

CHẾ TẠO VẬT LIỆU HYDROGEL TỔ HỢP CỦA NANOCCELLULOSE VÀ ALGINATE HƯỚNG ĐẾN ỨNG DỤNG TRONG XỬ LÝ NƯỚC THẢI DỆT NHUỘM

Vũ Năng An^{1*}, Võ Thị Hồng Hoa² và Lê Văn Hiếu¹

¹Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Thành phố Hồ Chí Minh

²Sinh viên, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Thành phố Hồ Chí Minh

*Tác giả liên hệ: vnan@hcmus.edu.vn

Lịch sử bài báo

Ngày nhận: 21/10/2019; Ngày nhận chỉnh sửa: 22/12/2019; Ngày duyệt đăng: 07/02/2020

Tóm tắt

Trong báo cáo này, chúng tôi tổng hợp vật liệu hydrogel hấp phụ có khả năng tái tạo trên cơ sở nanocellulose và alginate. Nanocellulose tổng hợp từ cellulose, được cô lập từ bã mía, bằng phương pháp thủy phân axit. Phân tích kết quả TEM cho thấy nanocellulose tổng hợp có dạng sợi với tỷ lệ L/D cao. Vật liệu hydrogel giữa nanocellulose và alginate được tổng hợp bằng quá trình gel hóa ion với sự hiện diện của ion Ca^{2+} . Hydrogel (nanocellulose và alginate) thu được có dạng hình cầu, được khảo sát khả năng hấp phụ methylene blue khi thay đổi các điều kiện như: nồng độ chất nhuộm, thời gian hấp phụ và lượng chất hấp phụ. Hydrogel cho thấy khả năng hấp phụ methylene blue tốt hơn so với alginate thuần.

Từ khóa: Alginate, bã mía, hấp phụ, nano tinh thể cellulose, xử lý nước.

PRODUCING ADSORBENTS OF CELLULOSE NANOCRYSTALS – ALGINATE HYDROGEL BEADS FOR EFFICIENT REMOVAL OF DYE IN WATER

Vu Nang An^{1*}, Vo Thi Hong Hoa², and Le Van Hieu¹

¹Viet Nam National University, Ho Chi Minh City University of Science

²Student, Viet Nam National University, Ho Chi Minh City University of Science

*Corresponding author: vnan@hcmus.edu.vn

Article history

Received: 21/10/2019; Received in revised form: 22/12/2019; Accepted: 07/02/2020

Abstract

In this study, recyclable adsorbents made of nanocellulose and alginate were developed. Nanocellulose was obtained by acid hydrolysis of cellulose, isolated from sugarcane bagasse (SCB). TEM analysis showed that the obtained nanocellulose was rod-like in structure with high aspect ratio. Nanocellulose - alginate hydrogel beads were prepared by an ionotropic gelation method using Ca^{2+} ions. The adsorption behavior of methylene blue by spherical (nanocellulose - alginate) hydrogel beads was studied by varying the initial dye concentrations, contact time, and adsorbent dosage. These hydrogel beads displayed an improved adsorption capacity compared to the pure alginate hydrogel.

Keywords: Sugarcane bagasse, adsorption, alginate, cellulose nanocrystals, wastewater treatment.

1. Mở đầu

Ngày nay, sự gia tăng dân số cùng các hoạt động của con người đòi hỏi nhu cầu về nước ngày càng tăng, song song đó là quá trình tạo ra những nguồn nước thải, đặc biệt là nước thải thuốc nhuộm (Batmaz và *cs.*, 2014). Lượng phẩm nhuộm thải ra, trong đó phổ biến là hợp chất hữu cơ gốc cation methylene blue (MB), nếu không được xử lý sẽ gây ô nhiễm môi trường và ảnh hưởng đến sức khỏe con người. Khi tiếp xúc, phơi nhiễm với MB sẽ gây ra các triệu chứng như: bỏng mắt, ảnh hưởng đến hệ hô hấp, gây rối loạn hệ thần kinh... Do đó, loại bỏ MB ra khỏi nguồn nước sinh hoạt là một vấn đề quan trọng và cấp thiết. Trong số các phương pháp loại bỏ MB, phương pháp hấp phụ cho thấy có khá nhiều ưu điểm như: dễ chế tạo, quá trình đơn giản và giá thành rẻ (Fan và *cs.*, 2013). Cacbon hoạt tính từ lâu đã được sử dụng rộng rãi làm vật liệu hấp phụ (VLHP) trong quá trình xử lý nước thải. Tuy nhiên, do giá thành, năng lượng tiêu tốn trong quá trình sản xuất cao cùng việc tái sử dụng khó khăn nên hiện nay xu hướng tìm kiếm một loại VLHP mới có giá thành cạnh tranh từ những nguồn nguyên liệu tái tạo đang được tập trung nghiên cứu (Fan và *cs.*, 2013; Liu và *cs.*, 2016).

Nano tinh thể cellulose, hay còn được gọi là nanocellulose (CNC), là loại vật liệu nano có dạng sợi với đường kính trung bình từ 5 đến 20 nm và chiều dài lên đến vài trăm nanomet. CNC có thể được sản xuất ở quy mô công nghiệp bằng phương pháp thủy phân cellulose, được cô lập từ các nguồn thực vật. Nhờ diện tích bề mặt lớn, độ bền cơ học cao, khả năng phân hủy sinh học cùng với số lượng lớn các nhóm chức hydroxyl bề mặt (Mohammed và *cs.*, 2015), những loại VLHP dựa trên CNC đã được sử dụng để loại bỏ khá nhiều các chất ô nhiễm trong nước thải. Tuy nhiên, quá trình cô lập các loại vật liệu trên sau khi hấp phụ, thường yêu cầu kỹ thuật đồng tụ và ly tâm ở tốc độ cao, gây khó khăn cho việc áp dụng loại vật liệu trên ở quy mô lớn (Mahfoudhi và Boufi, 2017; Sharma và *cs.*, 2011).

Hydrogel là những polymer khâu mạng

có khả năng trương và hấp thu một lượng lớn nước trong cấu trúc mà không bị hòa tan. Ngoài ra hydrogel còn có thể dễ dàng tái chế và tái sử dụng nên vật liệu này thu hút được sự quan tâm trong lĩnh vực xử lý nước thải. Tùy thuộc vào hình dạng và đặc tính hóa lý, hydrogel được chia làm 3 dạng chính là dạng hạt, dạng màng và dạng nanocomposite. Việc chế tạo hydrogel trên cơ sở cellulose hiện nay chủ yếu là sử dụng các dẫn xuất có khả năng tan được của cellulose, cụ thể là carboxymethyl cellulose, bằng phương pháp hóa học thông qua phản ứng khâu mạng. Tác nhân khâu mạng chủ yếu hiện nay là polycarboxylic axit, epichlorohydrin (ECH) và N,N'-methylene-bisacrylamide (Fekete và *cs.*, 2017). Kết quả cho thấy các loại vật liệu này có khả năng hấp phụ tốt đối với các loại ion nặng trong nước như Pb^{2+} , Ni^{2+} và Cu^{2+} . Nguyên nhân là các hydrogel trên có khả năng tạo liên kết phối trí với các ion thông qua nguyên tử oxy của các nhóm carboxyl. Gần đây, chitosan (CS), một loại polymer sinh học, đang thu hút được sự quan tâm trong khá nhiều lĩnh vực, đặc biệt là công nghệ sinh học môi trường nhờ khả năng hấp phụ cao cùng giá thành rẻ (Jin và Bai, 2002; Yoshida và Takemori, 1997). Ngoài ra, CS còn có thể được chế tạo trên quy mô công nghiệp bằng một phương pháp đơn giản từ nguyên liệu chitin. Hạt hydrogel CS có khả năng loại bỏ các kim loại nặng trong nguồn nước thải công nghiệp hiệu quả (Sudipta Chatterjee và *cs.*, 2005; Sandipan Chatterjee và *cs.*, 2007; Ngah và *cs.*, 2002). CS cũng cho thấy tiềm năng khi sử dụng để chế tạo hydrogel khi kết hợp với các vật liệu khác. Hiệu quả hấp phụ kim loại nặng của hạt hydrogel CM (cellulose carboxymethylat)/CS được chế tạo bằng phương pháp khâu mạng bức xạ cho thấy cải thiện hơn rất nhiều khi sử dụng các tác nhân khâu mạng khác (Zhao và Mitomo, 2008).

Alginate (ALG) là một loại polysaccharide phổ biến để tổng hợp hydrogel. ALG có nguồn gốc từ tảo biển với cấu trúc là một anion polysaccharide do sự kết hợp của các mắt xích β -D-mannuronate (M) và α -L-guluronate (G).

Khi có mặt các cation hóa trị II, chẳng hạn như Ca^{2+} , thì các cation này sẽ đóng vai trò là tác nhân khâu mạng liên phân tử giữa các mắt xích G của các mạch polymer kề cận. ALG không những có khả năng tương thích và phân hủy sinh học mà còn không độc hại cùng giá thành rẻ (Mohammed và cs., 2015). ALG được sử dụng làm chất hấp phụ phẩm nhuộm và ion kim loại nặng nhờ các nhóm chức carboxylate trên sườn của polymer (Mohammed và cs., 2015; Rocher và cs., 2010). Hiện nay, những nghiên cứu kết hợp giữa CNC và hydrogel ứng dụng trong hấp phụ để loại bỏ các phẩm nhuộm hữu cơ trong nước còn khá ít. Mục đích của nghiên cứu này là đưa CNC vào trong nền ALG nhằm tạo vật liệu tổ hợp hydrogel của ALG và CNC với mục đích giúp cho việc tách các hydrogel được dễ dàng sau quá trình hấp phụ, xử lý nước thải. Việc đưa CNC vào ALG không những cải thiện khả năng hấp phụ, do tăng diện tích bề mặt của vật liệu, cải thiện tính năng cơ lý do CNC đóng vai trò là pha gia cường tạo tương tác liên diện tốt với pha nền thông qua các liên kết khâu mạng mà còn thuận lợi cho việc tái sử dụng. VLHP mới hứa hẹn sẽ thay thế cho cacbon hoạt tính, loại VLHP phổ biến hiện đang được sử dụng không những có giá thành cao mà còn thải ra các loại khí nhà kính trong quá trình xử lý nước thải.

2. Vật liệu và phương pháp

2.1. Vật liệu

Bã mía có nguồn gốc từ loại mía đường, thu hoạch sau 6 tháng sinh trưởng và đã được ép hết nước, được thu gom từ khu vực làng Đại học Quốc Gia - Linh Trung - Thủ Đức. Bã mía thô ban đầu có màu trắng ngà vàng, được cắt bỏ phần cứng giữa các mắt mía và phơi khô. Sau đó bã mía được nghiền thành bột mịn để sử dụng cho các bước xử lý tiếp theo. NaOH (Trung Quốc), NaClO (Trung Quốc), H_2SO_4 (Trung Quốc), CH_3COOH (Trung Quốc), NaHCO_3 (Trung Quốc) và ALG (dạng bột màu trắng, Trung Quốc). Tất cả các hóa chất đều là dạng thương mại và được sử dụng trực tiếp. Nước

khử ion được sử dụng cho tất cả các thí nghiệm hấp phụ.

2.2. Phương pháp nghiên cứu

Các mẫu dạng bột gồm bã mía thô cùng với bã mía qua các giai đoạn xử lý khác nhau được nghiền mịn và sấy 24 giờ ở 80°C . Cấu trúc hóa học được phân tích bằng quang phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FTIR). Mẫu phân tích được ép viên với KBr, sau đó quét từ số sóng 4000 đến 400 cm^{-1} ở độ phân giải 4 cm^{-1} trên máy quang phổ EQUINOX 55 (Bruker, Đức).

Giản đồ XRD được phân tích trên máy nhiễu xạ D2 PHASER – Bruker (Đức). Mẫu sấy khô và được quét góc 2θ từ 10° đến 80° với bước chuyển $0,02^\circ/\text{phút}$. Độ kết tinh của mẫu được tính theo công thức (Liu và cs., 2016).

$$CrI(\%) = 1 - \frac{I_{am}}{I_{002}} \cdot 100. \quad (1)$$

Trong đó, I_{002} là cường độ của mũi cao nhất tại $2\theta = 22,5^\circ$, I_{am} là cường độ của mũi nhiều xạ thấp nhất tại $2\theta = 18^\circ$. Kích thước tinh thể được tính dựa trên công thức của Debye-Scherrer (Wulandari và cs., 2016).

$$D(\text{nm}) = \frac{K \cdot \lambda}{\beta_{1/2} \cos \theta}. \quad (2)$$

Với $K = 0,91$ là hằng số Scherrer, bước sóng $\lambda = 0,154\text{ nm}$, $\beta_{1/2}$ là một nửa bề rộng của mũi (200) tính theo radian và θ là góc nhiễu xạ tại mũi đó.

Hình thái học của mẫu được xác định qua kính hiển vi điện tử truyền qua (JEOL JEM-1400) ở thế gia tốc 100 kV . Mẫu nano tinh thể cellulose được phân tán trong nước ($0,01\text{ mg/mL}$) bằng siêu âm khoảng 30 phút, sau đó một giọt của hệ huyền phù này được đưa lên lưới đồng và phủ lên một lớp cacbon mỏng, tiếp đến mẫu được sấy khô trước khi phân tích.

Độ bền nhiệt của các mẫu được xác định thông qua phương pháp phân tích nhiệt – khối

lượng (TGA). Giản đồ TGA được phân tích trên máy TGA Q500 (Mỹ), mẫu được gia nhiệt từ 30°C đến 700°C trong môi trường khí nitơ với tốc độ gia nhiệt là 10°C/phút.

Quá trình khảo sát hấp phụ của vật liệu được thực hiện trên dung dịch MB. Nồng độ MB trước và sau hấp phụ được xác định bằng độ hấp thụ quang của mẫu qua phổ UV-Vis.

2.3. Tổng hợp CNC từ bã mía

Quá trình tổng hợp CNC được tiến hành tuần tự qua 4 bước: xử lý sơ bộ, xử lý bằng dung dịch NaOH, tẩy trắng sợi bằng hỗn hợp dung dịch NaClO/CH₃COOH/H₂O và thủy phân bằng axit H₂SO₄. Đầu tiên, bột bã mía được rửa nước sôi ở khoảng 100°C trong 1 giờ để loại bỏ các tạp chất hữu cơ tan trong nước bám trên bề mặt sợi. Sau đó, sợi được lọc và phơi khô tự nhiên. Tiếp đến, sợi được khuấy hoàn lưu trong dung dịch NaOH 10%, ở 100°C trong 1,5 giờ, với tỷ lệ sợi và dung dịch NaOH là 1:15 (khối lượng/thể tích). Sau phản ứng, sợi được lọc, rửa lại nhiều lần bằng nước cất cho đến pH = 7 và sấy khô ở 80°C trong 12 giờ.

Sợi sau khi xử lý NaOH, sẽ được tẩy trắng bằng dung dịch NaClO 8% (tỷ lệ sợi và NaClO là 1: 0,75) và dung dịch axit acetic với tỷ lệ nước và axit acetic là 1:50. Quá trình tẩy trắng diễn ra trong 2 giờ và lặp lại 2 lần cho đến khi sợi có màu trắng. Sau mỗi quá trình, lọc và rửa sản phẩm nhiều lần bằng nước cất cho đến khi pH trung hòa, sấy khô, cân lại khối lượng. Việc tẩy trắng ngoài mục đích làm trắng sợi, còn phá vỡ các hợp chất phenolic hoặc các phân tử có nhóm chromophoric hiện diện trong lignin và để loại bỏ các sản phẩm phụ. Sợi thu được sau quá trình tẩy trắng có màu trắng sáng và được ký hiệu là CMC. CMC sau đó được thủy phân bằng dung dịch axit H₂SO₄ 64% ở 45°C, với tỉ lệ sợi : axit là 1: 15 (khối lượng/ thể tích). Sau 45 phút huyền phù được ly tâm ở tốc độ 4000 vòng/ phút trong 10 phút nhiều lần bằng nước cho đến khi pH = 7. Tiếp đến mẫu rắn được cô lập và sấy khô, thu được sản phẩm dạng bột trắng mịn. Sản phẩm bột mịn này được ký hiệu là CNC.

2.4. Quy trình tạo hạt composite từ microcellulose và CNC kết hợp ALG

Bột ALG được cho vào nước, khuấy đều ở 40-50°C trong 6 giờ để tạo thành dung dịch ALG 1%. Đồng thời, CMC và CNC được phân tán vào nước để tạo thành huyền phù CMC và CNC 1%, sau đó cho vào hệ khuấy cùng ALG. Các hỗn hợp sau đó được siêu âm trong bể siêu âm 20 phút để các thành phần phân tán tốt và phá vỡ các bọt khí tạo thành. Sau đó dung dịch CMC-ALG và CNC-ALG được nhỏ giọt từ từ vào dung dịch CaCl₂ 2%. Dung dịch được để yên 15 phút, tiếp đến dùng rây lọc lấy hạt và rửa lại nhiều lần bằng nước cất để loại sạch muối CaCl₂. Hạt sau đó được sấy đông khô trong 12 giờ để thu được hạt khô.

2.5. Khảo sát quá trình hấp phụ của các hạt vật liệu

Khảo sát khả năng hấp phụ: Pha dung dịch MB với nồng độ là X. Lấy V thể tích dung dịch X cho vào bercher cùng một lượng m chất hấp phụ (CMC-ALG, CNC-ALG và ALG). Hỗn hợp được khuấy trong khoảng thời gian t phút. Hỗn hợp sau khi khuấy tại các khoảng thời gian khác nhau sẽ được lọc và đo độ hấp thụ quang tại bước sóng 664 nm để xác định nồng độ MB sau xử lý.

Từ phương trình đường chuẩn của MB (có dạng $y = ax + b$) và độ hấp thụ của mẫu cần phân tích ở mỗi thời điểm ta tính được nồng độ MB ở từng thời điểm theo công thức:

$$Abs = (a \cdot [C]_{MB} + b)$$

Suy ra

$$[C]_{MB} = \frac{Abs-b}{a} \text{ (ppm)}. \quad (3)$$

Tiếp đến, hiệu suất xử lý MB và dung lượng hấp phụ của vật liệu được tính theo công thức sau:

$$H = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \cdot 100\%. \quad (4)$$

$$q_e = \frac{C_0 - C_e}{m} \cdot V. \quad (5)$$

Trong đó: H là hiệu suất hấp phụ MB (%), C_0 là nồng độ MB ban đầu (ppm), C_t là nồng độ MB ở thời điểm t (ppm). Trong công thức xác định dung lượng hấp phụ thì q_e là dung lượng hấp phụ của VLHP (mg/g), V là thể tích dung dịch MB khảo sát (L), m là khối lượng của VLHP (g), C_0 , C_e là nồng độ dung dịch MB ban đầu và sau hấp phụ (mg/L).

Dung lượng hấp phụ cực đại được xác định theo phương trình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir tuyến tính:

$$\frac{C_{cb}}{q} = \frac{1}{q_{\max}} \cdot C_{cb} + \frac{1}{q_{\max} K} \quad (6)$$

Trong đó: K là hằng số Langmuir, $q_{\max}$ là dung lượng hấp phụ cực đại (mg/g) và C_{cb} là nồng độ MB tại thời điểm cân bằng hấp phụ (mg/L).

Xây dựng đồ thị sự thay đổi của C_{cb}/q theo C_{cb} sẽ xác định được các hằng số K , $q_{\max}$ trong phương trình. Đường đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir và đồ thị sự thay đổi của C_{cb}/q theo C_{cb} có dạng như Hình 1.

$$\tan \alpha = \frac{1}{q_{\max}} \Rightarrow q_{\max} = \frac{1}{\tan \alpha} \quad (7)$$

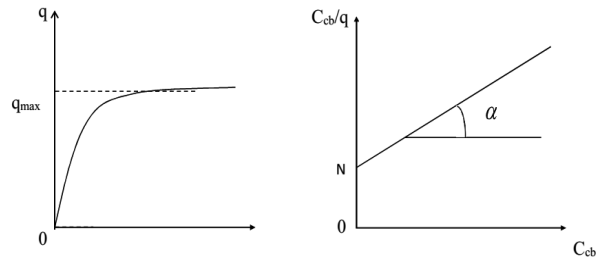
$$ON = \frac{1}{q_{\max} \cdot K} \quad (8)$$

Một trong các đặc tính đặc trưng của phương trình Langmuir được thể hiện qua hệ số phân ly R_L :

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \cdot C_m} \quad (9)$$

Với C_m là nồng độ MB cao nhất. Giá trị của R_L sẽ phân loại cho quá trình đẳng nhiệt là không thuận lợi ($R > 1$), tuyến tính ($R = 1$), thuận lợi

($0 < R < 1$) và không thuận nghịch ($R = 0$).



Hình 1. Đường hấp phụ Langmuir và đồ thị biểu diễn sự thay đổi C_{cb}/q theo C_{cb}

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Phân tích và đánh giá sản phẩm thu được

3.1.1. Kết quả phân tích phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FTIR)

Sự thay đổi thành phần trong cấu trúc của sợi sau các giai đoạn xử lý được phân tích dựa vào phổ FTIR được thể hiện trên Hình 2. Mũi 1739 cm^{-1} ở mẫu bã mía thô là dao động đặc trưng cho các nhóm ester hoặc acetyl của hemicellulose hoặc nhóm carboxyl của axit ferulic và axit p-coumeric trong thành phần lignin. Mũi này không xuất hiện ở phổ xử lý NaOH 10% chứng tỏ thành phần hemicellulose và lignin đã được loại bỏ. Tuy nhiên sau khi tẩy trắng và thủy phân, sợi vẫn có màu trắng nhưng lại có sự xuất hiện của mũi 1733 cm^{-1} và 1717 cm^{-1} . Nguyên nhân là trong quá trình tẩy trắng, hóa chất được sử dụng là NaClO và CH_3COOH , trong quá trình phản ứng một phần tạo ra axit hypochlorite có tính oxy hóa mạnh hơn NaClO, nhóm ClO- sẽ tương tác lên các dẫn xuất vòng thơm chứa trong các hợp chất của lignin và hemicellulose (Wulandari và cs., 2016). Điều này làm lignin và hemicellulose bị cắt đứt và loại bỏ ra khỏi sợi. Do đó, lớp màu sậm bên ngoài sẽ được loại bỏ nên sợi sau cùng có màu trắng tinh. Ngoài ra, thời gian oxy hóa kéo dài cùng với lượng NaClO chưa phản ứng hết sẽ làm cho các nhóm C6- hydroxyl biến đổi thành các nhóm C6- carboxyl. Do đó, mẫu sợi sau khi tẩy trắng có xuất hiện mũi của -C=O với tín hiệu nhỏ (Xing và cs., 2018).

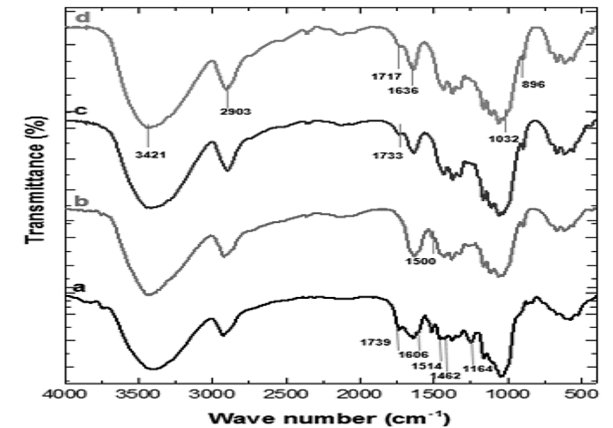
Trong thành phần cellulose có sự hiện diện của mũi hấp thu dạng bầu tại 3421 cm^{-1} , tương ứng với dao động của nhóm hydroxyl, đặc trưng cho tính ưa nước của sợi thực vật. Ngay sau đó là tín hiệu tại 2903 cm^{-1} là dao động kéo giãn C-H của các hợp chất béo bão hòa có trong hầu hết thành phần của cellulose, hemicellulose và lignin (Sandipan Chatterjee và cs., 2007). Dao động khung C-O-C của vòng pyranose cho tín hiệu tại 1032 cm^{-1} và so với các phổ của bã mía thô và bã mía xử lý NaOH mũi này có cường độ tăng dần chứng tỏ hàm lượng cellulose tăng lên. Mũi 896 cm^{-1} xuất hiện trong các phổ FTIR của sợi là đặc trưng của cấu trúc cellulose. Mũi này nhỏ và nhọn đặc trưng cho dao động biến dạng C1-H kết hợp với dao động uốn O-H của glycoside (Oun và Rhim, 2016).

Dựa vào kết quả phân tích FTIR trên, ta thấy rằng các mũi 1164 cm^{-1} , 1462 cm^{-1} , 1514 cm^{-1} , 1606 cm^{-1} , 1739 cm^{-1} của lignin đã không còn, cho thấy việc loại hemicellulose và lignin tương đối hiệu quả, mặc dù xuất hiện mũi 1717 cm^{-1}

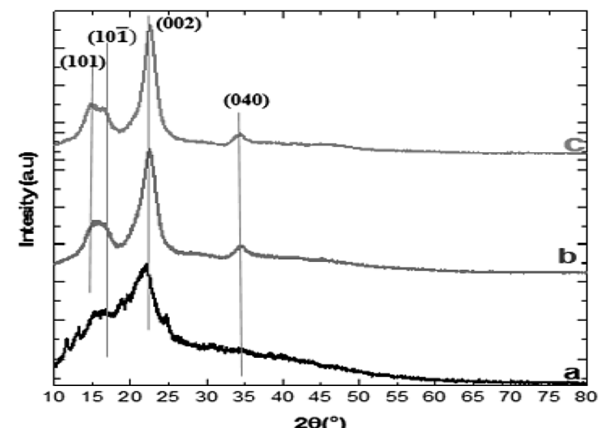
do sự biến đổi thành phần hóa học của cellulose (Nghah và cs., 2002). Đồng thời, các mũi 1059 cm^{-1} , 896 cm^{-1} trong phổ của sợi thủy phân là dao động kéo giãn C-O-C của vòng pyranose và liên kết β - glycoside có cường độ tăng lên, chứng tỏ mẫu sau thủy phân có chứa thành phần cellulose tinh khiết (Oun và Rhim, 2016).

3.1.2. Kết quả phân tích nhiễu xạ tia X (XRD)

Cấu trúc tinh thể và độ kết tinh của cellulose tách chiết từ bã mía được thể hiện qua kết quả của giản đồ nhiễu xạ tia X (Hình 3) ở các đỉnh 2θ lần lượt $14,8^\circ$, $16,5^\circ$, $22,5^\circ$ và $34,4^\circ$ ứng với các họ mặt mạng (101), $(10\bar{1})$, (002) và (040). Hai mũi nhiễu xạ tại $22,5^\circ$ và 14° cho thấy cellulose thu được có cấu trúc tinh thể dạng I (Xing và cs., 2018). Kết quả XRD cho thấy độ kết tinh của mẫu tăng dần sau quá trình xử lý. Độ kết tinh và kích thước tinh thể của các mẫu được tính theo công thức (1) và (2) với kết quả được thể hiện trong Bảng 1.



Hình 2. Phổ FTIR bã mía thô (a), sợi xử lý NaOH (b), sợi tẩy trắng (c) và sợi thủy phân (d)



Hình 3. Giản đồ XRD của bã mía thô (a), sợi đã tẩy trắng (b) và sợi sau khi thủy phân (c)

Bảng 1. Độ kết tinh từ phân tích XRD của mẫu sau các quá trình xử lý

Mẫu	Bã mía thô	Sợi tẩy trắng	Sợi thủy phân
Độ kết tinh (%)	53,8	76,5	81,2
Kích thước tinh thể (nm)	1,83	2,60	3,60

Kết quả Hình 3 và Bảng 1 cho thấy độ kết tinh của mẫu tăng dần sau quá trình xử lý. Độ kết tinh của bã mía thô ban đầu thấp (53,8%), do cấu

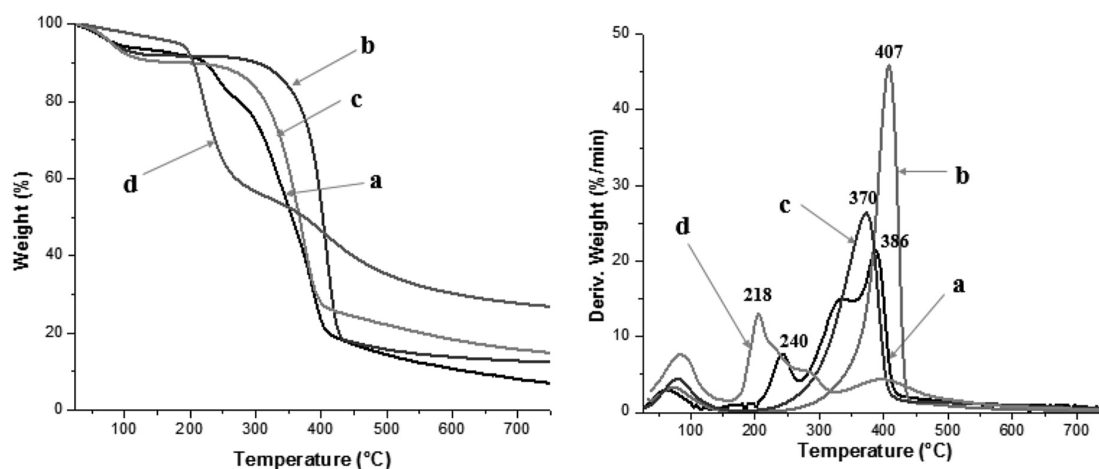
trúc của bã mía thô ngoài cellulose còn có các thành phần vô định hình là hemicellulose, lignin, pectin... Trải qua quá trình xử lý kiềm và tẩy

trắng, các thành phần này được hòa tan và loại bỏ, chỉ giữ lại cellulose nên độ kết tinh tăng lên 76,5%. Cellulose có khả năng kết tinh cao do sự hình thành của mạng lưới liên kết hydrogen liên phân tử và nội phân tử của các nhóm hydroxyl trên bề mặt. Cấu trúc của chuỗi cellulose bao gồm các vùng kết tinh (cấu trúc trật tự) xen kẽ với vùng vô định hình (cấu trúc lỏng lẻo). Những vùng vô định hình này dễ dàng bị axit tấn công trong quá trình thủy phân (Batmaz và cs., 2014). Trong giai đoạn này, ion H_3O^+ sẽ thâm nhập vào các vùng vô định hình, thúc đẩy sự thủy phân và cắt đứt các liên kết glycoside, từ đó loại bỏ vùng vô định hình, và giữ lại vùng kết tinh. Do đó, mẫu sau khi thủy phân độ kết tinh được cải thiện lên đến 81,2%.

3.1.3. Kết quả phân tích nhiệt - khối lượng (TGA)

Đường cong phân hủy nhiệt của bã mía thô, sợi xử lý NaOH, sợi tẩy trắng và sợi sau quá trình thủy phân được thể hiện trong Hình 4. Kết quả cho thấy vùng mất khối lượng ban đầu trong khoảng từ 40-200°C của mẫu sau thủy phân là

do sự bay hơi của nước [16]. Mẫu sau quá trình thủy phân có 2 giai đoạn mất khối lượng chính, trong khoảng từ 200-315°C và từ 350-600°C. Sự phân hủy nhiệt đầu tiên xảy ra ở khoảng 200°C (phân hủy cực đại tại 218°C) trong khi bã mía thô là khoảng 220°C, điều này cho thấy quá trình phân hủy nhiệt của mẫu sau thủy phân xảy ra sớm hơn so với mẫu bã mía thô. Nguyên nhân là do tính kém bền nhiệt của nhóm sulfate gắn trên bề mặt sợi qua quá trình thủy phân axit. Nhóm chức này thúc đẩy quá trình phân hủy nhiệt dẫn đến sự mất khối lượng và dần hình thành lớp than (Liu và cs., 2016). Điều này cũng được thể hiện trong giản đồ DTG với nhiệt độ tại điểm mất khối lượng cao nhất của mẫu thủy phân là 218°C thấp hơn so với bã mía thô là 242°C. Nguyên nhân là do mẫu sau quá trình thủy phân có nhiều nhóm hydroxyl trên bề mặt góp phần làm tăng sự hút ẩm trong không khí và kết hợp với sự giải ester hóa của nhóm sulfate khi ở nhiệt độ cao tạo thành axit sulfuric, dẫn đến quá trình khử nước trong mẫu và sự phân hủy nhiệt sớm hơn (Zhao và Mitomo, 2008).



Hình 4. Đường cong TGA và DTG của các mẫu qua các giai đoạn xử lý, bã mía thô (a), sợi xử lý NaOH (b), sợi tẩy trắng (c) và sợi thủy phân (d)

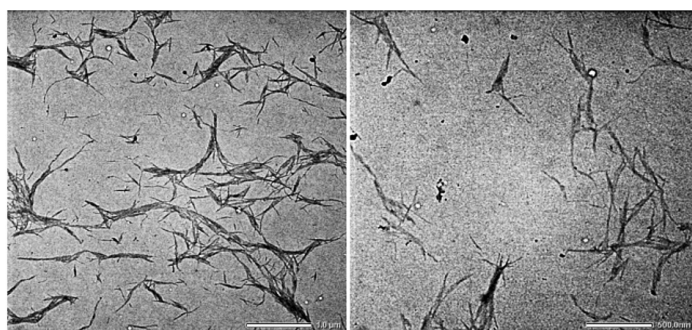
Bên cạnh đó, nhiệt độ bắt đầu phân hủy và nhiệt độ phân hủy cực đại của mẫu thủy phân cũng thấp hơn so với bã mía thô trong vùng phân hủy nhiệt của cellulose, và lượng than còn lại ở khoảng 700°C cũng lớn hơn rất nhiều. Điều này

là do nhóm sulfate gắn trên bề mặt sợi đóng vai trò như chất chống cháy, tuy làm cho quá trình phân hủy nhiệt xảy ra sớm hơn, nhưng đồng thời tạo ra một lớp than bền nhiệt bao bọc bên ngoài làm hạn chế quá trình cháy diễn ra tiếp theo

(Xing và cs., 2018). Do đó ở giai đoạn phân hủy từ 350-600°C là quá trình phân hủy của cellulose có tốc độ phân hủy chậm và độ mất khối lượng ít hơn là 29% so với 44%.

3.1.4. Kết quả phân tích ảnh kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM)

Từ ảnh hiển vi điện tử truyền qua mẫu huyền phù của sợi sau quá trình thủy phân ở Hình 5, cho thấy các sợi thu được có đường kính và chiều dài trung bình khoảng 15 và 300 nm. Một số sợi có xu hướng kết tụ lại với nhau, do các sợi có khả năng tạo liên kết hydrogen liên phân tử, thành các bó sợi lớn. Như vậy thông qua ảnh TEM và các kết quả phân tích ở trên cho thấy quy trình thực nghiệm đã tách chiết được cellulose từ bã mía và thủy phân cellulose bằng axit sulfuric đã tạo ra CNC.



Hình 5. Ảnh TEM mẫu huyền phù của sợi sau quá trình thủy phân

3.2. Khảo sát khả năng hấp phụ MB của các vật liệu

3.2.1. Ảnh hưởng của khối lượng VLHP

Các loại VLHP (có khối lượng thay đổi từ 0,2-0,5 g) được khuấy trong 50 mL dung dịch MB có nồng độ 9,028 ppm (tính từ đường chuẩn MB) với tốc độ 500 vòng/phút trong 120 phút ở nhiệt độ phòng. Hiệu suất hấp phụ (tính theo phương trình 4) của các VLHP đối với MB được thể hiện trong Hình 6. Hiệu suất hấp phụ tăng khi tăng khối lượng VLHP. Trong đó, hạt ALG có hiệu suất hấp phụ tăng từ 39-53%, hạt CMC-ALG tăng từ 58-68% và hạt CNC-ALG là cao nhất khi tăng từ 69-82% và có khả năng đạt cân bằng trong khoảng 0,45-0,5 g.

Theo nghiên cứu của Nishil Mohammed và cs. (2015) khả năng hấp phụ của CNC-ALG cao hơn CMC-ALG là do so với CMC thì CNC ở dạng sợi có kích thước nanomet nên sẽ có diện tích bề mặt lớn và nhiều vị trí hấp phụ hơn. Đối với ALG tinh khiết, hiệu suất hấp phụ thấp do độ xốp trên hạt thấp. Khi có sự hiện diện của CMC và CNC, cấu trúc hạt cầu của hydrogel tạo thành sẽ được trương lên, dẫn đến cấu trúc rỗng xốp của vật liệu tăng và hàm lượng MB được hấp phụ trên bề mặt nhiều hơn. Kết quả thu được là phù hợp với các công bố nghiên cứu về vật liệu hydrogel trên cơ sở CNC trong suốt gần một thập kỷ vừa qua (Fan và cs., 2013; Fekete và cs., 2017; Mohammed và cs., 2015).

3.2.2. Ảnh hưởng của nồng độ MB

0,45 g các VLHP được cho vào 50 mL dung dịch MB có nồng độ từ 3-9 ppm, các dung dịch được khuấy ở tốc độ 500 vòng/phút trong 120 phút ở nhiệt độ phòng. Hiệu suất hấp phụ của các VLHP đối với MB được thể hiện trong Bảng 2 và Hình 7. Kết quả cho thấy khi nồng độ MB ban đầu tăng lên thì hiệu suất hấp phụ của các loại VLHP giảm. Trong khoảng nồng độ khảo sát (2,813-8,525 ppm), hiệu suất hấp phụ của CNC-ALG giảm từ 81,6-64,2 %, CMC-ALG giảm từ 64,9-41,8 % và ALG giảm từ 41,1-30,8 %. Như vậy, hiệu suất hấp phụ MB của hạt CNC-ALG tốt hơn CMC-ALG và ALG.

Nghiên cứu cân bằng hấp phụ MB của các loại VLHP cho thấy sự hấp phụ tương đối ổn định theo mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir. Từ các giá trị C_{cb}/q vào C_{cb} của các loại VLHP, giá trị dung lượng hấp phụ cực đại q_{max} và hằng số Langmuir K của các loại vật liệu được xác định theo phương trình (6) và được thể hiện trên Bảng 3. Như vậy dung lượng hấp phụ cực đại của CNC-ALG cao hơn CMC-ALG và ALG. Tuy nhiên các giá trị dung lượng hấp phụ nhìn chung có giá trị rất thấp. Nishil Mohammed và các cộng sự

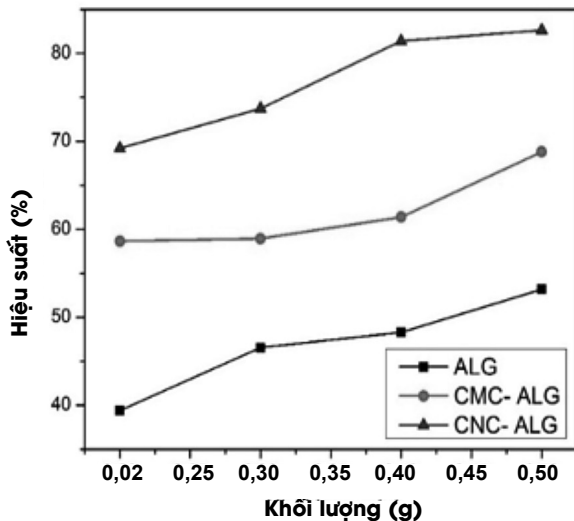
(Mohammed và cs., 2015) đã sử dụng CNC với kích thước chiều dài và đường kính trung bình lần lượt là 100 nm và 5nm để chế tạo hydrogel với ALG. Kết quả cho thấy quá trình hấp phụ MB trên hydrogel tuân theo phương trình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir với dung lượng hấp phụ cực đại lên tới 256,4 mg/g.

3.2.3. Ảnh hưởng của thời gian hấp phụ

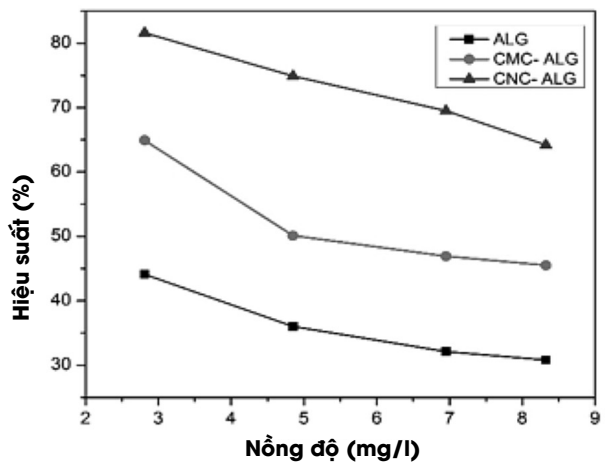
0,2 g các VLHP được khuấy trong 50 mL dung dịch MB có nồng độ 9,028 ppm với tốc độ 500 vòng/phút trong khoảng thời gian từ 5-150 phút ở nhiệt độ phòng. Nồng độ MB còn lại được xác định bằng phổ UV-Vis. Qua đó, hiệu suất hấp phụ của các VLHP đối với MB được

thể hiện trong Hình 8.

Kết quả cho thấy hiệu suất hấp phụ của các VLHP tăng nhanh theo thời gian sau đó dần ổn định (quá trình hấp phụ đã đạt cân bằng). Điều này được giải thích là do các lỗ xốp phân bố trên bề mặt VLHP, theo thời gian, khả năng tiếp xúc với MB tăng lên và hấp phụ được nhiều hơn, nhưng tới một khoảng thời gian nhất định thì độ hấp phụ sẽ bão hòa. Khi quá trình hấp phụ bắt đầu diễn ra ở CNC-ALG, số lượng tâm hấp phụ còn nhiều nên quá trình hấp phụ tăng theo thời gian và đạt giá trị bão hòa tại 62,6% sau 120 phút, đối với CMC-ALG thì hiệu suất hấp phụ thấp hơn và đạt bão hòa tại 50% sau 80 phút.



Hình 6. Đồ thị biểu diễn hiệu suất hấp phụ MB ở khối lượng VLHP khác nhau



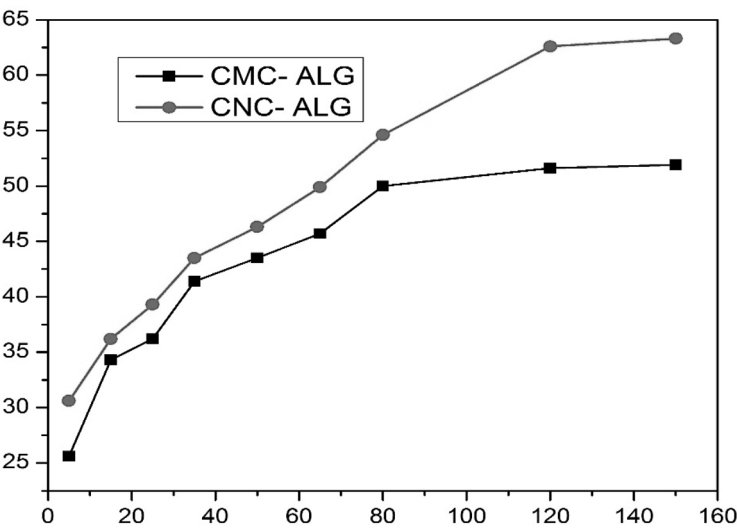
Hình 7. Đồ thị biểu diễn hiệu suất hấp phụ của VLHP khác nhau theo nồng độ

Bảng 2. Ảnh hưởng của nồng độ MB đối với hiệu suất hấp phụ của ALG, CMC-ALG và CNC-ALG

Nồng độ MB (mg/L)	ALG					CMC-ALG				CNC-ALG			
	C _{cb} (mg/L)	H (%)	q (mg/L)	C _{cb} /q (g/L)	C _{cb} (mg/L)	H (%)	q (mg/L)	C _{cb} /q (g/L)	C _{cb} (mg/L)	H (%)	q (mg/L)	C _{cb} /q (g/L)	
2,813	1,572	44,1	0,276	5,70	0,987	64,9	0,406	2,43	0,518	81,6	0,510	1,02	
4,850	2,976	36,0	0,420	7,09	2,420	50,1	0,540	4,48	1,218	74,9	0,810	1,50	
6,950	4,720	32,1	0,496	9,52	3,692	46,9	0,724	5,10	2,403	69,5	1,010	2,38	
8,525	5,760	30,8	0,614	9,37	4,962	41,8	0,790	6,28	2,989	64,2	1,230	2,43	

Bảng 3. Các thông số phương trình đẳng nhiệt Langmuir của các loại VLHP

ALG			CMC-ALG			CNC-ALG		
$q_{\max}$ (mg/g)	K	RL	$q_{\max}$ (mg/g)	K	RL	$q_{\max}$ (mg/g)	K	RL
1,038	0,224	0,331	1,079	0,522	0,175	1,652	0,803	0,121



Hình 8. Đồ thị biểu diễn hiệu suất hấp phụ của các VLHP theo thời gian

3. Kết luận

Từ nguồn bã mía thô, bằng các phương pháp xử lý hóa học, chúng tôi đã tổng hợp được các nano tinh thể cellulose, và sử dụng cho việc tổng hợp hạt hydrogel với ALG. Quá trình thủy phân tạo CNC bằng axit sulfuric được thực hiện với nồng độ axit 64%, nhiệt độ phản ứng 45°C trong 45 phút. Hàm lượng CNC, ALG 1% tạo được vật liệu CNC-ALG có khả năng hấp phụ tốt hơn so với CMC-ALG và ALG tinh chất. Ảnh hưởng của thời gian, nồng độ MB và khối lượng của các chất hấp phụ cũng đã được khảo sát. Vật liệu hydrogel tổ hợp giữa CNC và ALG hứa hẹn có thể thay thế cho vật liệu cacbon hoạt tính truyền thống trong việc hấp phụ các phẩm nhuộm hữu cơ độc hại, khó phân hủy trong môi trường nước./.

Lời cảm ơn: Nghiên cứu được tài trợ bởi Đại học Quốc gia Thành phố Hồ Chí Minh trong khuôn khổ Đề tài mã số “T2019-35”. Nhóm tác giả xin chân thành cảm ơn.

Tài liệu tham khảo

Batmaz, R., Mohammed, N., Zaman, M., Minhas, G., Berry, R. M., and Tam, K. C. (2014), “Cellulose nanocrystals as promising adsorbents for the removal of cationic dyes”, *Cellulose*, 21(3), pp. 1655-1665.

Chatterjee, S., Chatterjee, S., Chatterjee, B., Das, A., and Guha, A. (2005), “Adsorption of a model anionic dye, eosin Y, from aqueous solution by chitosan hydrobeads”, *Journal of Colloid and Interface Science*, (288), pp. 30-35.

Chatterjee, S., Chatterjee, S., Chatterjee, B. P., and Guha, A. K. (2007), “Adsorptive removal of congo red, a carcinogenic textile dye by chitosan hydrobeads: Binding mechanism, equilibrium and kinetics”, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 299(1), pp. 146-152.

- Fan, J., Shi, Z., Lian, M., Li, H., and Yin, J. (2013), "Mechanically strong graphene oxide/sodium alginate/polyacrylamide nanocomposite hydrogel with improved dye adsorption capacity", *Journal of Materials Chemistry A*, 1(25), pp. 7433-7443.
- Fekete, T., Borsa, J., Takács, E., and Wojnarovits, L. (2017), "Synthesis of carboxymethylcellulose/starch superabsorbent hydrogels by gamma-irradiation", *Chemistry Central Journal*, (11).
- Jin, L., and Bai, R. (2002), "Mechanisms of Lead Adsorption on Chitosan/PVA Hydrogel Beads", *Langmuir*, 18(25), pp. 9765-9770.
- Liu, C., Li, B., Du, H., Lv, D., Zhang, Y., Yu, G., Peng, H. (2016), "Properties of nanocellulose isolated from corn cob residue using sulfuric acid, formic acid, oxidative and mechanical methods", *Carbohydrate polymers*, (151), pp. 716-724.
- Mahfoudhi, N., and Boufi, S. (2017), "Nanocellulose as a novel nanostructured adsorbent for environmental remediation: a review", *Cellulose*, 24(3), pp. 1171-1197.
- Mohammed, N., Grishkewich, N., Berry, R. M., and Tam, K. C. (2015), "Cellulose nanocrystal-alginate hydrogel beads as novel adsorbents for organic dyes in aqueous solutions", *Cellulose*, 22(6), pp. 3725-3738.
- Ngah, W. S., Endud, C. S., and Mayanar, R. (2002), "Removal of Copper(II) Ions from Aqueous Solution onto Chitosan and Cross-Linked Chitosan Beads", *Reactive and Functional Polymers*, (50), pp. 181-190.
- Oun, A. A., and Rhim, J.-W. (2016), "Isolation of cellulose nanocrystals from grain straws and their use for the preparation of carboxymethyl cellulose-based nanocomposite films". *Carbohydrate polymers*, (150), pp. 187-200.
- Rocher, V., Bee, A., Siaugue, J.-M., and Cabuil, V. (2010), "Dye removal from aqueous solution by magnetic alginate beads crosslinked with epichlorohydrin", *Journal of hazardous materials*, 178(1-3), pp. 434-439.
- Sharma, P., Kaur, H., Sharma, M., and Sahore, V. (2011), "A review on applicability of naturally available adsorbents for the removal of hazardous dyes from aqueous waste", *Environmental Monitoring and Assessment*, 183(1), pp. 151-195.
- Wulandari, W., Rochliadi, A., and Arcana, I. M. (2016), "Nanocellulose prepared by acid hydrolysis of isolated cellulose from sugarcane bagasse", *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, (107), pp. 012045.
- Xing, L., Gu, J., Zhang, W., Tu, D., and Hu, C. (2018), "Cellulose I and II nanocrystals produced by sulfuric acid hydrolysis of Tetra pak cellulose I", *Carbohydrate polymers*, (192), pp. 184-192.
- Yoshida, H., and Takemori, T. (1997), "Adsorption of direct dye on cross-linked chitosan fiber: Breakthrough curve", *Water Science and Technology*, 35(7), pp. 29-37.
- Zhao, L., and Mitomo, H. (2008), "Adsorption of heavy metal ions from aqueous solution onto chitosan entrapped CM-cellulose hydrogels synthesized by irradiation", *Journal of Applied Polymer Science*, (110), pp. 1388-1395.