

Khảo sát khả năng hấp phụ xanh methylene của vật liệu hạt chitosan có cấu trúc xốp

Trần Quang Ngọc*, Hoàng Thị Trang Nguyễn, Võ Nhật Thăng



Use your smartphone to scan this QR code and download this article

TÓM TẮT

Chitosan thu được từ vỏ tôm và hạt nano SiO₂ thu được từ tro trấu đã được dùng để tổng hợp vật liệu composite chitosan - SiO₂. Với mục đích thu được vật liệu hấp phụ chitosan có cấu trúc xốp, các hạt SiO₂ trong vật liệu composite chitosan - SiO₂ đã được loại bỏ bằng dung dịch NaOH. Với định hướng ứng dụng vật liệu hấp phụ trong việc xử lý nước thải của ngành dệt nhuộm, khả năng hấp phụ xanh methylene của vật liệu chitosan có cấu trúc xốp đã được khảo sát. Kết quả khảo sát cho thấy vật liệu chitosan có cấu trúc xốp có khả năng hấp phụ tốt xanh methylene. Khả năng hấp phụ của vật liệu phụ thuộc vào nhiều yếu tố như: cấu trúc của hạt; pH của môi trường hấp phụ và nhiệt độ. Vật liệu hấp phụ được chế tạo từ composite chitosan - SiO₂ với tỷ lệ chitosan / SiO₂ bằng 1/1 (w/w) có khả năng hấp phụ tốt nhất. Vật liệu có khả năng hấp phụ tốt ở môi trường pH = 6, ở pH thấp thì khả năng hấp phụ của vật liệu bị giảm đáng kể. Nhiệt độ có ảnh hưởng lớn đến khả năng hấp phụ của vật liệu. Nhiệt độ phù hợp cho quá trình hấp phụ của vật liệu là 40 °C. Ở nhiệt độ quá cao sẽ thúc đẩy quá trình giải hấp phụ làm cho khả năng hấp phụ của vật liệu giảm. Dung lượng hấp phụ cực đại xanh methylene của vật liệu được xác định khoảng 7,25 mg/g sau thời gian hấp phụ 40 phút.

Từ khóa: composite chitosan, hạt nano SiO₂

ĐẶT VẤN ĐỀ

Chitosan là dẫn xuất của chitin, thành phần chủ yếu trong vỏ của các loại giáp xác như: cua, tôm, nhện, bọ cạp... Chitosan có ứng dụng trong nhiều lĩnh vực khác nhau như: dược phẩm, mỹ phẩm, bao gói, hấp phụ... Với cấu trúc có chứa các nhóm chức -OH và -NH₂ nên chitosan có khả năng hấp phụ tốt, nhất là khả năng hấp phụ ion của các kim loại nặng^{1,2}. Khả năng hấp phụ của chitosan phụ thuộc vào nhiều yếu tố như: khối lượng phân tử, độ deacetyl, nhiệt độ, pH môi trường...³⁻⁵. Đặc biệt, cấu trúc của vật liệu hấp phụ chitosan có ảnh hưởng rất lớn đến khả năng hấp phụ. Chitosan có cấu trúc dạng hạt hấp phụ tốt hơn rất nhiều so với dạng vảy^{3,5,6} và khi làm tăng diện tích bề mặt của hạt chitosan bằng cách chế tạo chúng ở dạng xốp thì khả năng hấp phụ tăng mạnh⁷⁻¹¹.

Trong nghiên cứu này, vật liệu hấp phụ hạt chitosan có cấu trúc xốp được chế tạo bằng cách loại bỏ SiO₂ trong cấu trúc hạt composite chitosan/SiO₂ để tạo nên các lỗ xốp trên hạt chitosan Hình 1.

Với định hướng ứng dụng trong xử lý nước thải dệt nhuộm, xanh methylene được chọn để khảo sát khả năng hấp phụ chất màu của vật liệu.

PHƯƠNG PHÁP THỰC NGHIỆM

Chế tạo chitosan từ vỏ tôm phế liệu

Chitosan được chế tạo từ vỏ tôm theo quy trình của Trang Sĩ Trung và cộng sự¹² (Hình 2):

Tính chất của chitosan thu được:

1. Khối lượng phân tử trung bình của chitosan được xác định bằng phương pháp đo độ nhớt. Chitosan thu được có phân tử lượng trung bình Mw = 183,8 kD.
2. Độ deacetyl hóa được xác định theo phương pháp quang phổ¹³. Chitosan thu được có độ deacetyl hóa DD = 84,7%.
3. Hàm lượng tro và hàm lượng protein còn lại trong sản phẩm chitosan khá thấp, lần lượt là 0,98% và 0,93%. Có thể nói chitosan thu được có độ tinh khiết khá cao (trên 98%), có thể dùng để làm vật liệu hấp phụ.

Tách SiO₂ từ tro trấu

Dựa theo quy trình của Nguyễn Trí Tuấn và cộng sự¹⁴ (Hình 3), hạt nano SiO₂ từ tro trấu được chế tạo như trong Hình 4.

Bộ môn Kỹ thuật Hóa học, Khoa Công nghệ Thực phẩm, ĐH Nha Trang, số 02 đường Nguyễn Đình Chiểu, Tp. Nha Trang, tỉnh Khánh Hòa, Việt Nam

Liên hệ

Trần Quang Ngọc, Bộ môn Kỹ thuật Hóa học, Khoa Công nghệ Thực phẩm, ĐH Nha Trang, số 02 đường Nguyễn Đình Chiểu, Tp. Nha Trang, tỉnh Khánh Hòa, Việt Nam
Email: ngoctq@ntu.edu.vn

Lịch sử

- Ngày nhận: 04-3-2019
- Ngày chấp nhận: 20-5-2019
- Ngày đăng: 31-12-2019

DOI :10.32508/stdjet.v2iSI2.467

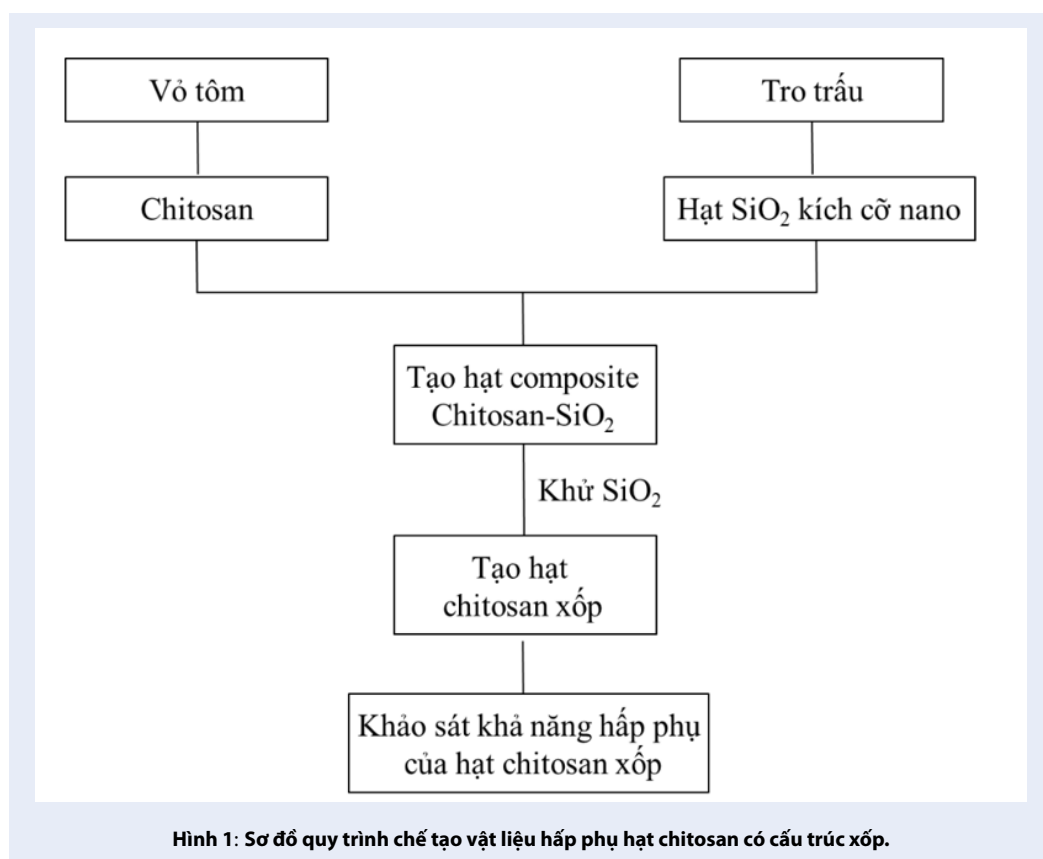


Bản quyền

© ĐHQG Tp.HCM. Đây là bài báo công bố mở được phát hành theo các điều khoản của the Creative Commons Attribution 4.0 International license.



Trích dẫn bài báo này: Ngọc T Q, Nguyễn H T T, Thăng V N. **Khảo sát khả năng hấp phụ xanh methylene của vật liệu hạt chitosan có cấu trúc xốp.** *Sci. Tech. Dev. J. - Eng. Tech.*; 2(S12):SI21-SI30.



Chế tạo composite chitosan/SiO₂ và vật liệu hấp phụ hạt chitosan xốp

Cân 2 g chitosan cho vào cốc chứa sẵn 150ml acid acetic 2%, khuấy hỗn hợp bằng máy khuấy từ cho đến khi chitosan tan hoàn toàn. Vừa cho từ từ vừa khuấy 2 g SiO₂ vào dung dịch chitosan. Tiến hành khuấy trong thời gian 12 giờ để hỗn hợp đồng nhất. Sau đó, nhỏ từng giọt hỗn hợp vào cốc thủy tinh có chứa 500 ml nước cất và khuấy mạnh trên bếp khuấy từ trong khoảng 2 giờ. Trung hòa hỗn hợp bằng NaOH 0,1 N đến khi pH = 7, có kết tủa trắng xuất hiện. Lọc rửa kết tủa nhiều lần với nước cất. Kết tủa được mang đi sấy ở nhiệt độ 80°C trong thời gian 12 giờ thu được composite chitosan/SiO₂.

Kết tủa sau khi sấy khô được nghiền mịn, sau đó cho vào 150 ml NaOH 3M và khuấy đều trên bếp khuấy từ trong 12 giờ để tách hoàn toàn SiO₂ ra khỏi kết tủa. Lọc rửa kết tủa nhiều lần với nước cất. Sau đó kết tủa được mang đi sấy ở nhiệt độ 60°C trong thời gian 6 giờ. Kết tủa sau khi sấy được nghiền mịn thu được vật liệu hấp phụ (Hình 5).

Hấp phụ xanh methylene bằng bằng chitosan cấu trúc xốp

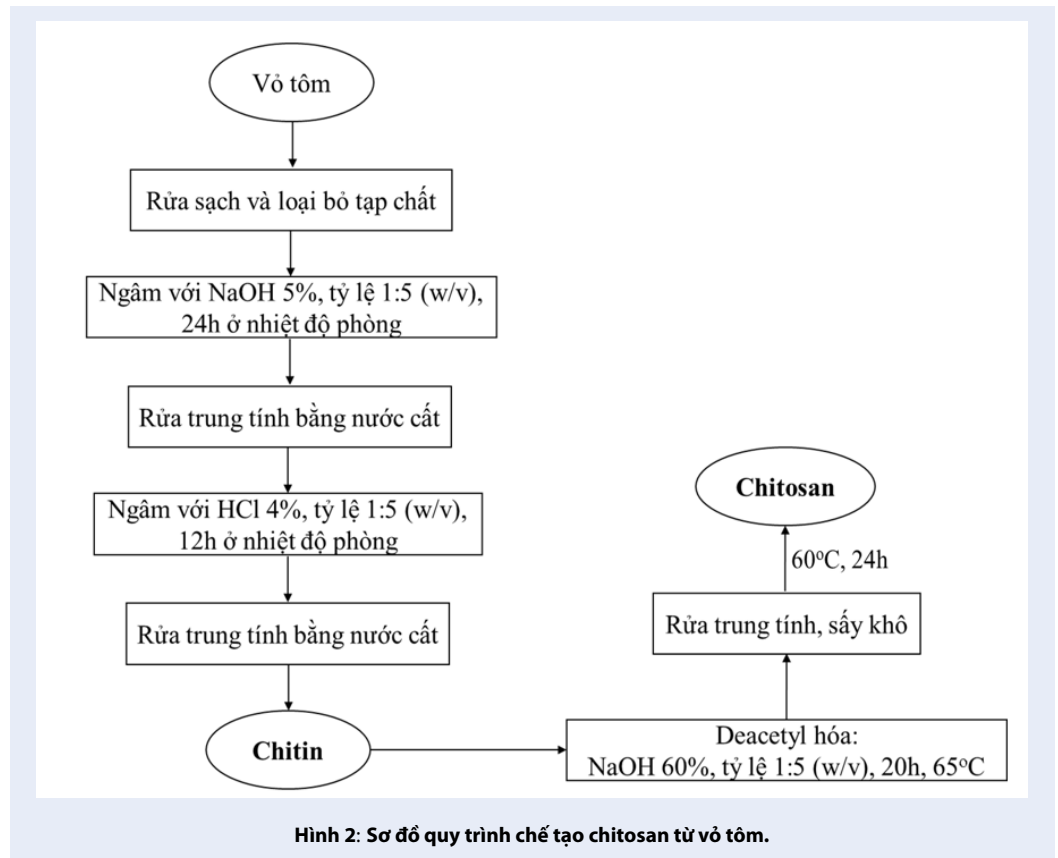
Cho khối lượng xác định vật liệu hấp phụ chitosan xốp vào dung dịch xanh methylene có nồng độ 100 mg/l. Khuấy hỗn hợp bằng máy khuấy từ để quá trình hấp phụ xảy ra. Khi quá trình hấp phụ kết thúc (hoặc sau khoảng thời gian xác định), tiến hành lọc để thu dung dịch xanh methylene còn lại. Sau đó lấy 1 ml hỗn hợp pha loãng thành 10 ml bằng nước cất và tiến hành đo độ hấp thụ quang ở $\lambda = 650$ nm để xác định nồng độ xanh methylene còn lại bằng phương pháp đường chuẩn.

Kết quả xây dựng đường chuẩn xác định nồng độ xanh methylene được trình bày trong **Bảng 1** và **Hình 6**.

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Xác định thời gian cân bằng hấp phụ - giải hấp phụ

Mẫu vật liệu hấp phụ chitosan xốp thu được từ composite chitosan/SiO₂ có tỷ lệ 1:1 (w/w) được dùng để xác định thời gian đạt cân bằng hấp phụ. Để xác định thời gian đạt cân bằng hấp phụ - giải hấp phụ xanh methylen trên chitosan xốp, tiến hành quá trình hấp phụ trong các khoảng thời gian từ 0 đến 60 phút và



Bảng 1: Số liệu xây dựng đường chuẩn xác định nồng độ xanh methylene

Mẫu	1	2	3	4	5	6
C (mg/l)	0	2	4	6	8	10
Abs	0,087	0,342	0,693	0,998	1,287	1,575

cố định khối lượng chitosan là 0,2 g, pH = 7,0, nồng độ dung dịch xanh methylene là 100 mg/l và thể tích dung dịch xanh methylene là 20 ml.

Kết quả khảo sát được trình bày trong **Bảng 2** và **Hình 7** cho thấy, khi thời gian hấp phụ tăng thì dung lượng hấp phụ tăng. Quá trình hấp phụ xảy ra nhanh chóng trong khoảng 20 phút đầu tiên, sau đó tốc độ hấp phụ chậm lại và gần như đạt cân bằng tại thời điểm 30 phút. Tuy nhiên, để đảm bảo cân bằng được thiết lập hoàn toàn, thời gian hấp phụ 40 phút được chọn cho các thí nghiệm tiếp theo.

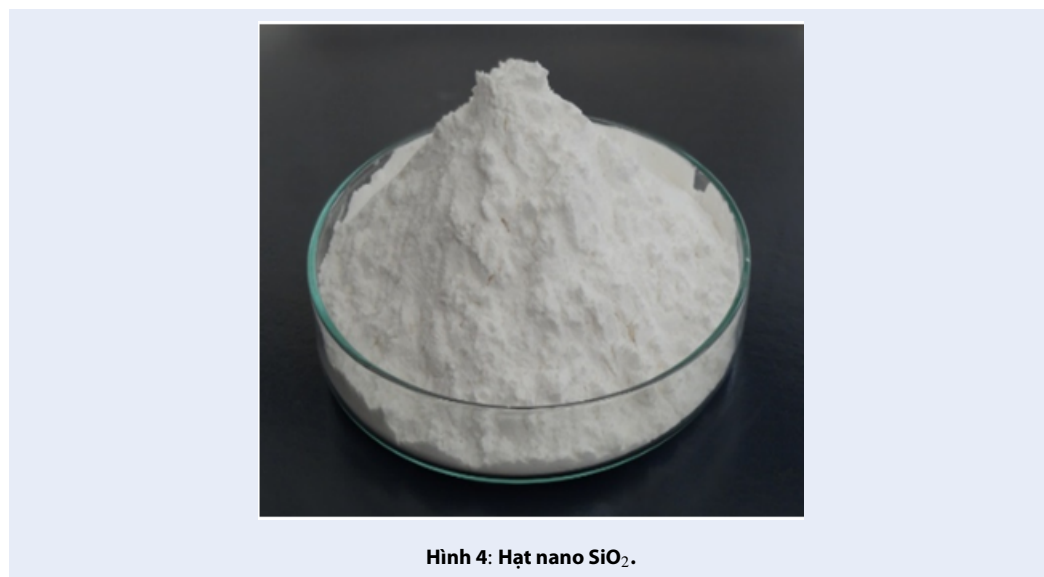
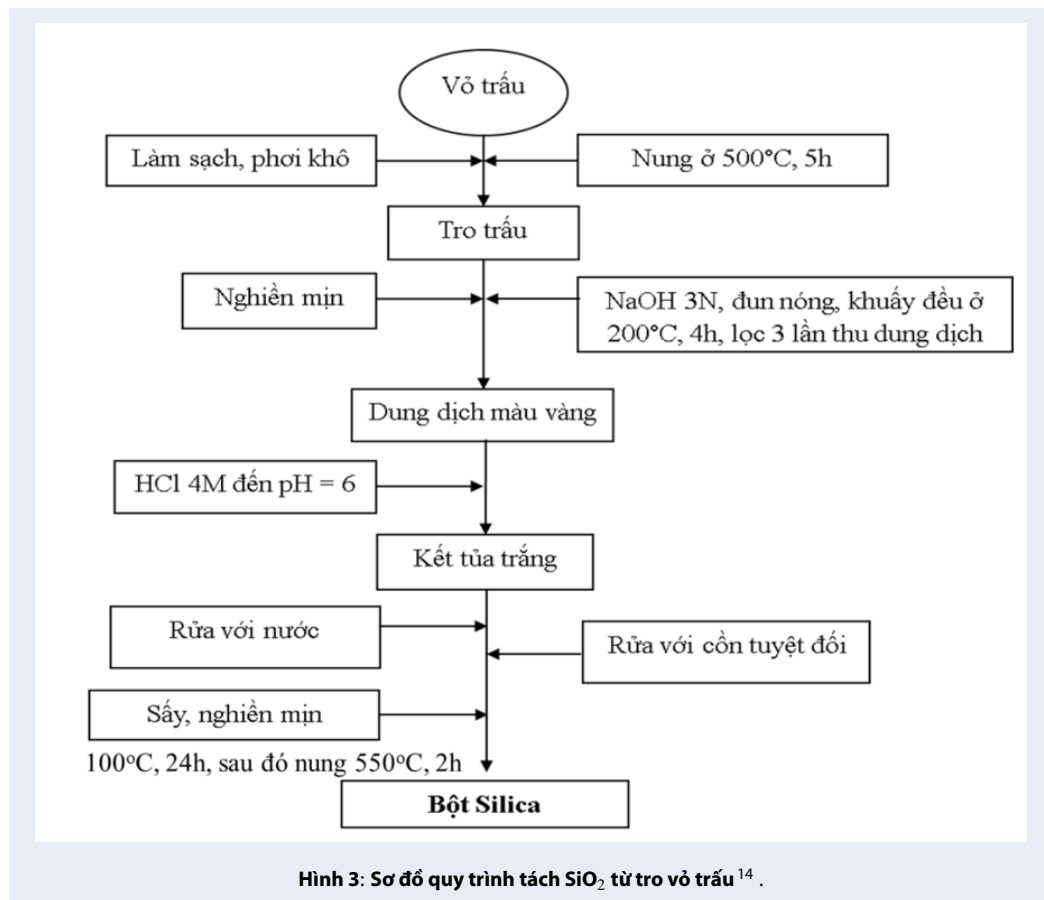
Ảnh hưởng tỷ lệ thành phần vật liệu đến khả năng hấp phụ

Vật liệu hấp phụ chitosan xốp thu được khi loại bỏ thành phần SiO₂ khỏi composite chitosane/SiO₂. Vì

vậy tỷ lệ thành phần giữa chitosan và SiO₂ trong composite chitosan/SiO₂ có ảnh hưởng đến khả năng hấp phụ của vật liệu. Năm loại vật liệu hấp phụ được chế tạo từ composite chitosan/SiO₂ có tỷ lệ thành phần khối lượng chitosan: SiO₂ lần lượt là 1/0; 1/1; 1,5/1; 2/1 và 3/1 đã được chế tạo và khảo sát khả năng hấp phụ. Quá trình hấp phụ được tiến hành ở nhiệt độ phòng, pH = 7 và trong khoảng thời gian 40 phút.

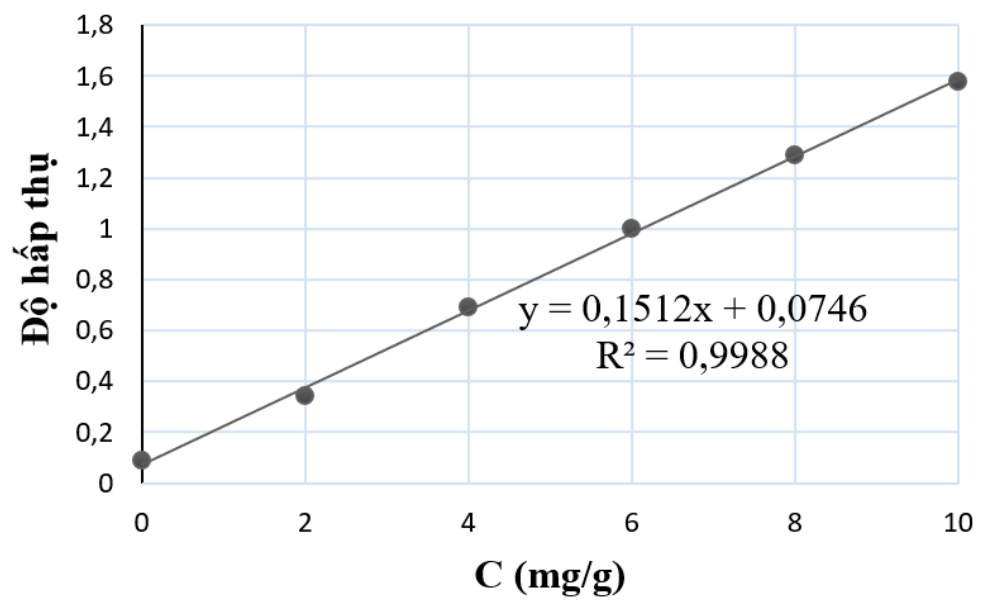
Kết quả được trình bày trên đồ thị **Hình 8**.

Tất cả các vật liệu hấp phụ chitosan xốp được chế tạo từ composite chitosan/SiO₂ đều có khả năng hấp phụ tốt hơn vật liệu hấp phụ là hạt chitosan nguyên liệu ban đầu. Kết quả này chứng tỏ khi loại bỏ SiO₂ trên hạt composite chitosan/SiO₂ đã để lại các lỗ xốp trên bề mặt hạt chitosan và làm tăng diện tích bề mặt của hạt dẫn đến khả năng hấp phụ tăng. Kết quả nghiên cứu cũng cho thấy rằng khi tỷ lệ hạt SiO₂ trong composite chitosan/SiO₂ càng cao thì cho ra vật liệu có





Hình 5: Hạt chitosan cấu trúc xốp.



Hình 6: Đường chuẩn xác định nồng độ xanh methylene.

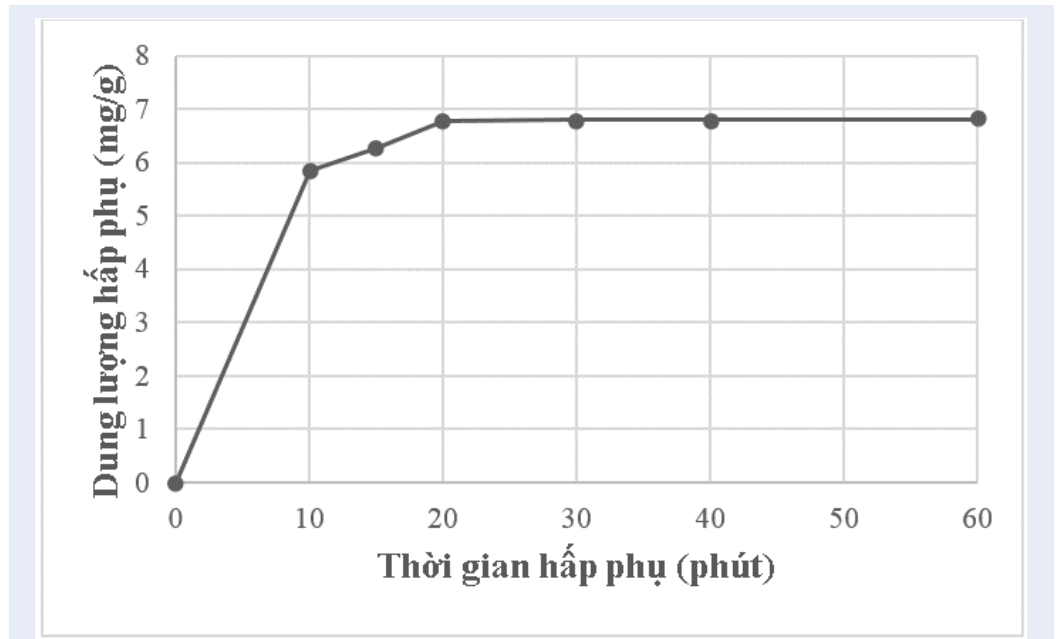
khả năng hấp phụ càng tốt. Để đảm bảo cấu trúc hạt chitosan được ổn định và khả năng hấp phụ tốt, tỷ lệ chitosan/SiO₂ 1/1 là phù hợp nhất.

Ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ

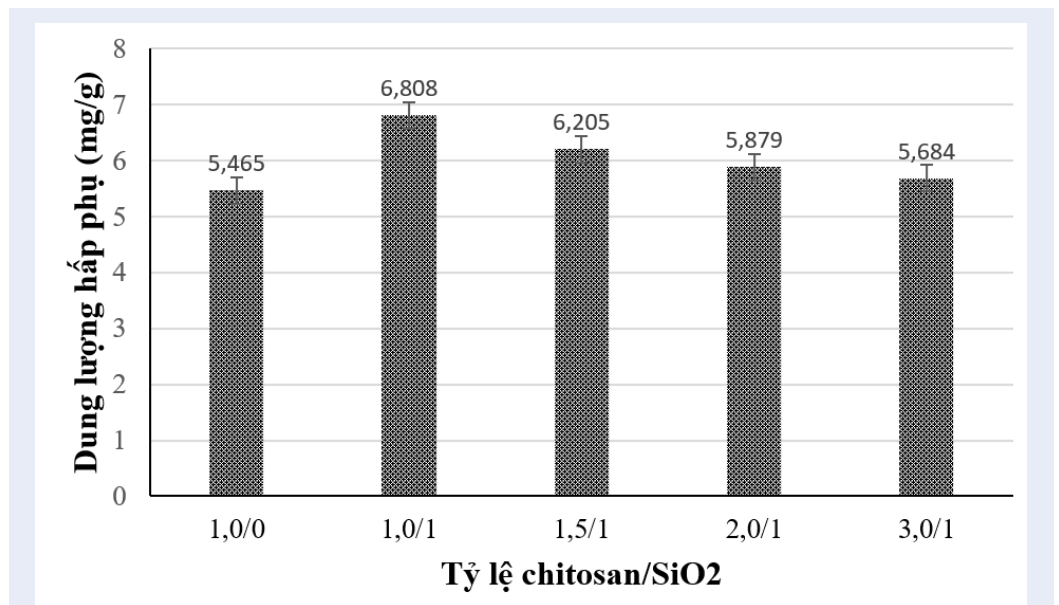
Trên mạch phân tử chitosan có chứa các nhóm chức hoạt động -OH và -NH₂. Các nhóm chức này có ảnh hưởng trực tiếp đến khả năng hấp phụ của chitosan. Khi pH của môi trường thay đổi, hoạt tính của các

nhóm chức này cũng bị ảnh hưởng, nhất là nhóm -NH₂. Vì vậy pH của môi trường sẽ có ảnh hưởng trực tiếp đến khả năng hấp phụ của vật liệu chitosan.

Vật liệu hấp phụ chitosan xốp chế tạo từ composite chitosan/SiO₂ (1/1) được sử dụng để khảo sát ảnh hưởng của pH môi trường đến khả năng hấp phụ của vật liệu. Quá trình hấp phụ được thực hiện ở điều kiện nhiệt độ phòng, pH trung tính và thời gian hấp phụ là 40 phút.



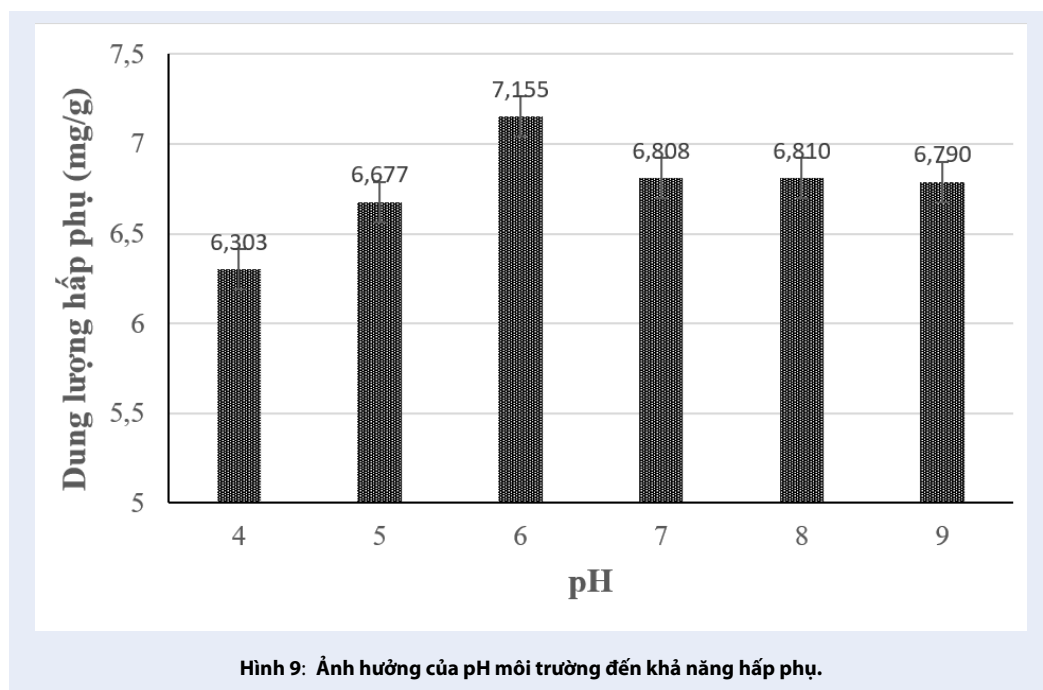
Hình 7: Sự phụ thuộc giữa dung lượng hấp phụ và thời gian hấp phụ.



Hình 8: Ảnh hưởng tỷ lệ thành phần vật liệu đến khả năng hấp phụ.

Bảng 2: Kết quả hấp phụ xanh methylene theo thời gian hấp phụ

Thời gian (phút)	Độ hấp thụ	Nồng độ xanh methylene (mg/l)	Hiệu suất hấp phụ (%)	Dung lượng hấp phụ (mg/g)
0	1,566	9,866	0	0
10	0,680	4,006	59,40	5,860
15	0,617	3,587	63,65	6,280
20	0,541	3,086	68,72	6,780
30	0,539	3,068	68,90	6,798
40	0,537	3,057	69,01	6,808
60	0,536	3,053	69,05	6,812



Hình 9: Ảnh hưởng của pH môi trường đến khả năng hấp phụ.

Kết quả được trình bày trên đồ thị **Hình 9**.

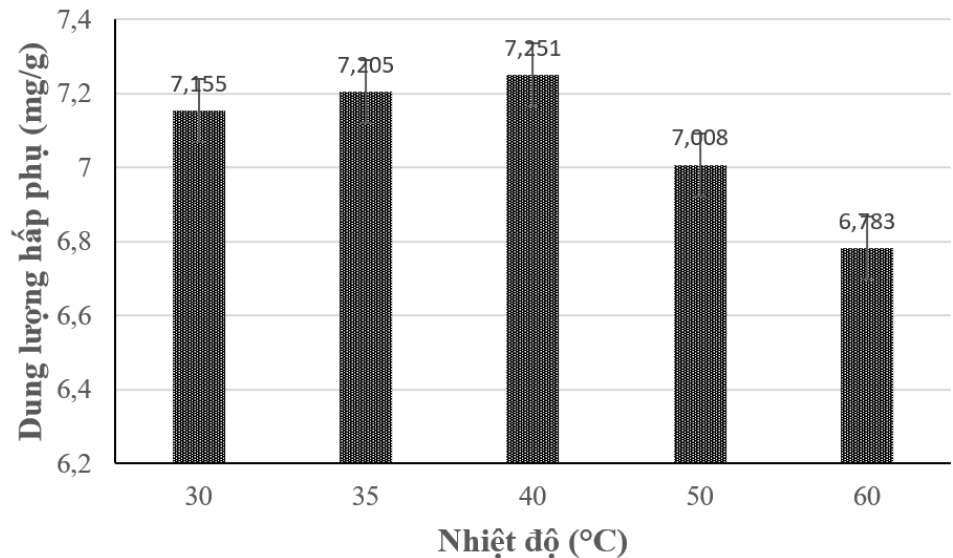
Ở môi trường pH = 6, vật liệu có khả năng hấp phụ tốt nhất với dung lượng hấp phụ đạt 7,20 mg/g. Dung lượng hấp phụ của vật liệu giảm trong môi trường có pH thấp. Kết quả này có thể được giải thích: điểm đẳng điện của chitosan phụ thuộc vào độ deacetyl hóa, thường có giá trị trong khoảng 5,5 – 6,5¹⁵, do đó ở pH thấp chitosan bị proton hóa và mạch chitosan trở nên tích điện dương do đó làm giảm khả năng hấp phụ xanh methylene. Ở môi trường trung tính và kiềm nhẹ khả năng hấp phụ của vật liệu thay đổi không đáng kể.

Ảnh hưởng của nhiệt độ đến khả năng hấp phụ

Vật liệu hấp phụ chitosan xốp chế tạo từ composite chitosan/SiO₂ (1/1) được sử dụng để khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ đến khả năng hấp phụ của vật liệu. Quá trình hấp phụ được thực hiện ở điều kiện pH = 6 và thời gian hấp phụ là 40 phút.

Kết quả được trình bày trên đồ thị **Hình 10**.

Khi tăng nhiệt độ, ban đầu khả năng hấp phụ của vật liệu tăng nhẹ. Ở nhiệt độ 40°C khả năng hấp phụ của vật liệu là tốt nhất, đạt 7,25 mg/g. Tuy nhiên khi nhiệt độ tăng lên trên 50°C thì khả năng hấp phụ lại giảm. Kết quả này có thể được giải thích như sau: quá trình hấp phụ xanh methylene lên vật liệu hấp phụ chitosan có lực hấp phụ yếu và có bản chất thuận nghịch¹⁶,



Hình 10: Ảnh hưởng của nhiệt độ đến khả năng hấp phụ.

ban đầu khi tăng nhẹ nhiệt độ sẽ thúc đẩy quá trình khuếch tán xanh methylene đến bề mặt vật liệu hấp phụ và hấp phụ trên bề mặt vật liệu nên làm tăng khả năng hấp phụ. Tuy nhiên ở nhiệt độ cao lại thúc đẩy quá trình phá vỡ liên kết giữa chất hấp phụ và chất bị hấp phụ (giải hấp phụ) và nhiệt độ cao cũng làm cho cân bằng hấp phụ dịch chuyển theo chiều thu nhiệt (là chiều giải hấp phụ), chính vì vậy làm cho dung lượng hấp phụ của vật liệu giảm. Như vậy nhiệt độ thích hợp cho quá trình hấp phụ là 40 °C.

KẾT LUẬN

Vật liệu hấp phụ chitosan có cấu trúc xốp được chế tạo từ các nguồn phế liệu vỏ tôm và tro trấu. Vật liệu hạt chitosan xốp hấp phụ tốt xanh methylene. Khả năng hấp phụ của vật liệu phụ thuộc vào cấu trúc của hạt, pH của môi trường và nhiệt độ. Vật liệu chế tạo từ composite chitosan/SiO₂ tỷ lệ 1/1 (w/w) có khả năng hấp phụ tốt nhất ở điều kiện pH = 6, nhiệt độ 40°C. Dung lượng hấp phụ lớn nhất đạt 7,25 mg/g sau 40 phút hấp phụ.

XUNG ĐỘT LỢI ÍCH

Nhóm tác giả xin cam đoan rằng không có bất kỳ xung đột lợi ích nào trong công bố bài báo.

ĐÓNG GÓP CỦA CÁC TÁC GIẢ

- Trần Quang Ngọc: Tác giả chính, đưa ra hướng nghiên cứu, viết bài
- Hoàng Thị Trang Nguyễn: Cộng tác hướng dẫn thực nghiệm, đóng góp ý kiến biện luận kết quả

- Võ Nhật Thăng: Làm thực nghiệm, kiểm tra lại bản thảo, góp ý bản thảo

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Zang L, Zeng Y, Cheng Z. Removal of heavy metal ions using chitosan and modified chitosan: A review. *Journal of Molecular Liquids*. 2016;214:175–191. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2015.12.013>.
2. Ngah WSW, Teong LC, Hanafiah MAKM. Adsorption of dyes and heavy metal ions by chitosan composites: A review. *Carbohydrate Polymers*. 2011;83(4):1446–1456. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.11.004>.
3. Karthikeyan G, Anbalagan K, Muthulakshmi AN. Adsorption dynamics and equilibrium studies of Zn(II) on ton chitosan. *Indian Academic of Science*. 2004;116(2):119–127. Available from: <https://doi.org/10.1007/BF02708205>.
4. Patchara K, Chanyut P, Fuangfa U. Preconcentration of heavy metals from aqueous solution using chitosan flake. *Journal of scientific research, Chulalongkorn University*. 2005;30(1):87–95.
5. Ngah WSW, Kamari A, Fatinathan S, Ng PW. Adsorption of chromium from aqueous solution using chitosan beads. *Adsorption*. 2006;12:249–257. Available from: <https://doi.org/10.1007/s10450-006-0501-0>.
6. Ngah WSW, Ab SG, Hoon LL. Comparative adsorption of lead(II) on flake and bead-types of chitosan. *Journal of Chinese Chemical Society*. 2002;49:625–628. Available from: <https://doi.org/10.1002/jccs.200200096>.
7. Tzu-Yang H, et al. Effects of Acylation and Crosslinking on the Material Properties and Cadmium Ion Adsorption Capacity of Porous Chitosan Beads. *Separation Science and Technology*. 1995;30(12). Available from: <https://doi.org/10.1080/01496399508021395>.
8. Rorrer GL, et al. Synthesis of porous-magnetic chitosan beads for removal of cadmium ions from wastewater. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 1993;32(9):2170–2178. Available from: <https://doi.org/10.1021/ie00021a042>.

9. Kawamura Y, et al. Breakthrough curve for adsorption of mercury (II) on polyaminated highly porous chitosan beads. *Water Science and Technology*. 1997;35(7):97–105. Available from: <https://doi.org/10.2166/wst.1997.0265>.
10. Fan Zhao, et al. Preparation of porous chitosan gel beads for copper(II) ion adsorption. *Journal of Hazardous Materials*. 2007;147(1-2):67–73. PMID: 17258856. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.12.045>.
11. Tae YK, et al. Adsorption equilibria of reactive dye onto highly polyaminated porous chitosan beads. *Korean Journal of Chemical Engineering*. 2005;22(5):691–696. Available from: <https://doi.org/10.1007/BF02705784>.
12. Trang ST, Nguyen AT, Tran TL, Nguyen HPT. Chitin-chitosan từ phế liệu thủy sản và ứng dụng. NXB Nông nghiệp. 2010;
13. Su CT, Eugene K, Teck KT, Sek MW. The degree of deacetylation of chitosan: advocating the first derivative UV-spectrophotometry method of determination. *Talanta*. 1998;45(4):713–719. Available from: [https://doi.org/10.1016/S0039-9140\(97\)00288-9](https://doi.org/10.1016/S0039-9140(97)00288-9).
14. Nguyen TT, Nguyen MPH, Ho NTT, Pham TBT, Nguyen TKC, Le VN, et al. Tổng hợp hạt nano SiO₂ từ tro vỏ trấu bằng phương pháp kết tủa. *Tạp chí Khoa học Trường Đại học Cần Thơ Phần A: Khoa học Tự nhiên, Công nghệ và Môi trường*. 2014;32:120–124.
15. Amirali P, Jian L, Gao Q, Lu M, Shi ZQ. A pH-responsive drug delivery system based on chitosan-coated mesoporous silica nanoparticles. *Journal of Materials Chemistry*. 2012;p. 22. Available from: <https://doi.org/10.1039/c2jm30501a>.
16. Ahmad BA, Maurice NC, Mu N, Saeed S, Gavin W, Mangwandi C. Activated lignin-chitosan extruded blends for efficient adsorption of methylene blue. *Chemical Engineering Journal*. 2017;307(1):264–272. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.08.089>.

Investigation of methylene blue adsorption capacity of porous chitosan particles

Tran Quang Ngoc*, Hoang Thi Trang Nguyen, Vo Nhat Thang



Use your smartphone to scan this QR code and download this article

ABSTRACT

Chitosan obtained from shrimp shells and SiO₂ nanoparticles obtained from rice husk ash were used to synthesize chitosan - SiO₂ composite materials. In order to obtain a porous chitosan adsorbent, the SiO₂ particles in the chitosan - SiO₂ composite material were removed with NaOH solution. With the orientation of applying adsorbent in wastewater treatment of textile industry, the ability of methylene blue adsorption of chitosan with porous structure has been investigated. Survey results show that chitosan has porous structure with good adsorption capacity of methylene blue. The adsorption capacity of materials depends on many factors such as: structure of particles; pH of adsorption medium and temperature. Adsorbent material is made of composite chitosan - SiO₂ with the ratio of chitosan/SiO₂ equal to 1/1 (w/w) with the best adsorption capacity. Materials with good adsorption capacity at pH = 6, at low pH, the adsorption capacity of the material is significantly reduced. Temperature has a great influence on the adsorption capacity of the material. The suitable temperature for adsorption of materials is 40 °C. With a higher temperature, the desorption process will be accelerated. This makes the adsorption capacity of the material decrease. The maximum methylene blue adsorption capacity of the material is determined about 7.25 mg/g after 40 minutes of adsorption time.

Key words: SiO₂, composite chitosan, chitosan particles

Department of Chemical Engineering,
Faculty of Food Technology, Nha Trang
University, 02 Nguyen Dinh Chieu street,
Nha Trang City, Khanh Hoa Province,
Vietnam

Correspondence

Tran Quang Ngoc, Department of
Chemical Engineering, Faculty of Food
Technology, Nha Trang University, 02
Nguyen Dinh Chieu street, Nha Trang
City, Khanh Hoa Province, Vietnam
Email: ngoctq@ntu.edu.vn

History

- Received: 04-3-2019
- Accepted: 20-5-2019
- Published: 31-12-2019

DOI : 10.32508/stdjet.v2iSI2.467



Copyright

© VNU-HCM Press. This is an open-access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution 4.0 International license.



Cite this article : Ngoc T Q, Nguyen H T T, Thang V N. **Investigation of methylene blue adsorption capacity of porous chitosan particles.** *Sci. Tech. Dev. J. – Engineering and Technology*; 2(SI2):SI21-SI30.