

EVALUATION ON THE POTENTIAL REMOVAL OF CATION AND ANION DYES USING CTS/PECTIN COMPOSITE

Tran Nguyen Phuong Lan^{1*}, Mai Thi Thu Suong¹, Huynh Quoc Khanh¹,
 Nguyen Thanh Ty¹, Ly Kim Phung¹, Nguyen Hong Nam²

¹Can Tho University, ²University of Science and Technology of Ha Noi - Vietnam Academy of Science and Technology

ARTICLE INFO		ABSTRACT
Received:	14/4/2023	This work aims to synthesize CTS/pectin composite and investigate the adsorption capacity on cation and anion dyes. The composite is generated at 30°C, during 1 hour and the mass ratio of chitosan and pectin (C:P) = 1:9 (w/w). FT-IR result revealed that all characteristic peaks of each material are found in composite and a zeta potential of composite is -18.30 mV. The evaluation of potential removal for cation dye (methylene blue, MB) using 1C:9P composite showed that the adsorption efficiency and capacity are 63.54% and 6.354 mg/g, respectively, at pH 10, within 75 min, and MB concentration of 20 mg/L. The change of weight ratio between CTS and pectin (3C:7P) helps an increase of MB removal possibility, particularly the adsorption efficiency and capacity reach 91.82% and 27.8 mg/g, respectively. The MB adsorption process of pectin and CTS/pectin is well-described using Langmuir isotherm model. Besides, the maximum efficiency and adsorption capacity of methylene orange are 75.03% and 84.01 mg/g with the ratio 9C:1P, respectively. This proves the cationic and anionic dye treatment potential of CTS/pectin composite, with pectin originating from natural source.
Revised:	25/5/2023	
Published:	26/5/2023	
KEYWORDS		
CTS/pectin composite		
Methyl orange		
Methylene blue		
Organic dyes		
Pomelo peel		

ĐÁNH GIÁ KHẢ NĂNG XỬ LÝ THUỐC NHUỘM CATION VÀ ANION CỦA VẬT LIỆU COMPOSITE CTS/PECTIN

Trần Nguyễn Phương Lan^{1*}, Mai Thị Thu Sương¹, Huỳnh Quốc Khanh¹,
 Nguyễn Thanh Ty¹, Lý Kim Phụng¹, Nguyễn Hồng Nam²

¹Trường Đại học Cần Thơ, ²Trường Đại học Khoa học và Công nghệ Hà Nội - Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

THÔNG TIN BÀI BÁO		TÓM TẮT
Ngày nhận bài:	14/4/2023	Nghiên cứu này nhằm tổng hợp vật liệu composite CTS/pectin và khảo sát khả năng hấp phụ đối với các loại thuốc nhuộm cation và anion. Composite được tổng hợp ở 30°C, 1 giờ và tỷ lệ chitosan:pectin (C:P) = 1:9 (g/g). Kết quả FT-IR cho thấy composite có đầy đủ các đỉnh hấp thụ đặc trưng và điện thế zeta là -18,30 mV. Đánh giá khả năng hấp phụ thuốc nhuộm cation (methylene blue, MB) của composite 1C:9P cho thấy hiệu suất và dung lượng hấp phụ lần lượt là 63,54% và 6,354 mg/g ở pH 10, 75 phút và nồng độ MB là 20 mg/L. Khi thay đổi tỷ lệ CTS và pectin 3C:7P, hiệu suất và dung lượng hấp phụ MB lần lượt là 91,82% và 27,8 mg/g. Quá trình hấp phụ MB của pectin và CTS/pectin tuân theo mô hình hấp phụ Langmuir. Ngoài ra, hiệu suất và dung lượng hấp phụ methyl orange đạt cực đại lần lượt là 75,03% và 84,01 mg/g với tỷ lệ 9C:1P. Điều này chứng tỏ tiềm năng xử lý thuốc nhuộm cation và anion của CTS/pectin, với pectin có nguồn gốc tự nhiên.
Ngày hoàn thiện:	25/5/2023	
Ngày đăng:	26/5/2023	
TỪ KHÓA		
Composite CTS/pectin		
Methyl orange		
Methylene blue		
Thuốc nhuộm hữu cơ		
Vỏ bưởi		

DOI: <https://doi.org/10.34238/tnu-jst.7745>

* Corresponding author. Email: tnplan@ctu.edu.vn

1. Giới thiệu

Sự phát triển nhanh chóng của các ngành công nghiệp và bùng nổ dân số ảnh hưởng tiêu cực đến môi trường sống, trong đó có ô nhiễm nguồn nước từ các loại thuốc nhuộm. Đây là nước thải từ các ngành dệt may, có chứa các loại thuốc nhuộm tổng hợp khác nhau và gây hại đến sức khỏe con người [1]. Thuốc nhuộm cation và anion điển hình là methylene blue (MB) và methyl orange (MO) là các loại thuốc nhuộm khó phân hủy vì chúng bền với ánh sáng [2]. Một số phương pháp để xử lý thuốc nhuộm như vật lý, hóa học, sinh học đã được ứng dụng, trong đó hấp phụ được lựa chọn là phương pháp có kết quả tốt và có thể sử dụng nhiều loại vật liệu khác nhau [2]. Để tiết kiệm chi phí cho quá trình hấp phụ nên tận dụng các nguồn phụ phẩm nông hoặc công nghiệp tổng hợp vật liệu hấp phụ là cần thiết.

Bưởi có phần cùi màu trắng xốp chiếm khoảng 30% trọng lượng quả bưởi, là nguyên liệu để chiết xuất pectin. Pectin là một nhóm polysaccharide thành tế bào thực được cấu tạo chủ yếu bởi các đơn vị D-galacturonic acid liên kết cộng hóa trị. Pectin thương mại được trích ly từ vỏ của các loại trái cây có múi như cam, chanh, quýt, bưởi,... chiếm 85,5%, bã táo (14,0%) và củ cải đường (0,5%), và được sử dụng là chất tạo gel, chất ổn định, chất nhũ hóa và chất làm đặc, điều chỉnh hệ vi sinh vật trong đường ruột, vận chuyển thuốc [3].

CTS, được cấu tạo từ các D-glucosamine và N-acetyl-D-glucosamine, liên kết thông qua liên kết β -4 glycosidic, là sản phẩm của quá trình deacetyl hóa chitin trong môi trường kiềm ở nhiệt độ cao hoặc sử dụng enzyme. Cấu trúc của CTS có sự hiện diện của nhóm hydroxyl ($-OH$) và nhóm amine ($-NH_2$) nên CTS có khả năng tạo liên kết với các nhóm chức khác vì thế CTS được ứng dụng trong dẫn truyền thuốc. Ngoài ra, CTS khả năng ứng dụng trong tạo màng, kết dính niêm mạc, kháng khuẩn và làm lành vết thương, khả năng liên kết chất béo và acid béo và tăng cường thâm nhập qua màng niêm mạc [4].

Vật liệu composite CTS/pectin là sự kết hợp giữa pectin và CTS bằng tương tác tĩnh điện giữa NH_3^+ và COO^- [5], [6]. Có nhiều công trình nghiên cứu về composite CTS/pectin và được ứng dụng trong lĩnh vực y tế như dẫn truyền anthocyanin giúp ổn định tiêu hóa, chống oxy hóa, chống nhiệt, chống tia UV và giúp vi khuẩn kéo dài được tuổi thọ [7], màng CTS/pectin hay hạt CTS/pectin xử lý ion Pb (II) trong nước thải [8]. Từ đây có thể kết luận rằng composite CTS/pectin được kết hợp từ các polymer có nguồn gốc tự nhiên, thân thiện với môi trường và có tiềm năng ứng dụng rộng rãi trong nhiều lĩnh vực. Trong nghiên cứu này, tổng hợp vật liệu composite CTS/pectin được thực hiện và thử nghiệm hấp phụ thuốc nhuộm cation và anion. Các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình tổng hợp composite CTS/pectin như nhiệt độ, thời gian và tỷ lệ phối trộn giữa CTS và pectin được thực hiện nhằm lựa chọn điều kiện tổng hợp vật liệu composite tốt nhất. Bên cạnh đó, đánh giá khả năng hấp phụ thuốc nhuộm cation và anion cũng được tiến hành để đánh giá tính đa dụng của vật liệu composite này.

2. Phương pháp nghiên cứu

2.1. Hoá chất và nguyên liệu

Hóa chất sử dụng gồm citric acid 99,5%, acetic acid 99,5%, sodium chloride 99,5%, calcium chloride 96,0%, sodium hydroxide 96%, hydrochloric acid 36%, ethanol 96%, được mua từ công ty hóa chất Chemsol (ViNa Chemical Solution Co. Ltd., Việt Nam), $AgNO_3$ 0,1N buffer (Merck, Đức), chitosan độ deacetyl hóa 87% (medium molecular weight), methylene blue 98,5% và methyl orange (Xilong Scientific, China). Vỏ bưởi năm roi được thu thập tại địa bàn thành phố Cần Thơ.

2.2. Tổng hợp vật liệu composite CTS/pectin

Quy trình trích ly pectin được thừa hưởng từ nghiên cứu đã công bố [9], với điều kiện trích ly như sau: 5 g cùi bưởi và 100 mL dung dịch citric acid 0,14 M với tỷ lệ 1:20 g/mL ở 95°C trong 60 phút, với hiệu suất trích ly là 18%. Pectin có độ ester hóa là 30,73% và khối lượng phân tử

trung bình là 58939 đvC. Quy trình tổng hợp vật liệu composite CTS/pectin: Dung dịch CTS được chuẩn bị bằng cách hoà tan 1 g CTS trong 100 g dung dịch acetic acid 5%. Tương tự, khuấy 1 g pectin trong 100 g nước cất tạo thành dung dịch pectin. Dung dịch CTS được cho từ từ vào dung dịch pectin ở điều kiện khảo sát và tiếp tục khuấy ở tốc độ 600 vòng/phút. Sau 1 giờ, dung dịch gel được trung hòa bằng NaOH 1 M, rửa đến pH trung tính và sấy đến khối lượng không đổi, thu được composite CTS/pectin. Các điều kiện tổng hợp composite CTS/pectin được trình bày ở bảng 1.

Bảng 1. Điều kiện tổng hợp vật liệu composite CTS/pectin

Nhiệt độ (°C)	Thời gian (giờ)	Tỷ lệ C:P* (g/g)
30 – 60	2	5:5
Nhiệt độ thích hợp	0,5 – 4	5:5
		1:9
		2:8
Nhiệt độ thích hợp	Thời gian thích hợp	3:7
		5:5
		7:3
		9:1

*C:P là tỷ lệ khối lượng của CTS và pectin

2.3. Đánh giá tính chất của vật liệu composite CTS/pectin

Các nhóm chức đặc trưng của CTS và pectin được xác định bằng phương pháp phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FT-IR), sử dụng thiết bị FT-IR Thermo Nicolet 6700 (Thermo Scientific, US) với số sóng từ 400 – 4000 cm^{-1} . Điện thế zeta được xác định bằng phương pháp tán xạ ánh sáng (dynamic light scattering-DLS) bởi thiết bị Nanoparticle Series Instruments SZ-100 (HORIBA, Nhật Bản).

2.4. Đánh giá khả năng hấp phụ của composite CTS/pectin

Điểm đẳng điện (point of zero charge, pH_{pzc}) được xác định bằng cách: Cân 0,2 g vật liệu CTS/pectin cho vào 20 mL dung dịch KCl 0,1 M pH dung dịch được điều chỉnh từ 2 – 12 bằng NaOH 0,1 M hoặc HCl 0,1 M. Giá trị pH của dung dịch được xác định sau 24 giờ.

Khả năng hấp phụ MB của vật liệu CTS/pectin 1C:9P được đánh giá bằng cách cho 0,02 g pectin và 20 mL dung dịch MB vào bình Erlenmeyer 250 mL, lắc ở tốc độ 200 vòng/phút, nhiệt độ phòng. Điều kiện hấp phụ được thực hiện theo phương pháp luân phiên từng bình ở các giá trị khảo sát như pH 4-10, thời gian 30-90 phút, nồng độ MB 5-30 mg/L và cố định khối lượng vật liệu 1 g/L. Khi kết thúc thí nghiệm, vật liệu được tách ra khỏi dung dịch bằng cách ly tâm. Thí nghiệm hấp phụ MO của vật liệu CTS-pectin được thực hiện tương tự với các vật liệu composite khác nhau (1C:9P, 2C:8P, 3C:7P, 5C:5P, 7C:3P, 9C:1P) ở pH 10, khối lượng 1 g/L, nồng độ 20 mg/L và thời gian 75 phút.

Xác định nồng độ dung dịch của MB và MO trước và sau khi hấp phụ bằng thiết bị UV-Vis (UV-Vis model v730 Jasco, Nhật Bản) với bước sóng 664 nm đối với MB và 459 nm đối với MO. Hiệu suất hấp phụ H (%) và dung lượng hấp phụ q_t (mg/g) được tính toán như sau:

$$H (\%) = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t) \times V}{W} \quad (2)$$

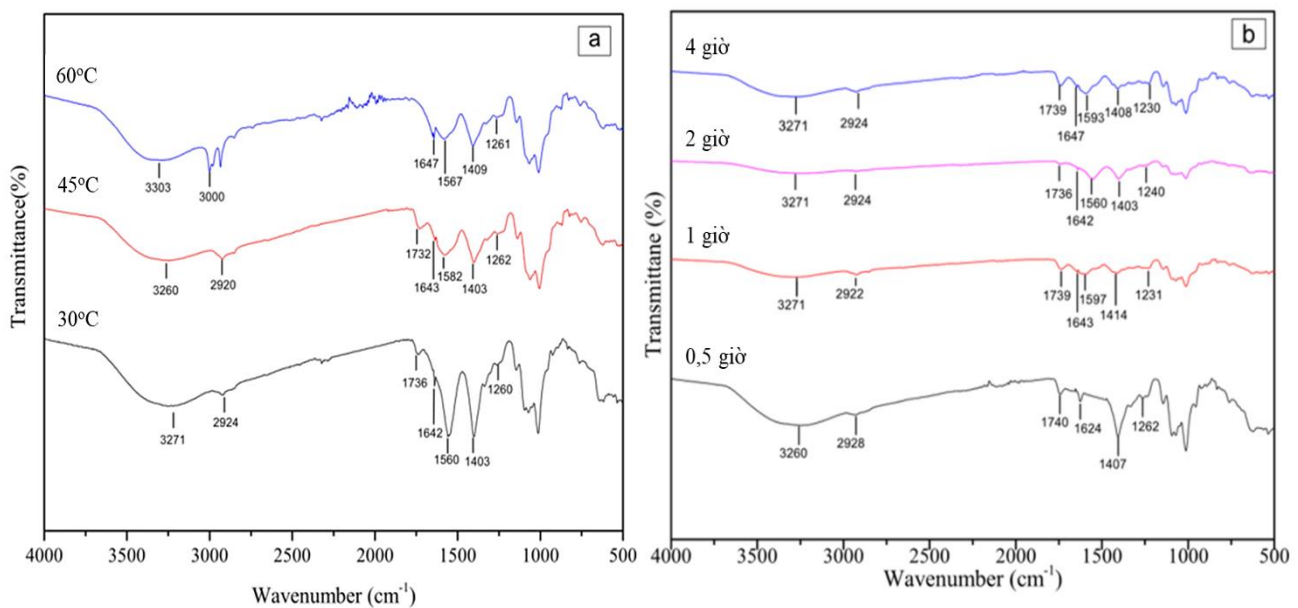
với C_0 và C_t lần lượt là nồng độ của MB hay MO tại thời điểm ban đầu và thời điểm bất kỳ (mg/L); V là thể tích của MB hay MO (L); W là khối lượng của vật liệu (g).

Các mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir và Freundlich được áp dụng để xem xét cơ chế của quá trình hấp phụ MB lên bề mặt pectin và CTS/pectin [1].

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Vật liệu CTS/pectin

Hình 1 và hình 2 cho thấy ở dải hấp thụ $3500-3300\text{ cm}^{-1}$ có sự xếp chồng lên nhau bởi hai dao động kéo dài của liên kết O-H và N-H, nên không thể quan sát được rõ ràng sự hiện diện của liên kết N-H. Nếu chỉ dựa vào dải hấp thụ trên thì không thể khẳng định được sự tồn tại của CTS. Tuy nhiên, đỉnh 1642 cm^{-1} là giao động uốn của N-H, chứng minh sự có mặt của nhóm $-\text{NH}_2$ trong CTS [10]. Bảng 2 trình bày chi tiết các liên kết của composite CTS, pectin và composite tương ứng với các số sóng trong kết quả FT-IR. Sự xuất hiện đỉnh hấp thụ ở số sóng 1732 cm^{-1} , 1260 cm^{-1} lần lượt là các liên kết C=O và C-O trong nhóm chức ester của pectin. Bên cạnh đó, các liên kết C-H, $-\text{CH}_3$, C-O của ether, đặc trưng của polysaccharide, thể hiện lần lượt ở các số sóng 2924 cm^{-1} , 1403 cm^{-1} và 1120 cm^{-1} . Ở những số sóng 1560 , 1567 , 1582 , 1593 và 1597 cm^{-1} là liên kết giữa CTS và pectin do tương tác tĩnh điện giữa nhóm NH_3^+ và COO^- [11].



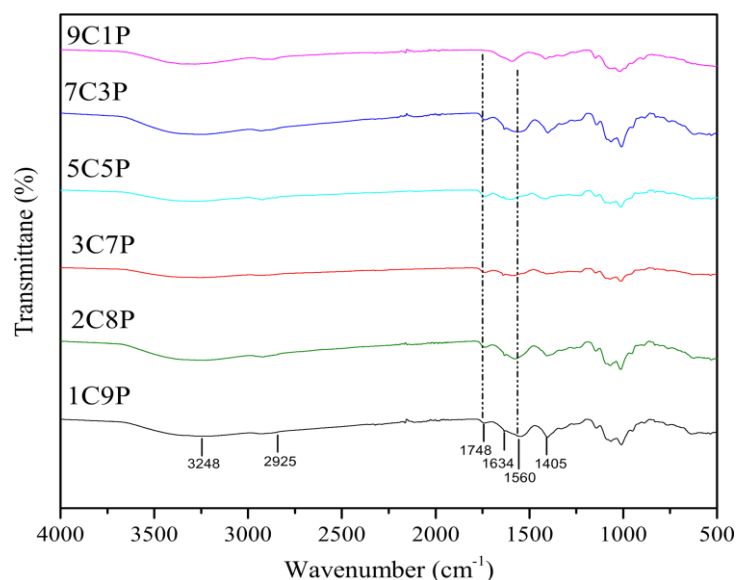
Hình 1. Phổ FT-IR của CTS/pectin ở 30 – 60°C (a), 0,5-4 giờ (b)

Bảng 2. Liên kết giữa CTS và pectin của vật liệu composite CTS/pectin

STT	Số sóng (cm^{-1})	Liên kết
1	3650-3300	Liên kết O-H
2	3500-3300	Liên kết N-H
3	3000-2840	Liên kết C-H trong cấu tạo của CTS và pectin
4	1750-1700	Liên kết C=O trong hợp chất carboxylic ($\text{R}-\text{COO}-\text{R}'$)
5	1610-1500	Liên kết giữa $-\text{COOH}$ và $-\text{NH}_2$ (R_xNH_3^+)
6	1320-1210	Liên kết C-O trong hợp chất carboxylic ($\text{R}-\text{COO}-\text{R}'$)
7	1120	Liên kết C-O trong ether ($\text{R}_1-\text{O}-\text{R}_2$)

Hình 1a cho thấy có sự xuất hiện của các nhóm chức đặc trưng của CTS, pectin và liên kết giữa gốc NH_3^+ của CTS và COO^- của pectin. Tuy nhiên, ở 60°C, có sự xuất hiện các đỉnh hấp thụ nhiều ở số sóng từ $2500-2000\text{ cm}^{-1}$ và không có sự tồn tại của liên kết C=O (ở số sóng khoảng 1732 cm^{-1}) trong nhóm ester của pectin. Điều này có thể chứng minh rằng nhiệt độ ảnh hưởng đến quá trình tổng hợp composite CTS/pectin. Ở nhiệt độ cao, pectin có thể bị biến tính tạo các đỉnh hấp thụ nhiều. Sự tồn tại của các nhóm chức và liên kết đặc trưng của CTS và pectin được trình bày ở hình 1b. Đỉnh hấp thụ của liên kết giữa CTS và pectin không xuất hiện tại khoảng số sóng $1610-1500\text{ cm}^{-1}$ ở 0,5 giờ, chứng tỏ không có sự tương tác giữa CTS và pectin vì liên kết

chưa được tạo thành trong thời gian ngắn. Tuy nhiên, nếu kéo dài thời gian phối trộn từ 1 – 4 giờ, sự xuất hiện của các số sóng 1597, 1560 và 1593 cm^{-1} , chứng tỏ sự tương tác giữa CTS và pectin. Thời gian khuấy trộn ảnh hưởng đến quá trình tạo thành composite CTS/pectin, và không có sự thay đổi giữa các đỉnh hấp thụ khi kéo dài thời gian khuấy trộn. Do đó, thời gian thích hợp được lựa chọn là 1 giờ.



Hình 2. Phổ FT-IR của composite CTS/pectin ở các tỷ lệ C:P khác nhau

Khi thay đổi tỷ lệ phối trộn giữa CTS và pectin (hình 2), các đỉnh hấp thụ đặc trưng của composite đều được tìm thấy. Ở tỷ lệ 9C:1P, do lượng pectin sử dụng quá ít nên không có các đỉnh hấp thụ của liên kết C=O. Tuy nhiên, các đỉnh hấp thụ đặc trưng của composite đều xuất hiện ở những tỷ lệ C:P khác nhau. Kết quả điện thế zeta của composite được trình bày ở bảng 3, composite CTS/pectin của nghiên cứu này có điện thế zeta từ 35,5 đến -18,30 mV, phù hợp với công trình nghiên cứu đã công bố (42,73 đến -21,42 mV) [20]. Ngoài ra, pectin sử dụng được trích ly từ vỏ bưởi, có điện thế zeta là -30,3 mV, không khác biệt nhiều so với nghiên cứu [12]. Điều đó chứng tỏ rằng pectin trích ly có tính chất tương tự như pectin thương mại. Qua phân tích kết quả FT-IR và điện thế zeta, vật liệu composite được tạo thành bền nhất ở điều kiện tổng hợp 30°C, 1 giờ và tỷ lệ CTS: pectin = 2:8 (g/g).

Bảng 3. So sánh điện thế zeta của composite CTS/pectin ở pH 5

Tỷ lệ C:P (g/g)	Điện thế zeta (mV)	
	Nghiên cứu này	Nghiên cứu [12]
CTS	42,30 ^a	44,45 ^b
Pectin	-30,30 ^c	-32,63 ^d
7C:3P	35,35	42,40-42,73
5C:5P	29,25	43,00
3C:7P	16,04	32,48-36,90
2C:8P	7,03	24,20
1C:9P	-18,30	-21,42

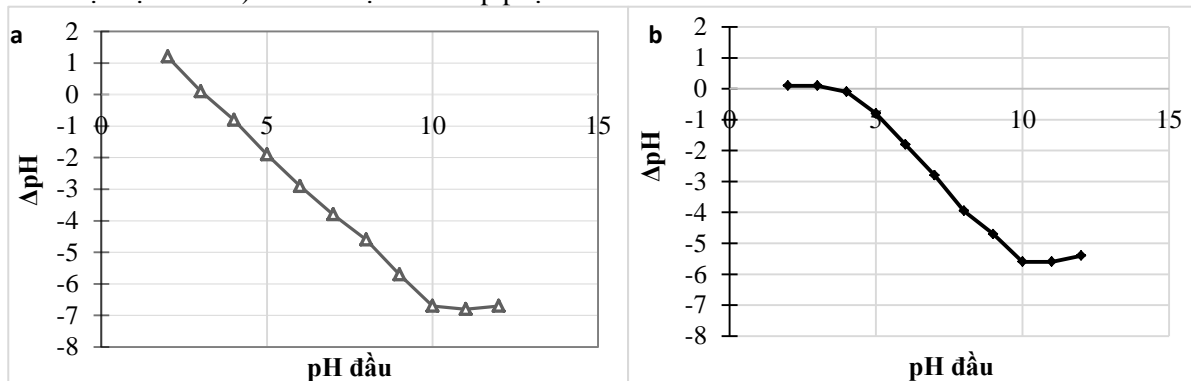
^aCTS thương mại (khối lượng phân tử trung bình) (Sigma-Aldrich, US); ^bCTS thương mại (khối lượng phân tử of $2,38 \times 10^5 \text{ g mol}^{-1}$) (Primex, Iceland); ^cpectin trích ly từ vỏ bưởi ở pH 2, 60 phút và 95°C; ^dpectin thương mại từ trái cây có múi (CPKelco, GENU® 105 rapid set, Brazil)

Trong các nghiên cứu về hấp phụ, điện thế zeta là một yếu tố quan trọng để xác định điện tích bề mặt của vật liệu hấp phụ, từ đó, có thể lựa chọn được chất thải cần xử lý phù hợp với vật liệu

tương ứng. Qua quá trình lọc khảo tài liệu, điện thế zeta âm của vật liệu nền pectin giúp tăng cường khả năng hấp phụ các cation [13]. Bên cạnh đó, CTS góp phần cải thiện cơ tính cho vật liệu nền pectin; do đó, vật liệu composite CTS/pectin 1C:9P được lựa chọn để hấp phụ thuốc nhuộm MB^+ .

3.2. Hấp phụ MB của vật liệu pectin và composite 1C:9P

Hình 3 cho thấy pectin và vật liệu 1C:9P có điểm đẳng điện (pH_{pzc}) lần lượt tại pH 3,22 và 3,63, có nghĩa là khi điều kiện hấp phụ ở pH lớn hơn 3,22 (đối với pectin) và lớn hơn 3,63 (đối với vật liệu 1C:9P) sẽ cho hiệu suất hấp phụ tốt hơn.



Hình 3. Điểm đẳng điện của pectin (a), vật liệu 1C:9P (b)

Bảng 4a. Ảnh hưởng của pH đến quá trình hấp phụ MB của pectin

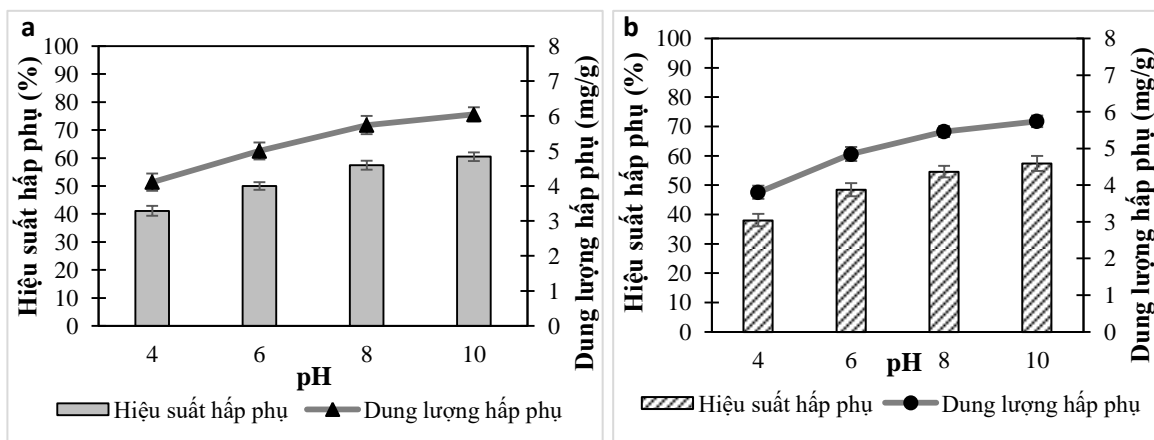
pH	V_{MB} (mL)	C_o (mg/L)	Thời gian (phút)	C_t (mg/L)	Q_t (mg/g)	H (%)
4	10	20	60	11,78	$4,11 \pm 0,17$	$41,10 \pm 2,12$
6				9,99	$5,00 \pm 0,19$	$50,02 \pm 2,25$
8				8,52	$5,74 \pm 0,14$	$57,42 \pm 1,98$
10				7,91	$6,05 \pm 0,15$	$60,48 \pm 2,56$

Bảng 4b. Ảnh hưởng của pH đến quá trình hấp phụ MB của CTS/pectin

pH	V_{MB} (mL)	C_o (mg/L)	Thời gian (phút)	C_t (mg/L)	Q_t (mg/g)	H (%)
4	10	20	60	12,39	$3,80 \pm 0,15$	$38,04 \pm 2,02$
6				10,30	$4,85 \pm 0,20$	$48,49 \pm 2,15$
8				9,08	$5,46 \pm 0,10$	$54,61 \pm 1,79$
10				8,52	$5,74 \pm 0,15$	$57,42 \pm 2,50$

Hình 4a và bảng 4a trình bày sự ảnh hưởng của pH đến quá trình hấp phụ MB của pectin. Hiệu suất hấp phụ ở pH 4 và pH 10 lần lượt là 41,10% và 60,48%, tăng 32,0%. Điều này chứng tỏ ở pH cao, nhóm $-COOH$ bị de-proton hóa tạo thành $-COO^-$, và tương tác với MB^+ bằng lực hút tĩnh điện, do đó hiệu suất hấp phụ tăng. Ở giá trị pH thấp hơn, có sự cạnh tranh nhóm $-COO^-$ giữa H^+ và MB^+ , và sự hình thành liên kết hydro giữa các nhóm chức cacboxyl và nhóm hydroxyl trong chuỗi polymer, do đó hiệu suất hấp phụ MB giảm [14]. Dung lượng hấp phụ ở pH 4 ($4,11$ mg/g) gấp 1,47 lần ở pH 10 ($6,05$ mg/g). Ảnh hưởng của pH đến quá trình hấp phụ MB của vật liệu 1C:9P được trình bày ở hình 4b và bảng 4b với hiệu suất hấp phụ tăng từ 38,04% – 54,61% (pH 4 – 8) và 57,42% (pH 10). Mạng polymer của vật liệu composite 1C:9P tương nỡ với các khe rãnh hẹp do có sự liên kết giữa CTS và pectin, điều này cho phép MB khuếch tán vào cấu trúc của composite. Các vị trí hấp phụ chính là do các nhóm carboxylate của pectin tương tác tĩnh điện với MB [15]. Đồng thời, liên kết hydro được tạo thành giữa các nhóm amin của phân tử MB và các nhóm carbonyl của monomer riêng lẻ tạo thành hydrogel, nên giá trị pH tăng dần đến khả năng hấp

phụ tăng. Dung lượng hấp phụ tăng tuyến tính với hiệu suất hấp phụ từ 3,804 mg/g (pH 4) đến 5,74 mg/g (pH 10). Vì thế, giá trị pH 10 được lựa chọn cho các thí nghiệm hấp phụ tiếp theo.



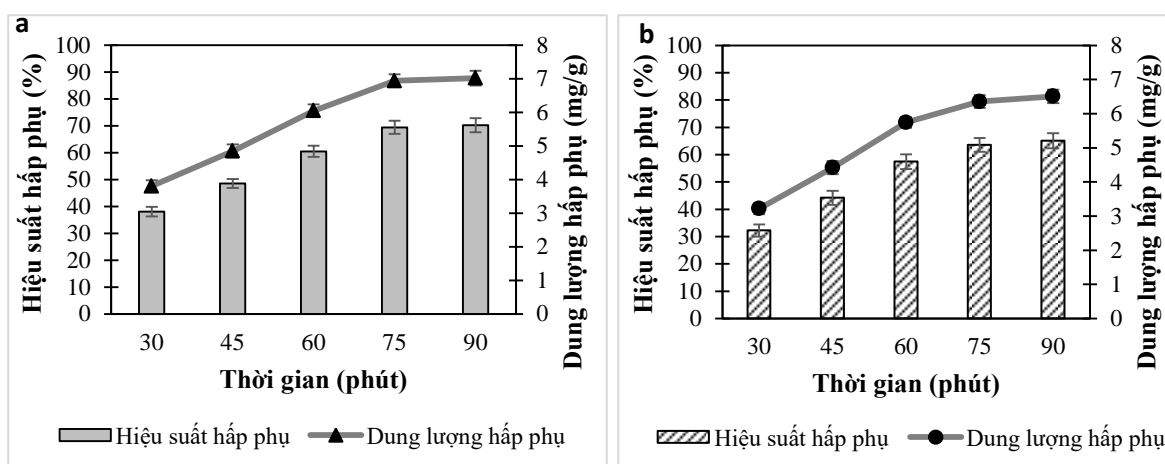
Hình 4. Ảnh hưởng của pH đến quá trình hấp phụ MB của pectin (a), 1C:9P (b)

Bảng 5a. Ảnh hưởng của thời gian đến quá trình hấp phụ MB của pectin

Thời gian (phút)	V_{MB} (mL)	C_o (mg/L)	pH	C_t (mg/L)	Q_t (mg/g)	H (%)
30	10	20	10	12,39	$3,80 \pm 0,20$	$38,04 \pm 2,25$
45				10,30	$4,85 \pm 0,15$	$48,49 \pm 2,02$
60				7,91	$6,05 \pm 0,15$	$60,48 \pm 2,56$
75				6,12	$6,94 \pm 0,11$	$69,40 \pm 2,50$
90				5,96	$7,02 \pm 0,22$	$70,17 \pm 1,80$

Bảng 5b. Ảnh hưởng của thời gian đến quá trình hấp phụ MB của CTS/pectin

Thời gian (phút)	V_{MB} (mL)	C_o (mg/L)	pH	C_t (mg/L)	Q_t (mg/g)	H (%)
30	10	20	10	13,56	$3,22 \pm 0,16$	$32,17 \pm 2,22$
45				11,17	$4,42 \pm 0,19$	$44,16 \pm 2,56$
60				8,52	$5,74 \pm 0,15$	$57,42 \pm 2,50$
75				7,29	$6,35 \pm 0,18$	$63,54 \pm 2,49$
90				6,98	$6,51 \pm 0,19$	$65,07 \pm 2,78$



Hình 5. Ảnh hưởng thời gian đến quá trình hấp phụ MB của pectin (a), 1C:9P (b)

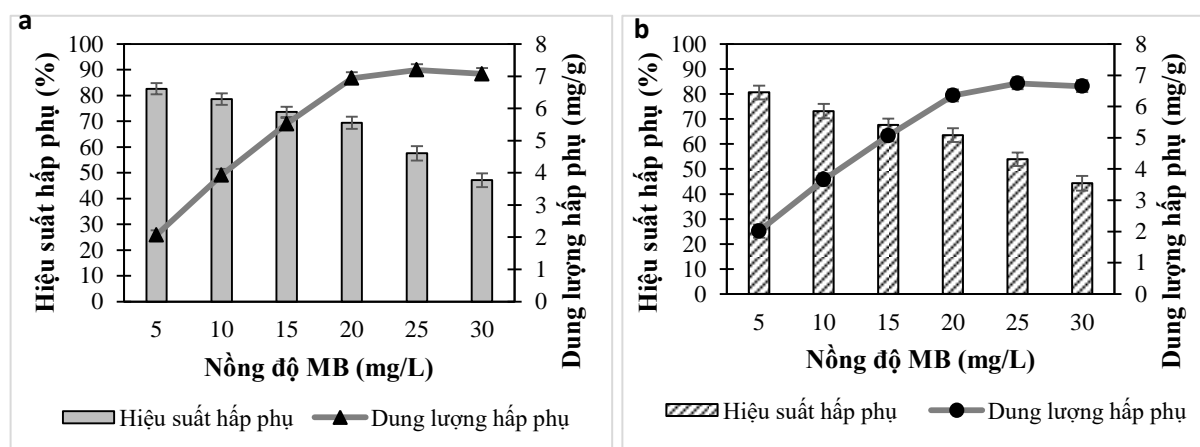
Hiệu suất hấp phụ MB của pectin tăng từ 38,04% đến 69,40% trong khoảng thời gian 30 – 75 phút (hình 5a và bảng 5a). Nguyên nhân là do các anion trên pectin tạo liên kết với các cation MB^+ [16]. Ở 90 phút, hiệu suất hấp phụ là 70,17%, vì hầu hết các anion của pectin đã tạo liên kết với MB^+ . Tương tự như ảnh hưởng của pH, dung lượng hấp phụ tăng tuyến tính 3,80 – 6,94 mg/g (30 – 75 phút). Khi kéo dài thời gian hấp phụ thì dung lượng hấp phụ không thay đổi nhiều, do đó 75 phút là thời gian hấp phụ thích hợp trong khảo sát của pectin. Đối với vật liệu composite 1C:9P, hiệu suất hấp phụ MB là 32,17% ở 30 phút đầu, hiệu suất tăng lên gấp đôi sau 75 phút và đạt trạng thái cân bằng ở 90 phút (hình 5b và bảng 5b). Điều này là do các khe rãnh của composite 1C:9P còn nhiều lỗ trống tạo điều kiện thuận lợi để MB^+ khuếch tán dễ dàng vào vật liệu. Hiệu suất đạt trạng thái cân bằng sau 75 phút là do các vị trí tâm hấp phụ của composite đã được lấp đầy bởi các phân tử MB [17], nên không có sự khác nhau về dung lượng hấp phụ ở 75 phút và 90 phút.

Bảng 6a. Ảnh hưởng của nồng độ MB đến quá trình hấp phụ của pectin

C_o (mg/L)	V_{MB} (mL)	pH	Thời gian (phút)	C_t (mg/L)	Q_t (mg/g)	H (%)
5	10	10	75	0,86	$2,06 \pm 0,19$	$82,66 \pm 2,55$
10				2,13	$3,93 \pm 0,17$	$78,65 \pm 2,64$
15				3,95	$5,52 \pm 0,09$	$73,65 \pm 2,45$
20				6,12	$6,94 \pm 0,11$	$69,40 \pm 2,50$
25				10,60	$7,19 \pm 0,15$	$57,58 \pm 2,75$
30				15,85	$7,07 \pm 0,16$	$47,16 \pm 2,74$

Bảng 6b. Ảnh hưởng của nồng độ MB đến quá trình hấp phụ của CTS/pectin

C_o (mg/L)	V_{MB} (mL)	pH	Thời gian (phút)	C_t (mg/L)	Q_t (mg/g)	H (%)
5	10	10	75	0,97	$2,01 \pm 0,21$	$80,62 \pm 2,75$
10				2,68	$3,66 \pm 0,20$	$73,16 \pm 2,89$
15				4,86	$5,07 \pm 0,18$	$67,57 \pm 2,55$
20				7,29	$6,35 \pm 0,18$	$63,54 \pm 2,49$
25				11,51	$6,74 \pm 0,15$	$53,94 \pm 2,68$
30				16,69	$6,65 \pm 0,19$	$44,34 \pm 2,95$



Hình 6. Ảnh hưởng nồng độ MB đến quá trình hấp phụ của pectin (a), 1C:9P (b)

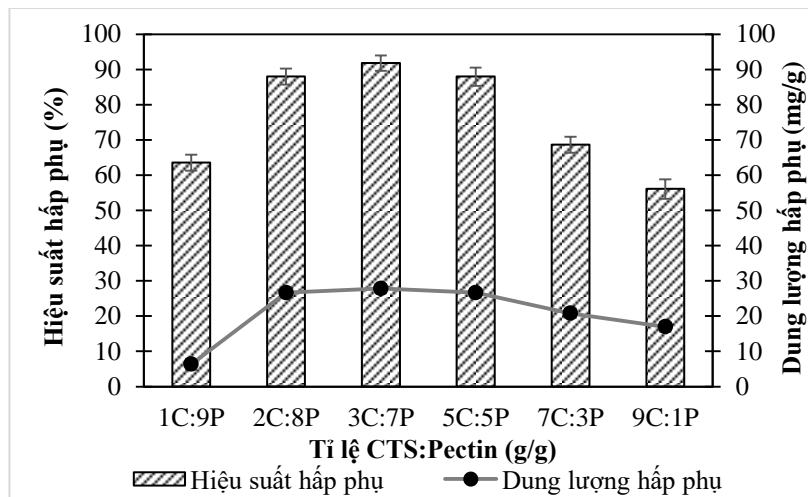
Trong thí nghiệm này, hiệu suất hấp phụ MB của pectin giảm từ 82,66% đến 47,16% tương ứng với nồng độ MB từ 5-30 mg/L (hình 6a và bảng 6a). Trong khi đó, dung lượng hấp phụ tăng từ 2,06 – 7,07 mg/g, vì nồng độ MB còn thấp, pectin có thể hấp phụ hầu hết lượng cation MB^+ . Tuy nhiên, dung lượng hấp phụ thấp (chỉ 2,08 mg/g) do nồng độ MB thấp (5 mg/L), mật độ các

ion MB^+ thừa thốt nên chúng chưa lấp đầy các tâm hấp phụ [16], [17]. Ở nồng độ MB 20 mg/L, lượng MB đã lấp đầy các tâm hấp phụ nên dung lượng hấp phụ đạt trạng thái cân bằng (6,94 mg/g). Từ đây, có thể nhận thấy rằng dung lượng và hiệu suất hấp phụ tỷ lệ nghịch với nhau. Đối với vật liệu composite, tại nồng độ MB thấp, lượng MB tương đối ít so với composite nên hiệu suất hấp phụ cao và ngược lại. Hiệu suất hấp phụ giảm dần và dung lượng hấp phụ tăng dần theo chiều tăng của nồng độ MB (hình 6b và bảng 6b). Sự tăng giảm này là do tăng mật độ cation MB^+ có trong dung dịch tương tự như đối với quá trình hấp phụ của pectin. Khả năng hấp phụ của composite 1C:9P xảy ra khi nồng độ dung dịch MB ban đầu tăng dần [16].

Pectin có khả năng hấp phụ MB tốt do vị trí hoạt động của các nhóm OH^- và $-COOH$. Hiệu suất hấp phụ thuốc nhuộm MB của composite CTS/pectin được trình bày ở hình 7 và bảng 7. Ở tỷ lệ 1C:9P, hiệu suất và dung lượng hấp phụ lần lượt là 63,54% và 6,35 mg/g. Hiệu suất và dung lượng tăng khi thay đổi tỷ lệ C:P của composite 2C:8P (87,95% và 26,63 mg/g) và 3C:7P (91,82% và 27,80 mg/g), giảm dần khi tăng lượng CTS trong composite (5C:5P – 9C:1P). Kết quả này phù hợp với kết quả điện thế zeta (bảng 3), khi lượng pectin sử dụng cao hơn lượng CTS dẫn đến hiệu suất hấp phụ được cải thiện và đạt cực đại ở 91,82% (tỷ lệ 3C:7P). Điều này chứng tỏ hiệu quả hấp phụ MB của pectin khi liên kết với CTS.

Bảng 7. Ảnh hưởng của tỷ lệ CTS:Pectin đến quá trình hấp phụ MB

Tỷ lệ CTS:Pectin	C_0 (mg/L)	V_{MB} (mL)	pH	Thời gian (phút)	C_t (mg/L)	Q_t (mg/g)	H (%)
1C:9P	20	10	10	75	7,29	$6,35 \pm 0,18$	$63,54 \pm 2,49$
2C:8P					2,41	$26,63 \pm 0,24$	$87,95 \pm 2,65$
3C:7P					1,64	$27,80 \pm 0,12$	$91,82 \pm 2,54$
5C:5P					2,41	$26,63 \pm 0,16$	$87,95 \pm 3,00$
7C:3P					6,28	$20,78 \pm 0,11$	$68,62 \pm 2,99$
9C:1P					8,78	$16,97 \pm 0,21$	$56,06 \pm 3,05$



Hình 7. Ảnh hưởng của tỷ lệ CTS:Pectin đến quá trình hấp phụ MB

Mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir và Freundlich

Bảng 8 trình bày các tham số được tính toán dựa trên mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir và Freundlich. Đường đẳng nhiệt Langmuir giúp xác định được dung lượng hấp phụ cực đại (q_{max}) là 9,56 mg/g đối với pectin và 8,27 mg/g đối với CTS/pectin. Hệ số hồi quy tuyến tính của mô hình Langmuir ($>0,99$) so với mô hình Freundlich ($>0,81$); các số liệu thực nghiệm cho thấy quá trình hấp phụ MB của pectin và CTS/pectin tuân theo mô hình hấp phụ Langmuir, xảy ra trên bề mặt hấp phụ đồng nhất, không có sự tương tác lẫn nhau giữa các phân tử bị hấp phụ lên vật

liệu. Ngoài ra, dung lượng hấp phụ cực đại và hệ số R^2 gần tương đương nhau cũng cho thấy tính chất hấp phụ khá tương đồng giữa pectin và vật liệu composite CTS/pectin. Ngoài ra, khả năng hấp phụ của pectin và CTS/pectin đối với MB cũng được thực hiện ở tỷ lệ CTS/pectin là 1:5 (g/g), dung lượng hấp phụ của vật liệu giảm từ 2,2 mmol/g xuống 1,2 mmol/g so với pectin ban đầu [15]. Vì vậy, kết quả của nghiên cứu này là phù hợp và đáng tin cậy. Đồng thời, có thể nhận định rằng sự kết hợp giữa CTS và pectin có thể giúp cải thiện cơ tính của pectin nhưng vẫn không ảnh hưởng lớn đến khả năng hấp phụ của pectin đối với thuốc nhuộm cation.

Bảng 8. Tham số của phương trình đẳng nhiệt Langmuir và Freundlich

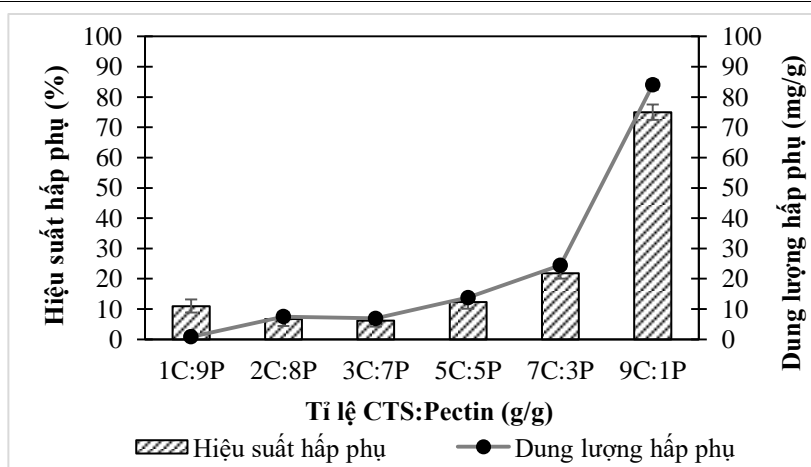
Các tham số	Langmuir		Freundlich	
	Pectin	CTS/pectin	Pectin	CTS/pectin
k_L (L.mg ⁻¹)	0,32	0,37	-	-
q_{max} (mg.g ⁻¹)	9,56	8,27	-	-
R^2	0,9943	0,9943	0,8179	0,8772
k_F (L.g ⁻¹)	-	-	2,629	2,279
n	-	-	2,31	2,26

3.3. Hấp phụ MO của vật liệu composite CTS/pectin

Hiệu quả hấp phụ thuốc nhuộm MO của composite với các tỷ lệ khác nhau được trình bày ở hình 8 và bảng 9. Kết quả cho thấy sự hấp phụ không thuận lợi của composite với thuốc nhuộm anion vì vật liệu 1C:9P mang điện tích âm (-18,30 mV). Hiệu suất và dung lượng tăng dần khi tăng lượng CTS sử dụng trong vật liệu composite, và hiệu suất và dung lượng cực đại lần lượt là 75,03% và 84,01 mg/g (ở tỷ lệ 9C:1P). Quá trình hấp phụ này diễn ra theo cơ chế tương tác tĩnh điện giữa các nhóm amine của CTS với nhóm SO_3^- của MO [18]. Khi hàm lượng CTS càng nhiều trong vật liệu composite, có nghĩa là các nhóm amine càng nhiều, dẫn đến hiệu suất hấp phụ MO của vật liệu được cải thiện.

Bảng 9. Ảnh hưởng của tỷ lệ CTS:Pectin đến quá trình hấp phụ MO của CTS/pectin

Tỷ lệ CTS:Pectin	V_{MB} (mL)	Thời gian (phút)	C_o (mg/L)	pH	C_t (mg/L)	Q_t (mg/g)	H (%)
1C:9P	10	75	20	10	17,80	0,83 ± 0,27	10,99 ± 2,15
2C:8P					18,65	7,52 ± 0,21	6,72 ± 2,35
3C:7P					18,76	6,89 ± 0,75	6,16 ± 1,98
5C:5P					17,53	13,79 ± 0,85	12,32 ± 2,22
7C:3P					15,63	24,45 ± 1,15	21,84 ± 1,78
9C:1P					4,99	84,01 ± 1,65	75,03 ± 2,55



Hình 8. Ảnh hưởng của tỷ lệ CTS:Pectin đến quá trình hấp phụ MO

Ngoài ra, dung lượng hấp phụ MO của 9C:1P (84,01 mg/g, thời gian hấp phụ 75 phút) cao hơn 2,51 lần tro trấu sau khi hoạt hóa (33,5 mg/g, cân bằng hấp phụ 15 phút), 4,37 lần than hoạt tính (19,2 mg/g, cân bằng hấp phụ 20 phút), và 83,18 lần tro trấu thô (1,01 mg/g, cân bằng hấp phụ 30 phút) [19]. Bên cạnh đó, thời gian hấp phụ MO của vật liệu được chế tạo từ bã mía (90 phút, dung lượng hấp phụ 11,6 mg/g) dài hơn và dung lượng hấp phụ nhỏ hơn 7,24 lần so với vật liệu 9C:1P (75 phút) [19]. Nhìn chung, nghiên cứu này đã cho thấy sự khả thi khi xử lý MO bằng vật liệu composite 9C:1P, tuy nhiên kết quả chỉ dừng lại ở bước thử nghiệm tiềm năng xử lý mà chưa tiến hành đầy đủ các thí nghiệm hấp phụ. Đây chính là tiền đề nghiên cứu cho các thí nghiệm tiếp theo về xử lý thuốc nhuộm MO của các composite có nguồn gốc từ polymer tự nhiên.

4. Kết luận

Nghiên cứu đã trích ly thành công pectin từ cùi bưởi và đánh giá khả năng xử lý thuốc nhuộm cation của pectin với hiệu suất hấp phụ 69,4% và dung lượng hấp phụ 6,94 mg/g ở pH 10, thời gian hấp phụ là 75 phút, nồng độ MB là 20 mg/L và khối lượng vật liệu là 1 g/L. Bên cạnh đó, đề cải thiện tính chất cũng như khả năng hấp phụ của pectin, nghiên cứu này đã tổng hợp vật liệu mới CTS/pectin với các tỷ lệ C:P khác nhau. Hiệu suất hấp phụ MB đạt 91,82% (tăng 1,32 lần) và dung lượng hấp phụ đạt 27,8 mg/g (tăng 4 lần) so với vật liệu pectin. Quá trình hấp phụ MB của pectin và composite CTS/pectin được tuân theo mô hình của Langmuir với hệ số hồi quy $R^2 > 0,9943$. Để tăng tính đa dụng cho vật liệu, nghiên cứu hấp phụ thuốc nhuộm MO cũng được tiến hành với hiệu suất và dung lượng hấp phụ của 1C:9P lần lượt là 10,99% và 0,83 mg/g và 9C:1P là 75,03% (tăng 6,82 lần) và 84,01 mg/g (tăng 101,22 lần).

Lời cảm ơn

Đề tài này được tài trợ bởi Trường Đại học Cần Thơ, Mã số: T2022-18.

TÀI LIỆU THAM KHẢO/ REFERENCES

- [1] K. Mahmoudi, K. Hosni, N. Hamdi, and E. Srasra, "Kinetics and equilibrium studies on removal of methylene blue and methyl orange by adsorption onto activated carbon prepared from date pits-A comparative study," *Korean Journal of Chemical Engineering*, vol. 32, no.2, pp.274-283, 2015.
- [2] G. Crini, "Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review," *Bioresource Technology*, vol. 97, no. 9, pp.1061-1085, 2006.
- [3] M. Masuelli and M. Blumenberg, "Pectins: extraction, purification, characterization and applications," BoD-Books on Demand, 2020.
- [4] Y. Wu, W. Yang, C. Wang, J. Hu, and S. Fu, "Chitosan nanoparticles as a novel delivery system for ammonium glycyrrhizinate," *International journal of pharmaceutics*, vol. 295, no. 1-2, pp. 235-245, 2005.
- [5] K. D. Yao, J. Liu, G. X. Cheng, X. D. Lu, H. L. Tu, and J. A. L D. Silva, "Swelling behavior of pectin/chitosan complex films," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 60, no. 2, pp. 279-283, 1996.
- [6] P. D. Hoagland and N. Parris, "Chitosan/pectin laminated films," *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, vol. 44, no. 7, pp. 1915-1919, 1996.
- [7] X. Zhao, X. Zhang, S. Tie, S. Hou, H. Wang, Y. Song, and M. Tan, "Facile synthesis of nanocarriers from chitosan and pectin with improved stability and biocompatibility for anthocyanins delivery: An in vitro and in vivo study," *Food Hydrocolloids*, vol. 109, 2020, Art. no. 106114.
- [8] B. Hastuti and D. Siswanta, "The synthesis of carboxymethyl chitosan-pectin film as adsorbent for lead (II) metal," *International Journal of Chemical Engineering and Applications*, vol. 4, no. 6, pp. 349-353, 2013.
- [9] N. P. L. Tran, P. N. Le, T. H. Nguyen, T. M. T. Tran, H. V. T. Luong, and L. N. H. Cao, "Application of response surface method (RSM) to optimize the pectin extraction from pomelo peel," (in Vietnamese), *Vietnam Trade and Industry Review*, vol. 10, pp. 92-97, 2021.
- [10] V. K. Mourya, N. Inamdara, and N. A. Tiwari, "Carboxymethyl chitosan and its applications," *Advanced Materials Letters*, vol. 1, no. 1, pp. 11-33, 2010.

- [11] S. S. Rashidova, R. Y. Milusheva, L. N. Semenova, M. Y. Mukhamedjanova, N. L. Voropaeva, S. Vasilyeva, and I. N. Ruban, "Characteristics of interactions in the pectin–chitosan system," *Chromatographia*, vol. 59, pp. 779-782, 2004.
- [12] V. B. V. Maciel, C. M. Yoshida, and T. T. Franco, "Chitosan/pectin polyelectrolyte complex as a pH indicator," *Carbohydrate Polymers*, vol. 132, pp. 537-545, 2015.
- [13] E. V. Liakos, M. Lazaridou, G. Michailidou, I. Koumentakou, D. A. Lambropoulou, D. N. Bikiaris, and G. Z. Kyzas, "Chitosan adsorbent derivatives for pharmaceuticals removal from effluents: A review," *Macromol*, vol. 1, no. 2, pp. 130-154, 2021.
- [14] R. Rakhshae and M. Panahandeh, "Stabilization of a magnetic nano-adsorbent by extracted pectin to remove methylene blue from aqueous solution: A comparative studying between two kinds of cross-linked pectin," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 189, no. 1-2, pp. 158-166, 2011.
- [15] D. Kong, and L. D. Wilson, "Uptake of methylene blue from aqueous solution by pectin–chitosan binary composites," *Journal of Composites Science*, vol. 4, no. 3, 2020, Art. no. 95.
- [16] P. Ilgin, "High removal of methylene blue dye from aqueous solution by using a novel pectin-based hydrogel," *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, vol. 102, no. 17, pp.1-19, 2020.
- [17] A. B. Albadarin, M. N. Collins, M. Naushad, S. Shirazian, G. Walker, and C. Mangwandi, "Activated lignin-chitosan extruded blends for efficient adsorption of methylene blue," *Chemical Engineering Journal*, vol. 307, pp. 264-272, 2017.
- [18] R. Huang, Q. Liu, J. Huo, and B. Yang, "Adsorption of methyl orange onto protonated cross-linked chitosan," *Arabian Journal of Chemistry*, vol. 10, no. 1, pp. 24-32, 2017.
- [19] P. T. Phan, T. T. Nguyen, and T. D. T. Ngo, "Characterizations and methyl orange adsorption capacity of activated rice husk ash," *Can Tho University Journal of Science*, vol. 42, pp. 50-57, 2016.