gel chitosan có độ bền nhiệt cao hơn chitosan.

3.2. Khả năng hấp phụ ion Pb^{2+}

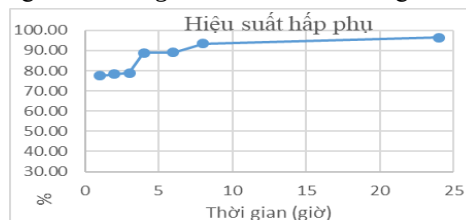
3.2.1. Thời gian đạt cân bằng và hiệu suất hấp phụ

Sự thay đổi hàm lượng Pb^{2+} trong dung dịch theo thời gian được thể hiện trong hình 3.5. Sau 1 giờ xử lý hàm lượng Pb^{2+} trong dung dịch giảm từ 0,887 mg/L xuống còn 0,200 mg/L (giảm 77,45%), sau đó hàm lượng Pb^{2+} trong dung dịch giảm chậm. Sau 24 giờ, hàm lượng Pb^{2+} trong dung dịch chỉ còn 0,032 mg/L (giảm 96,39%). Sau 4 giờ, nồng độ Pb^{2+} trong dung dịch giảm nhanh hơn so với từ 1 giờ đến 3 giờ, điều này có thể do bề mặt vật liệu hấp phụ không đồng nhất, sau 4 giờ có sự phân bố lại nồng độ Pb^{2+} trên bề mặt vật liệu dẫn đến tăng khả năng hấp phụ.



Hình 5. Ảnh hưởng của thời gian đến hàm lượng Pb^{2+} trong dung dịch

Hiệu suất hấp phụ của hạt gel chitosan được biểu diễn ở hình 3.6. Kết quả cho thấy khi thời gian xử lý tăng lên, hiệu suất hấp phụ ion Pb^{2+} tăng từ 77,43% đến 96,39%. Hiệu suất hấp phụ tăng nhanh ở 1 giờ đầu tiên sau đó tăng chậm.



Hình 6. Ảnh hưởng thời gian đến hiệu suất hấp phụ

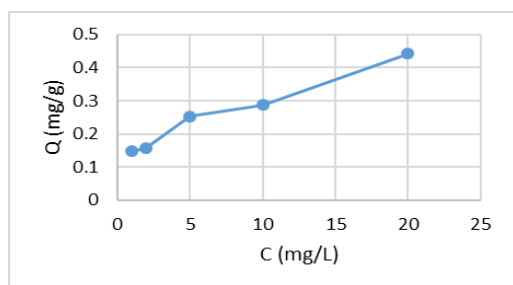
3.2.2. Mô hình và phương trình hấp phụ cân bằng

Kết quả phân tích mẫu nước sau khi xử lý được trình bày ở bảng 3.1.

Bảng 1. Ảnh hưởng của nồng độ dung dịch Pb^{2+}

C_0 (mg/L)	C_{cb} (mg/L)	Q (mg/g)
0,887	0,192	0,148
1,800	0,115	0,158
4,690	2,015	0,253
8,660	5,500	0,287
17,700	13,050	0,442

Từ hấp phụ đẳng nhiệt của hạt gel chitosan cho thấy với hàm lượng dung dịch Pb^{2+} dưới 20 mg/L lượng chất hấp phụ trong pha hấp phụ ở trạng thái cân bằng của hạt gel chitosan tăng dần.



Hình 7. Đường hấp phụ đẳng nhiệt

Kết quả tính toán các tham số nhiệt động học của các mô hình đẳng nhiệt khảo sát được trình bày trong bảng 3.

Bảng 2. Bảng tham số nhiệt động học

Mô hình đẳng nhiệt									
Langmuir			Sip				Freundlich		
Q_0	K	R^2	Q_{max}	K	N	R^2	K	N	R^2
0,48	0,25	0,8176	955	0,00013	0,403	0,9257	0,127	2,48	0,9505

Từ kết quả bảng 3.3 nghiên cứu mô hình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir, Sip và Freundlich ta có thể nhận thấy, các số liệu thực nghiệm phù hợp với mô hình đẳng nhiệt Freundlich với giá trị hằng số tương quan theo mô hình Freundlich ($R^2 = 0,9505$) lớn hơn so với mô hình Langmuir ($R^2 = 0,8176$), và mô hình Sip ($R^2 = 0,9257$). Hệ số tương quan hồi quy tuyến tính R^2 đạt giá trị khá cao cũng khẳng định rằng quá trình hấp phụ tuân theo mô hình đẳng nhiệt Freundlich. Giá trị hệ số n trong mô hình đẳng nhiệt Freundlich $1 < n < 10$ đều nằm trong

khoảng thuận lợi cho mô hình đẳng nhiệt Freundlich. Tuy nhiên, thông số K đặc trưng cho khả năng hấp phụ của hệ lại có giá trị nhỏ ($K=0,127$ mg/g), điều này đồng nghĩa với việc hệ có khả năng hấp phụ kém nên không phù hợp khi sử dụng mô hình đẳng nhiệt Freundlich để đánh giá quá trình hấp phụ này. Điều này chứng tỏ, bề mặt hấp phụ của hạt gel chitosan không đồng nhất.

4. KẾT LUẬN

Chitosan đã được điều chế từ vỏ ghẹ với hiệu suất chuyển hóa từ chitin là 50,1%. Sản phẩm chitosan thu được có màu trắng ngà, độ nhớt tuyệt đối là 680 cp với độ deacetyl hóa là 80,3%. Bằng phương pháp khuấy cơ học và tạo liên kết ngang với glutaraldehyde đã điều chế được hạt gel chitosan có kích thước khoảng 5µm đến 20 µm. Cấu trúc hóa học, cấu trúc tinh thể, hình thái học và độ bền nhiệt của chitosan và hạt gel chitosan đã được khảo sát. Khả năng hấp phụ ion kim loại Pb^{2+} đã được khảo sát với ba mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir, Sip và Freundlich. Kết quả cho thấy hạt gel chitosan hấp phụ ion Pb^{2+} phù hợp với mô hình đẳng nhiệt Freundlich.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1].Knidri H.El, Khalfaouy R.El, Laajeb A., Addaou A., Lahsini A., Eco-friendly extraction and characterization of chitin and chitosan from the shrimp shell waste via microwave irradiation, *Process Safety and Environmental Protection* 104, 395-405 (2016).
- [2].Ming-Tsung Yen, Joan-Hwa Yang, Jeng-Leun Mau, Physicochemical characterization of chitin and chitosan from crab shells, *Carbohydrate Polymers* 75, 15-21 (2009).
- [3].Chu Yong Soona, Yee Bond Teea, Choon Hui Tana, Abdul Talib Rosnita, Abdan Khalina, Extraction and physicochemical characterization of chitin and chitosan from Zophobas morio larvae in varying sodium hydroxide concentration, *International Journal of Biological Macromolecules* 108, 135-142, (2018).
- [4].Divya Koilparambil, Jisha Shanavas, Chitosan nanoparticles preparation and

applications, *Environmental Chemistry Letters* 16(1), 101-112, (2018).

[5].Islam S., Rahman Bhuiyan M. A., Islam M. N., Chitin and chitosan: Structure, properties and applications in biomedical engineering, *Journal of Polymers and the Environment* 25(3), 854-866 (2017).

[6].Emilia Szymańska, Katarzyna Winnicka, Stability of chitosan—A challenge for pharmaceutical and biomedical applications, *Marine drugs* 13(4), 1819-1846 (2015).

[7].Hong-liang Zhang, Si-hui Wu, Yi Tao, 1 Lin-quan Zang, Zheng-quan Su, Preparation and characterization of water-soluble chitosan nanoparticles as protein delivery system, *Journal of Nanomaterials* 2010, 1-5 (2010).

[8].Xuqian Lang, Ting Wang, Mengjie Sun, Xiguang Chen, Ya Liu, Advances and applications of chitosan-based nanomaterials as oral delivery carriers: A review, *International Journal of Biological Macromolecules* 154, 433-445 (2020).

[9].Andreia Almeida, Marco Araújo, Ramon Novoa-Carballal, Fernanda Andradea, Hugo Gonçalves, Rui L. Reis, Marlene Lúciog, Simó Schwartz Jre, Bruno Sarmentoa, Novel amphiphilic chitosan micelles as carriers for hydrophobic anticancer drugs, *Materials Science & Engineering C* 112, 110920 (2020).

[10].Thach Thi Loc, Thai Hoang, Nguyen Thuy Chinh, Le Duc Giang, Study on the effect of some compatible substances on the ability to release

lovastatin from alginate/chitosan/lovastatin conjugate composite films, *Vietnam Journal of Chemistry* 56 (3), 389-395 (2018).

[11].S.M.Anush, B.Vishalakshi, Modified chitosan gel incorporated with magnetic nanoparticle for removal of Cu(II) and Cr(VI) from aqueous solution, *International Journal of Biological Macromolecules* 133, 1051-1062 (2019).

[12]. W.S.W. Ngah, L.C. Teong, M.A.K.M. Hanafiah, Adsorption of dyes and heavy metal ion by chitosan composites: A review, *Carbohydrate Polymer* 83, 1446-1456 (2011).

[13]. Fan Zhao, Binyu Yu, Zhengrong Yue, Ting Wang, Xian Wen, Zongbin Liu, Changsheng Zhao, Preparation of porous chitosan gel beads for copper(II) ion adsorption, *Journal of Hazardous Materials* 147, 67–73 (2007).

[14]. Lê Thanh Phước, Bùi Vũ Thanh Phương, Nghiên cứu chế tạo hạt gel chitosan có kích thước nhỏ, *Tạp chí khoa học Trường Đại học Cần Thơ*, 23B, 60-68 (2012).

[15].Alasdair Baxter, Michael Dillon, K. D. Anthony Taylor, Improved method for IR determination of the degree of N-acetylation of chitosan, *International Journal of Biological Macromolecules*, 14(3), 166–169 (1992)