

# HẤP THU CÁC ION KIM LOẠI $Zn^{2+}$ VÀ $Cd^{2+}$ BẰNG NANO CHITOSAN CHẾ TẠO TỪ CHITOSAN CẮT MẠCH BẰNG BỨC XẠ Co-60

LÊ XUÂN CƯỜNG, NGUYỄN TRỌNG HOÀNH PHONG, NGUYỄN DUY HẠNG, LÊ VĂN TOÀN, NGUYỄN TẤN MÃN, LÊ HỮU TU, TRẦN THỊ TÂM, NGUYỄN MINH HIỆP, PHẠM BẢO NGỌC, VŨ NGỌC BÍCH ĐÀO

*Trung tâm Công nghệ bức xạ, Viện Nghiên cứu hạt nhân*

*Email: xuancuongtk85@gmail.com*

## Tóm tắt

Chitosan (CTS) khối lượng phân tử thấp được tạo ra bằng kỹ thuật chiếu xạ gamma Co-60. Hạt nano chitosan (N-CTS) được điều chế từ chitosan khối lượng phân tử thấp bằng kỹ thuật tạo gel ion hóa với tác nhân tạo liên kết ngang natri tripolyphosphat (TPP). Các thông số ảnh hưởng đến kích thước hạt như hàm lượng chitosan, khối lượng phân tử của chitosan và nồng độ TPP sử dụng cũng được nghiên cứu. Các đặc trưng của N-CTS được xác định bằng phổ hồng ngoại chuỗi Fourier (FT-IR), tán xạ ánh sáng động (DLS) và kính hiển vi điện tử quét (SEM). Khả năng hấp thụ các ion kim loại của N-CTS và các mô hình đẳng nhiệt đã được khảo sát.

*Từ khóa: cắt mạch bức xạ, hấp phụ, ion kim loại, nano chitosan..*

## 1. MỞ ĐẦU

Hiện nay, hoạt động sản xuất công nghiệp, nông nghiệp đã thải trực tiếp chất thải có chứa các ion kim loại nặng vào nguồn nước gây ảnh hưởng xấu đến môi trường sinh thái và sức khỏe con người. Vì vậy, việc thu gom, tách loại các kim loại nặng ra khỏi nguồn nước là một vấn đề cần thiết. Ngày nay, tổng hợp vật liệu hấp phụ ion kim loại từ các polymer có nguồn gốc tự nhiên (chitosan, cellulose, ..... ) là trong những hướng nghiên cứu đang được các nhà khoa học quan tâm. Trong những năm gần đây nhiều nghiên cứu sử dụng chitosan để hấp phụ các ion kim loại nặng và kim loại chuyển tiếp [1, 2]. Phạm vi và hiệu quả ứng dụng của chitosan được mở rộng khi khối lượng phân tử của chúng được giảm cấp bằng bức xạ gamma [3,4]. Nghiên cứu sử dụng N-CTS thay thế chitosan là hướng nghiên cứu ứng dụng nhiều tiềm năng trong công nghệ sinh học, hóa học và môi trường [5, 6, 7]. N-CTS với kích thước hạt cỡ nano mét, có diện tích bề mặt lớn để hấp thụ các ion kim loại [7, 8]. Bài viết trình bày các kết quả nghiên cứu về ảnh hưởng của các thông số đến kích thước hạt và khả năng hấp phụ các ion kim loại của N-CTS từ chitosan cắt mạch bằng bức xạ Co-60.

## 2. NỘI DUNG

### 2. 1. Đối tượng và Phương pháp

#### 2.1.1. Đối tượng nghiên cứu

- Chitosan từ vỏ cua khối lượng phân tử  $M_w \sim 101,9$  kDa, độ Deacetyl là 78,33%
- Chuẩn đa nguyên tố, Merck (Cu, Cd, Fe, Pb, Zn...)
- Các hóa chất chuẩn phân tích PA của Merck:  $Na_5P_3O_{10}$  (TPP);  $CdSO_4$ ;  $Zn(NO_3)_2$ ; NaOH;  $HNO_3$ ;  $CH_3COONa$ ;  $CH_3COOH$ ;  $H_2O_2$  ...
- Nước cất 3 lần được sử dụng cho thí nghiệm.

#### 2.1.2. Phương pháp nghiên cứu

- **Cắt mạch chitosan bằng kỹ thuật chiếu xạ gamma Co-60**

Cân 5 g Chitosan ngâm trương 1 giờ trong 10 mL dung dịch  $H_2O_2$  5% [4, 6], sau đó đem chiếu xạ ở liều xạ 10 kGy bằng thiết bị chiếu xạ gamma Co-60 GC - 5000 (BRIT, Ấn Độ), hoạt độ 4000Ci, suất liều 2,0 kGy/giờ (trung tâm buồng chiếu). Mẫu sau khi chiếu xạ sẽ được xác định khối lượng phân tử trung bình bằng sắc ký gel GPC trên máy LC-20AD Shimadzu. Chất chuẩn là Pullulan có  $M_w$  từ 12.200 đến 100.000 Da, dung môi pha động là  $CH_3COOH$  0,25M/ $CH_3COONa$  0,25M với tốc độ bơm 0,5mL/phút, nhiệt độ cột 40<sup>0</sup> C [6].

- **Điều chế N-CTS bằng kỹ thuật tạo gel ion hóa với tác nhân natri tripolyphosphat**

N-CTS được điều chế bằng kỹ thuật tạo gel ion hóa với tác nhân tạo liên kết ngang là TPP [5, 6]. Chitosan được hòa tan có nồng độ 3 g/L trong dung dịch axit acetic 2%, sau đó nhỏ từ từ từng giọt 50 ml dung dịch TPP với nồng độ khác nhau, khuấy ở tốc độ 1000 vòng/phút. Các hạt N-CTS tạo thành trong dung dịch được xác định kích thước hạt bằng phương pháp DLS trên máy đo kích thước hạt và thế zeta Zetasizer nano SZ (Anh) [6]. Hạt N-CTS được nhận bằng phương pháp ly tâm với tốc độ 12000 vòng/phút trong 30 phút sau đó đông khô trên thiết bị IShinBioBase (Hàn Quốc). Xác định các đặc trưng tính chất của N-CTS bằng phân tích phổ FT-IR và SEM.

- **Khảo sát khả năng hấp phụ các ion kim loại của N-CTS**

Cân 0,1 g N-CTS rồi lần lượt cho vào bình tam giác 250 ml chứa 50 mL dung dịch các ion  $Zn^{2+}$  và  $Cd^{2+}$  khuấy ở tốc độ 250 vòng/phút. Khảo sát ảnh hưởng của pH, thời gian khuấy và nồng độ ion kim loại khác nhau đến khả năng hấp phụ của N-CTS. Dung dịch sau khi khuấy được ly tâm với tốc độ 12000 vòng/phút trong 10 phút. Lấy dung dịch xác định lượng ion kim loại còn lại bằng phương pháp AAS trên máy quang phổ hấp thụ nguyên tử Shimadzu AA-6800 (Nhật Bản).

Hiệu suất hấp phụ được tính theo công thức:

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

Dung lượng hấp phụ được tính theo công thức:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{W} \quad (2)$$

Trong đó:  $C_0$  là nồng độ ion kim loại ban đầu trong dung dịch (mg/L),  $C_e$  là nồng độ ion kim loại còn lại trong dung dịch (mg/L),  $V$  là thể tích dung dịch (L),  $W$  là khối lượng chất hấp phụ đã dùng (g).

- **Mô hình đẳng nhiệt**

Mô hình đẳng nhiệt mô tả quá trình tương tác giữa chất hấp phụ và ion kim loại bị hấp phụ có dạng tuyến tính như sau [7, 8]:

Mô hình đẳng nhiệt Langmuir:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_{\max}} + \frac{1}{q_{\max} \cdot K_L} \quad (3)$$

Mô hình đẳng nhiệt Freundlich:

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (4)$$

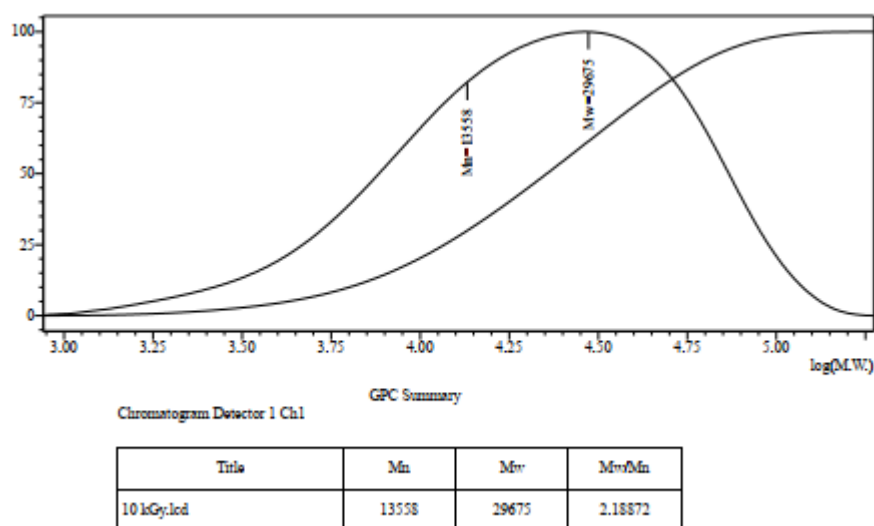
Trong đó:  $q_e$  là dung lượng hấp phụ tại thời điểm cân bằng (mg/g),  $q_{\max}$  là dung lượng hấp phụ cực đại (mg/g),  $C_e$  là nồng độ của chất tan trong pha lỏng ở trạng thái cân bằng (mg/L),  $K_L$ : hằng số hấp phụ Langmuir,  $K_F$  và  $n$ : các hằng số Freundlich.

## 2.2. Kết quả

### 2.2.1. Khối lượng phân tử của chitosan

Khối lượng phân tử của CTS sau khi cắt mạch bằng kỹ thuật chiếu xạ gamma Co-60 ở liều xạ 10 kGy được xác định bằng phương pháp sắc ký gel thẩm qua (GPC). Kết quả được thể hiện ở hình 1.

Chitosan sau khi chiếu xạ có khối lượng phân tử trung bình khối ( $M_w$ ) của CTS là 29,67 kDa; khối lượng phân tử trung bình số ( $M_n$ ) là 13,55 và chỉ số đa phân tán (PI) là 2,18.



Hình 1. Sắc ký đồ GPC của chitosan chiếu xạ 10 kGy

## 2.2.2. Ảnh hưởng của một số thông số kỹ thuật đến kích thước hạt N-CTS

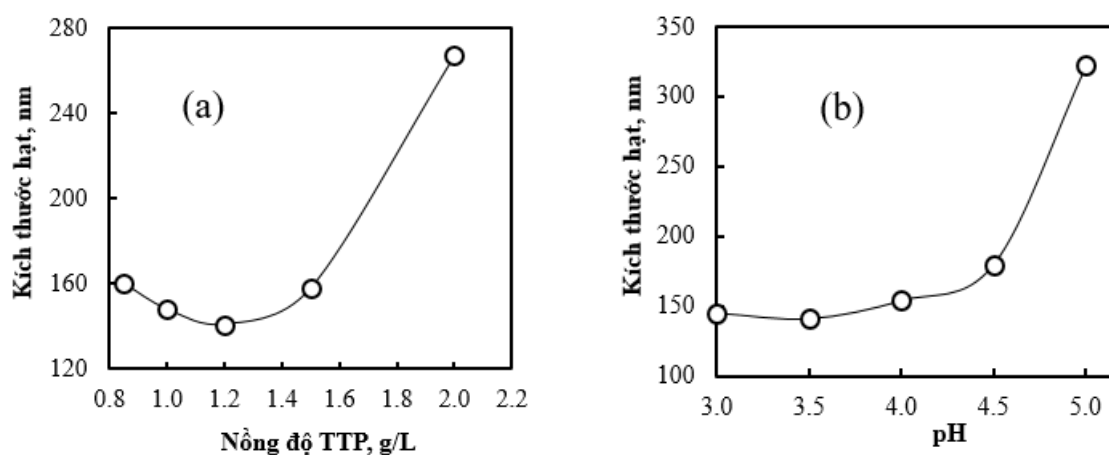
### *Ảnh hưởng của nồng độ TPP*

Kết quả khảo sát ảnh hưởng của nồng độ đến kích thước hạt N-CTS tạo thành với chitosan  $M_w \sim 29,67$  kDa ở nồng độ 3 g/L được trình bày trong hình 2.a

Hạt N-CTS tạo thành có kích thước hạt trung bình nhỏ nhất là 141 nm ở nồng độ TPP là 1,2 g/L tương ứng với tỷ lệ CTS:TPP 5:1 (w/w).

### *Ảnh hưởng của pH dung dịch chitosan:*

Kết quả khảo sát ảnh hưởng pH của dung dịch chitosan đến kích thước hạt N-CTS tạo thành được trình bày ở hình 2.b. Kích thước hạt N-CTS lớn khi pH của dung dịch chitosan cao. Trong khoảng pH từ 3-3,5 hạt N-CTS có kích thước từ 141- 145 nm. Nhưng khi tăng pH lên từ 4,5 đến 5,0 thì hạt N-CTS có kích thước lớn hơn

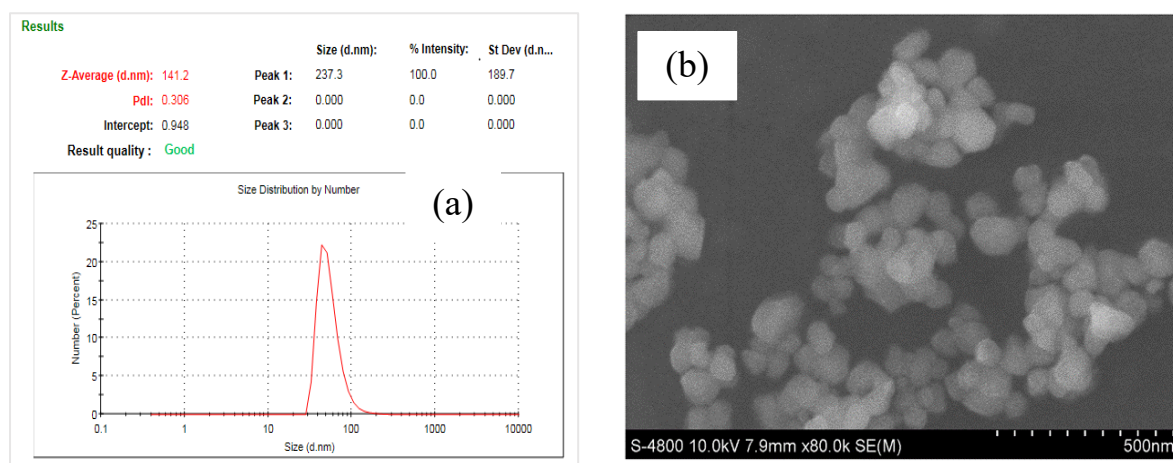


Hình 2. Ảnh hưởng của nồng độ TPP (a) và pH (b) đến kích thước hạt N-CTS

### *Các đặc trưng tính chất của N-CTS*

- *Ảnh SEM và sự phân bố kích thước hạt của N-CTS:* Trình bày ở hình 3.a và 3.b

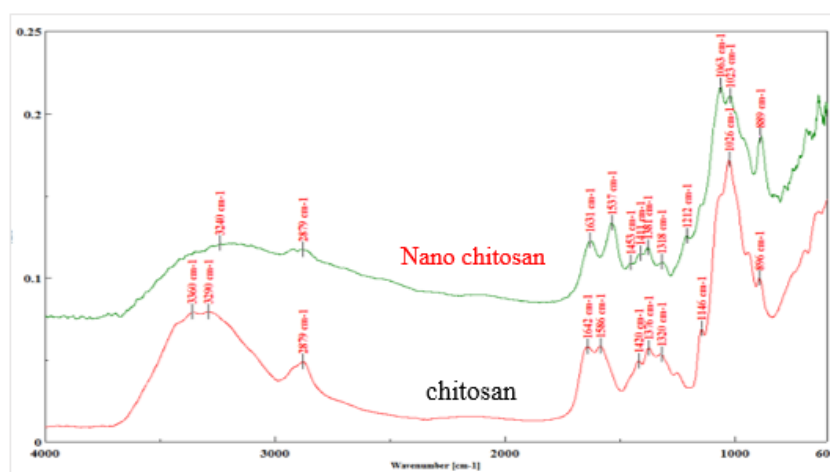
Kết quả khảo sát sự phân bố kích thước hạt của N-CTS chế tạo từ chitosan 29,67 kDa được thể hiện ở hình 3.a cho thấy, hạt N-CTS phân bố tập trung và có kích thước hạt trung bình khoảng 141 nm với nồng độ TPP 1,2 g/L và pH dung dịch chitosan là 3,5. Kết quả chụp ảnh SEM của N-CTS ở hình 3.b cho thấy N-CTS tạo thành có kích thước hạt tương đối đồng đều.



**Hình 3. Ảnh phân bố kích thước hạt (a) và SEM (b) của N-CTS**

- **Phổ FT-IR:**

Kết quả hình 4 cho thấy phổ FT-IR có sự chuyển dịch đỉnh  $3360\text{ cm}^{-1}$  và  $3290\text{ cm}^{-1}$  của chitosan về đỉnh  $3240\text{ cm}^{-1}$  của N-CTS. Đồng thời xuất hiện đỉnh hấp thụ ở  $1212\text{ cm}^{-1}$  đặc trưng cho dao động của nhóm  $\text{-P=O}$ . Đỉnh hấp thụ ở  $1586\text{ cm}^{-1}$  đặc trưng cho dao động của  $\text{-NH}_2$  của chitosan với N-CTS dịch chuyển về  $1537\text{ cm}^{-1}$ . Điều này chứng tỏ TTP đã liên kết với nhóm  $\text{NH}_2$  trong N-CTS.



**Hình 4. Phổ hồng ngoại của N-CTS và chitosan**

**2.2.3. Khả năng hấp phụ các ion kim loại của N-CTS**

Khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến hiệu suất hấp phụ các ion kim loại  $\text{Zn}^{2+}$  và  $\text{Cd}^{2+}$  của N-CTS có kích thước hạt trung bình là  $141\text{ nm}$ .

**Ảnh hưởng của pH:**

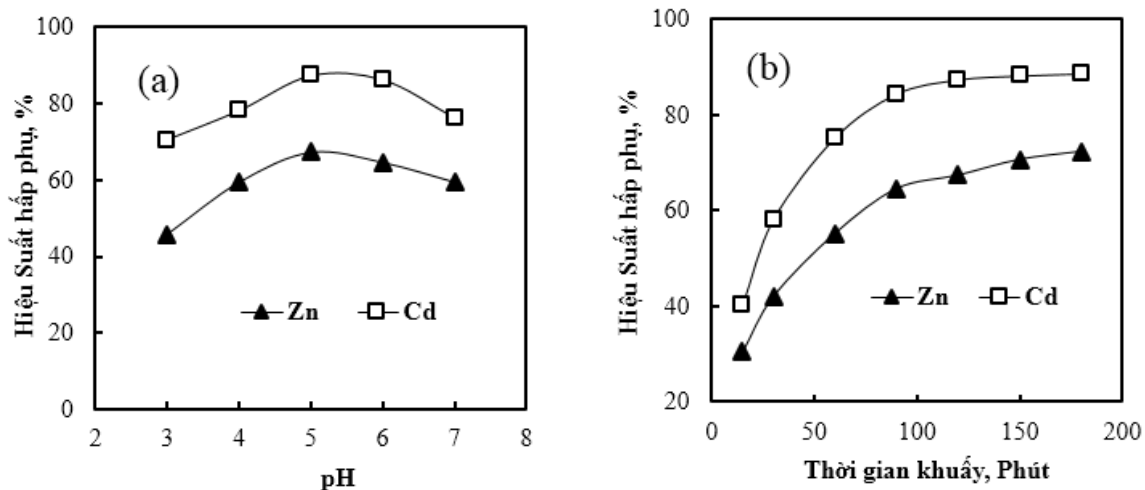
Khảo sát ảnh hưởng của pH đến hiệu suất hấp phụ các ion  $\text{Zn}^{2+}$  và  $\text{Cd}^{2+}$  của N-CTS với thời gian khuấy là 120 phút được trình bày ở hình 4.a

Kết quả khảo sát cho thấy hiệu suất hấp phụ của N-CTS đạt giá trị cao nhất ở pH 5 đối với các  $\text{Zn}^{2+}$  và  $\text{Cd}^{2+}$  lần lượt là 67,39 % và 87,43 %.

**Ảnh hưởng của thời gian khuấy:**

Khảo sát ảnh hưởng của thời gian khuấy đến hiệu suất hấp phụ các ion  $\text{Zn}^{2+}$  và  $\text{Cd}^{2+}$  của N-CTS ở pH= 5 được trình bày ở hình 4.b

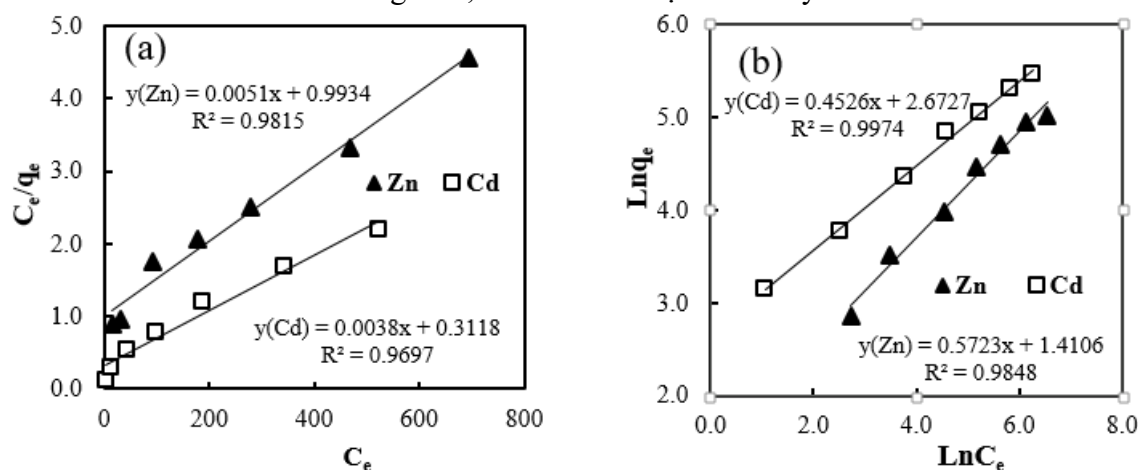
Kết quả khảo sát cũng chỉ ra rằng, hiệu suất hấp phụ các ion kim loại của vật liệu N-CTS tăng lên theo thời gian khuấy. Thời gian khuấy tối ưu của ion  $\text{Zn}^{2+}$  là 150 phút với hiệu suất hấp phụ 70,67 % và  $\text{Cd}^{2+}$  120 phút là 87,43 %.



Hình 5. ảnh hưởng pH (a) và thời gian khuấy (b)

### 2.2.4. Mô hình đẳng nhiệt

Mô hình đẳng nhiệt được dùng để mô tả sự hấp phụ các ion  $Zn^{2+}$  và  $Cd^{2+}$  lên vật liệu nanochitosan như mô hình Langmuir, Freundlich được trình bày ở hình 6.



Hình 6. Mô hình đẳng nhiệt Langmuir (a) và Freundlich (b)

Kết quả tính toán dựa trên mô hình đẳng nhiệt Langmuir và Freundlich được trình bày ở bảng sau:

Bảng 1. các tham số mô hình đẳng nhiệt Langmuir và Freundlich

Ion	Mô hình	Langmuir			Freundlich		
		$q_{max}(mg/g)$	$K_L(L/mg)$	$R^2$	$K_F(mg/g)$	$n$	$R^2$
$Zn^{2+}$		196,08	0,005	0,9815	4,10	1,75	0,9848
$Cd^{2+}$		263,16	0,012	0,9697	14,48	2,21	0,9974

Theo mô hình đẳng nhiệt Langmuir tính toán được dung lượng hấp phụ cực đại cho ion  $Zn^{2+}$  là 196,08 mg/g và ion  $Cd^{2+}$  là 263,16 mg/g. Hệ số tương quan cho thấy mô hình đẳng nhiệt Freundlich ( $Zn^{2+}$ ,  $R^2 = 0,9848$  và  $Cd^{2+}$ ,  $R^2 = 0,9974$ ) cao hơn mô hình đẳng nhiệt Langmuir ( $Zn^{2+}$   $R^2 = 0,9815$  và  $Cd^{2+}$   $R^2 = 0,9697$ ) cho thấy sự hấp phụ các ion  $Zn^{2+}$  và  $Cd^{2+}$  của N-CTS phù hợp với mô hình đẳng nhiệt Freundlich [7, 8].

### 2.3. Bàn luận

Từ các kết quả nghiên cứu cho thấy kích thước hạt N-CTS tạo thành bị ảnh hưởng của nồng độ TPP và pH của dung dịch CTS. Với nồng độ TPP thấp không đủ để tạo các liên kết với phân tử chitosan, khi tăng nồng độ TPP phân tử chitosan có xu hướng liên kết chặt chẽ với nhau thông qua liên kết ngang làm cho kích thước hạt nano nhỏ lại. Nhưng khi nồng độ

TTP quá cao thì các hạt nano có xu hướng kết hợp lại với nhau tạo thành hạt có kích thước lớn hơn. Ảnh hưởng pH của dung dịch CTS đến kích thước hạt N-CTS có thể giải thích khi pH tăng dần sẽ diễn ra sự trung hòa về mặt điện tích trong dung dịch chitosan, nhóm  $-NH_3^+$  sẽ bị mất  $H^+$  trở thành  $-NH_2$  làm cho các phân tử chitosan kém linh động hơn gây hiện tượng tụ hạt làm cho kích thước hạt tăng. Kết quả nghiên cứu phù hợp với nghiên cứu của Nguyen Trong Hoanh Phong và cộng sự [6]. Hạt N-CTS tạo thành có kích thước hạt tương đối đồng đều.

Khả năng hấp phụ các ion kim loại của N-CTS ảnh hưởng của các yếu tố như thời gian khuấy, pH... Trong đó, pH là một tham số hết sức quan trọng cho quá trình hấp phụ các ion kim loại của N-CTS. khi môi trường dung dịch có pH thấp, các cation kim loại phải cạnh tranh rất mạnh với ion  $H^+$  đồng thời có sự proton hóa các nhóm ( $-NH_2$ ) của N-CTS trong acid tạo thành ( $-NH_3^+$ ) gây ra lực đẩy tĩnh điện đối với cation kim loại dẫn đến làm giảm khả năng hấp phụ ion kim loại. Tuy nhiên nếu pH tiếp tục tăng thì các ion kim loại có xu hướng tạo thành hình thành dạng phức hydroxy làm giảm khả năng hấp phụ [8]. Với dung lượng hấp phụ các ion kim loại của N-CTS lớn vì vậy có thể ứng dụng giải quyết vấn đề ô nhiễm kim loại nặng trong môi trường nước.

### 3. KẾT LUẬN

Hạt N-CTS được điều chế từ chitosan có khối lượng phân tử 29,67 kDa bằng phương pháp tạo gel ion hóa với tác nhân tạo liên kết ngang TPP có kích thước hạt nano 141nm với nồng độ TTP 1,2 g/L và pH của dung dịch chitosan bằng 3,5. Hạt N-CTS tạo thành có hình cầu và phân bố khá đồng đều. Kết quả khảo sát hấp thụ các ion kim loại  $Zn^{2+}$  và  $Cd^{2+}$  của N-CTS có hiệu suất hấp phụ cao nhất ở pH 5 và thời gian khuấy 150 phút đối với ion  $Zn^{2+}$ , 120 phút với ion  $Cd^{2+}$ . Dung lượng hấp phụ cực đại của ion  $Zn^{2+}$  và  $Cd^{2+}$  lần lượt là 196,08 và 263,16 mg/g. Quá trình hấp phụ của N-CTS phù hợp với mô hình đẳng nhiệt Freundlich

### TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Ahmad, Shakeel Ahmed, Babu Lal Swami, Saiqa Ikram, "Adsorption of heavy metal ions: Role of chitosan and cellulose for water treatment", *International Journal of Pharmacognosy*, 2 (6), 280-289, 2015.
- [2] A.J. Varma, S.V. Deshpande, J.F. Kennedy, "Metal complexation by chitosan and its derivatives", *Carbohydrate Polymers*, 55, 77-93, 2004.
- [3] Daniel Elieh-Ali-Komi, Hamblin MR, "Chitin and Chitosan: Production and application of Versatile Biomedical Nanomaterials", *Int. J. Adv. Res. (Indore)*, 4(3), 411-427, 2016.
- [4] Nguyen Quoc Hien, Dang Van Phu, Nguyen Ngoc Duy, Nguyen Thi Kim Lan "Degradation of chitosan in solution by gamma irradiation in the presence of hydrogen peroxide", *Carbohydrate Polymers*, 87, 935-938, 2012.
- [5] A. Grenha, "Chitosan nanoparticles: a survey of preparation methods", *Journal of Drug Targeting*, 20 (4), 291-300, 2012.
- [6] Nguyen Trong Hoanh Phong, et al., "Preparation of nanochitosan from radiation degraded oligochitosan for shelf life extension of strawberry", *Nuclear Science and Technology*, 7 (3), 34-41, 2017.
- [7] M.S. Sivakami, Thandapani Gomathi, Jayachandran Venkatesan, Hee-Seok Jeong, Se-Kwon Kim, P.N. Sudha, "Preparation and characterization of nanochitosan for treatment wastewaters", *International Journal of Biological Macromolecules*, 57, 204-212, 2013.
- [8] Seyed Masoud Seyedi, Bagher Anvaripour, Mohsen Motavassel, Naghi Jadidi, "Comparative cadmium adsorption from water by nanochitosan and chitosan", *International Journal of Engineering and Innovative Technology*, 2 (9), 145-148, 2013.

# ABSORPTION OF HEAVY METAL IONS $Zn^{2+}$ AND $Cd^{2+}$ ONTO NANO-CHITOSAN PARTICLES PREPARED FROM RADIATION DEGRADED CHITOSAN

LE XUAN CUONG, NGUYEN TRONG HOANH PHONG, NGUYEN DUY HANG, LE VAN TOAN, NGUYEN TAN MAN, LE HUU TU, TRAN THI TAM, NGUYEN MINH HIEP, PHAM BAO NGOC, VU NGOC BICH ĐÀO

*Radiation Technology Center, Nuclear Research Institute*

*Email: xuancuongtk85@gmail.com*

## **Abstract**

Preparation of low molecular weight chitosan by irradiation technique was carried out. Nano-chitosan particles (N-CTS) were synthesised by ionic cross linking of chitosan with sodium tripolyphosphate (TPP). The effects of concentration and molecular weight of chitosan, concentration of TPP on the particle size of the resulting N-CTS were studied. Characteristics of the resulting product were determined by Fourier transform infrared (FT-IR) spectrometer, dynamic light scattering (DLS) and scanning electron microscope (SEM). The ability to absorb metal ions of N-CTS was investigated.

**Keywords:** *absorbent, metal ion, nano-chitosan particles (N-CTS), radiation*