

# CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN VỀ NGHIÊN CỨU

## 1.1. CHITOSAN

### 1.1.1. Khái niệm

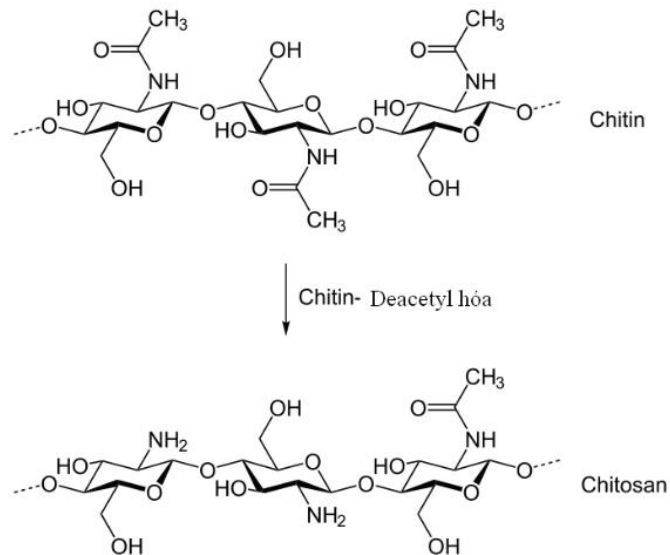
Chitosan có tính chất hóa lý và sinh học độc đáo bao gồm khả năng hình thành màng, kết dính niêm mạc, kháng khuẩn và chữa lành vết thương, khả năng liên kết chất béo, acid béo và tăng cường thẩm thấu qua màng niêm mạc. Chitosan được tìm thấy trong vỏ giáp xác. Chitosan là một loại polymer không độc hại, có khả năng phân hủy sinh học cao (Azmana et al. 2021).



**Hình 1.1. Bột chitosan**

Cấu trúc chitosan:

Các loài vi sinh vật như nấm, men là nơi có thể thấy chitosan (Tuyết et al.2018). Các đặc tính của chitosan đa phần biến đổi dựa trên deacetyl hóa (Saheed et al. 2021).



**Hình 1.2. Cấu trúc của chitin và chitosan**

Tính chất vật lí:

- Trạng thái: chất rắn vô định hình, xốp và nhẹ.
- Hình dạng: ở dạng vẩy hoặc bột.
- Mùi vị: không mùi, không vị.
- Màu sắc: màu trắng ngà hoặc vàng nhạt.
- Nhiệt độ nóng chảy: 309 – 311°C.

Tính chất hóa học:

- Kháng nấm và kháng khuẩn.
- Thúc đẩy sự phát triển của tế bào
- Ngoài ra, chitosan còn có tác dụng làm giảm cholesterol và lipid máu, hạ huyết áp, điều trị thận mãn tính, chống rối loạn nội tiết.(2021)

### 1.1.2. Phân loại

Có 2 loại chitosan: dạng ngâm nước (tendon chitosan) và dạng khan (annealed polymorph) (Li et al. 2016).

**Bảng 1.1. So sánh chitin và chitosan**

Chitin	Chitosan
Gần như không tan trong nước, dung dịch axit và kiềm	Tan dễ dàng trong axit
Là nguyên liệu sản xuất chitosan	Là một dạng sản phẩm chế biến của chitin (là dẫn xuất N-deacetylated của chitin)
Trọng lượng phân tử của Chitin (M.W: >1,000k Da)	Trọng lượng phân tử của Chitosan (M.W: >100k Da)

### **1.1.3. Công dụng**

Tăng cường hệ miễn dịch của cơ thể bằng cách thúc đẩy sản sinh bạch cầu, giảm cholesterol trong máu và loại bỏ phát phát khỏi môi trường nước bị ô nhiễm.

### **1.1.4. Biến tính chitosan**

Việc biến đổi chitosan qua quá trình hóa học và vật lý, cả hai cùng kết hợp với nhau. Chitosan biến tính kết hợp sự pha trộn và chuyển đổi dạng của nó. Biến tính vật lý mở rộng chuỗi polyme để tiếp cận sâu vào chất hấp phụ và cũng giảm sự kết tinh của chitosan (Saheed et al. 2021).

### **1.1.5. Chitosan liên kết ngang**

Để biến tính chitosan áp dụng rộng rãi điều chế nhiều loại vật liệu dựa trên nền chitosan. Ảnh hưởng độ bền cơ học, độ ổn định, hiện tượng trương nở (Abraham et al. 2018). Các liên kết ngang khác nhau liên kết rất thuận lợi bởi có nhóm amoni và hydroxyl có sẵn trong chitosan biến tính nhằm ứng dụng vào các hấp phụ khác nhau (Saheed et al. 2021).

## **1.2. SƠ LƯỢC VỀ PHOSPHATE**

### **1.2.1. Giới thiệu phosphate**

Phosphate là chất dinh dưỡng quan trọng cho nông nghiệp và nó cũng gây ô nhiễm môi trường nước (Sattari et al. 2012). Dưới sự lạm dụng phân bón quá mức nên các thành phần trong phân bón bị cuốn ra ngoài rãnh sông, suối, ao và hồ gây hiện tượng tảo nở hoa ảnh hưởng đến các thực vật đang sinh sống dưới nước (Othman et al. 2018).

### 1.2.2. Đặc điểm

Phosphate là dạng thông dụng tự nhiên của photpho nó cũng là phần quan trọng trong cơ thể, trong đó phosphate là chất gây nguy hiểm đối với cơ thể, gây viêm tắc mạch máu dẫn đến đột quỵ, suy tim, đồng thời nó cũng tổn hại rất lớn đối với những loài thực vật khi lượng photphat trong cây quá giới hạn (Huong et al. 2019).



**Hình 1.3. Phosphate**

Phosphate có ba dạng: photpho đỏ, trắng và đen, trong đó photpho đỏ và trắng phổ biến nhất. Là nguyên liệu để tạo ra phân bón giúp cây trồng hấp phụ phosphate từ đất. Ở Việt Nam, mỏ apatit Lào Cai là nơi tập trung nhiều photpho nhất.

### 1.2.3. Vai trò của phosphate trong cuộc sống, sản xuất

- Giúp xương và hàm răng chắc khỏe.
- Hạn chế sự hình thành sỏi thận.
- Sản xuất các loại thủy tinh và điển hình làm các loại đèn hơi natri.
- Sản xuất đồ sứ.
- Sản xuất các loại chất dẻo, chất xử lý nước, phân bón, thuốc trừ sâu.

## 1.3. GIỚI THIỆU GLUTARALDEHYDE VÀ ZIRCONIUM DIOXIDE

### 1.3.1. Glularaldehyde

Đây là chất liên kết ngang sử dụng đa dạng nhất trong chitosan biến tính nhằm hấp phụ chất gây ô nhiễm. Hỗn hợp chitosan dựa trên kim loại liên kết ngang glutaraldehyde, chứng tỏ hiệu suất tốt trong việc loại trừ kim loại nặng khỏi môi trường nước (Saheed et al. 2021).

### 1.3.2. Zirconium dioxide

Còn được gọi là zirconia chất vô cơ về mặt hóa học có tính đề kháng cao với tính khử, oxi hóa ... Nó có tính ổn định cao, không tổn hại môi trường, cũng là chất hấp phụ

hấp dẫn cho việc xử lý nước và nó cũng không gây hại, có tính chịu nhiệt cao (Su et al. 2013).

## **1.4. CÔNG NGHỆ LOẠI BỎ PHOSPHATE TRONG NƯỚC**

### **1.4.1. Kết tủa hóa học**

Quá trình bao gồm bổ sung các muối kim loại nhôm, canxi, magiê hoặc sắt để phản ứng với photphat hòa tan và tạo thành kết tủa rắn. Trong kỹ thuật kết tủa hóa học, quá trình này đạt 80%–99% phosphate có thể được loại bỏ và thu hồi từ dòng nước thải dưới dạng phân bón. Sử dụng zeolit chứa amoni làm vật liệu gieo hạt để kết tủa canxi phosphate và đề xuất khả năng sử dụng zeolit chứa amoni kết tủa làm phân bón. Phương pháp này cũng nhạy với nhiệt độ theo mùa và thời tiết cũng như thay đổi về nồng độ thức ăn, khiến phương pháp thành lựa chọn kém hấp dẫn trong xử lý nước thải (Othman et al. 2018).

### **1.4.2. Kết tinh**

Phát triển tinh thể và tạo mầm trong vật liệu dạng hạt như canxi, cát và magnetite. Sự khác biệt giữa kết tinh và kết tủa phụ thuộc vào tốc độ của quá trình và kích thước của các hạt hình thành. Đây là loại công nghệ thương mại sẵn có sử dụng lò phản ứng dạng cột cùng thiết bị định lượng hóa chất hỗ trợ để tạo mầm và phát triển tinh thể struvite sau đó là quá trình kết tủa trao đổi ion (Othman et al. 2018).

### **1.4.3. Quy trình sinh học**

Áp dụng đa sinh vật quang hợp như vi khuẩn phù du, tảo..., hấp phụ phosphate làm nguồn năng lượng dự trữ. Phosphate hòa tan được đồng hóa thành polyphosphate bởi các sinh vật tích lũy photpho sử dụng phosphate trong các tế bào của chúng để phát triển. Ảnh hưởng của nhiệt độ và nồng độ làm phương pháp này hiệu quả thấp khi loại bỏ phosphate (Othman et al. 2018).

### **1.4.4. Hấp phụ**

Đây là phương pháp tối ưu và rẻ nhất để xử lý phosphate. Sự hình thành liên kết hóa học giữa các chất hấp phụ qua quá trình hóa học. Đây là một phương pháp rất hiệu quả, đặc biệt ở nồng độ P thấp. Sự thành công của phương pháp này phụ thuộc vào nhóm liên kết của bề mặt và việc lựa chọn chất hấp phụ phù hợp (Othman et al. 2018).

## **1.5. VAI TRÒ CỦA CÁC VẬT LIỆU HẤP PHỤ XANH**

- Nấm: tích tụ các chất gây ô nhiễm từ môi trường xung quanh và làm giảm nồng độ của chúng. Nó không bị ảnh hưởng bởi nồng độ và pH. Nấm sở hữu lớp chitin,

trong đó có điện tích âm, các chất gây ô nhiễm mang điện tích dương nên chúng có thể hấp phụ trên chất nền nham đã qua sử dụng do tương tác ion (Crini and Lichtfouse 2018).

- Vi khuẩn: thành tế bào đóng vai trò quan trọng quá trình hấp phụ sinh học kim loại và các chất lỏng kim loại (Crini and Lichtfouse 2018).
- Men: hấp phụ sinh học kim loại (Crini and Lichtfouse 2018).
- Tảo: hấp phụ sinh học và loại bỏ các nguyên tố độc hại khỏi nền nước ô nhiễm (Crini and Lichtfouse 2018).
- Dẫn xuất thực vật và chất thải nông nghiệp: được áp dụng quy mô lớn với vai trò loại bỏ kim loại qua hấp phụ sinh học, không độc hại và tái sử dụng trong chu trình hấp phụ - giải hấp (Crini and Lichtfouse 2018).
- Vật liệu gốc chitin – chitosan:
  - Chitin và chitosan có thể thu bằng các chất thải, giải quyết sự ô nhiễm và chi phí xử lý công nghiệp rẻ. Chitin và chitosan được coi là chất hấp phụ sinh học thân thiện với môi trường.
  - Các polymer sinh học thay đổi về mặt vật lý có thể tạo màng cảm, sợi nano hay vật liệu khác, ngoài ra thay đổi về mặt hóa học bởi một số tác nhân thông qua liên kết ngang (Crini and Lichtfouse 2018).
- Vật liệu lai sinh học: phát triển vật liệu nano sinh học thế hệ mới có tiềm năng lưu giữ kim loại cao (Crini and Lichtfouse 2018).

## **1.6. NHỮNG NGHIÊN CỨU VỀ HẤP PHỤ PHOSPHATE**

### **1.6.1. Nghiên cứu trên thế giới**

Năm 2015 tác giả Mohammad H. Mahaninia và Lee D. Wilson đã nghiên cứu các hạt chitosan liên kết ngang để giảm phosphate trong môi trường nước. Ông đã sử dụng các chất liên kết ngang để loại bỏ phosphate dianion được thực hiện trong dung dịch nước ở pH 8.5 và 285 K. Ở nghiên cứu của ông dung lượng hấp phụ từ 22.4–52.1 mg/g (Mahaninia and Wilson 2016). Cùng năm, Xin Liu và Lingfan Zhang đã nghiên cứu loại bỏ anion photphat bằng cách sử dụng hạt chitosan biến tính: Nghiên cứu động học, đẳng nhiệt và cơ chế hấp phụ. Ở đây tác giả đi sâu hơn vào nhiệt động học để phân tích sự khuếch tán của vật liệu với khả năng hấp phụ đơn lớp cực đại là 60.6 mg/g bằng mô hình Langmuir. Theo tác giả về điện thế của FTIR, EDS, XPS và zeta cho thấy cơ chế

hấp phụ có thể là do lực hút tĩnh điện và phản ứng trao đổi ion giữa các ion ZCB và phosphate (Zhang et al. 2005).

Vào năm 2020, tác giả Ismaila Olalekan và đồng nghiệp đã nghiên cứu chitosan biến tính để hấp phụ chất ô nhiễm, tác giả xem xét sự biến đổi vật lý và hóa học của chitosan để loại bỏ các chất ô nhiễm vô cơ trong môi trường nước, liên kết ngang cải thiện hiệu quả hấp phụ. Ảnh hưởng đến hiệu suất hấp phụ là do phương pháp chuyển hóa (Saheed et al. 2021).

Năm 2022, tác giả Samantha E. Mackay cùng cộng sự nghiên cứu chitosan chức năng amin bậc bốn để tăng cường hấp phụ phosphate nồng độ thấp để khắc phục sự phú dưỡng môi trường. Tác giả sử dụng thế zeta tăng từ  $-12$  eV lên  $+27$  eV ở pH7 và phân tích phổ XPS. Tác giả tập trung loại bỏ phosphate ở nồng độ thấp và chứng minh được chitosan biến tính hấp phụ cao. Tác giả không thấy sự suy giảm đáng kể khi thử nghiệm 9 lần hấp phụ và giải hấp, việc tái sử dụng vật liệu hiệu quả khi sử dụng với NaCl 0.1 M (Mackay et al. 2022).

Năm 2018, nhà nghiên cứu Ali Othman và đồng nghiệp đã nghiên cứu các chất hấp thụ xốp nano để loại bỏ và lưu giữ phosphate từ nước phú dưỡng: những thách thức và giải pháp bền vững. Tác giả đã sử dụng nhiều loại vật liệu khác nhau để thực hiện nghiên cứu loại trừ phosphate khỏi nước, tác giả đã nghiên cứu thu giữ và tái chế lại vật liệu (Othman et al. 2018).

### **1.6.2. Nghiên cứu trong nước**

Năm 2013, tác giả Huỳnh Nguyễn Anh Tuấn và đồng nghiệp Hồ Thị Yêu Ly nghiên cứu cân bằng hấp phụ kèm bằng chitosan biến tính dạng vảy. Tác giả sử dụng phương pháp gián đoạn, dung lượng cực đại ở pH5 bằng 82.5 mg/g sau 420 phút. Tác giả sử dụng các mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir, Freundlich, Tempkin và Redlich-Peterson để mô tả cân bằng hấp phụ (Tuấn and Ly 2013).

Năm 2021, tác giả Phạm Ngọc Thoa cùng cộng sự nghiên cứu khả năng hấp phụ nitrat trong môi trường nước của than sinh học từ tràm. Nồng độ nitrat được đo bằng máy quang phổ UV có  $\lambda_{660\text{ nm}}$ . Tác giả sử dụng than tràm sinh học nung để loại bỏ nitrat ở nước thải biogas, dung lượng hấp phụ khi áp dụng mô hình Langmuir bằng 15.5 mg/g (Thoa et al.).

Năm 2019, tác giả Đỗ Trà Hương cùng đồng nghiệp đã nghiên cứu xử lý phosphate trong nước bằng vật liệu nano ZnO. Ở đây tác giả sử dụng hạt nano ZnO chế tạo bằng

phương pháp thủy nhiệt, dung lượng hấp phụ cực đại là 769.23 mg/g. Được tác giả ứng dụng hấp phụ phosphate bằng các thí nghiệm theo mẻ. Ảnh hưởng của pH (4 - 10), thời gian hấp phụ (30 - 240 phút), lượng chất hấp phụ (0,005 - 0,035 g) và nồng độ photphat ban đầu (147,637 - 466,209 mg/L) đến quá trình hấp phụ (Hương et al. 2019).

Năm 2022, tác giả Hoàng Lê Phương nghiên cứu “hấp phụ photpho ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) trong dung dịch nước sử dụng than sinh học nguồn gốc từ bùn giấy”. Ở đây tác giả sử dụng bùn giấy là chất thải để xử lý lại chất thải, tác giả nhắm đến hấp phụ ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) ở pH3 dung lượng hấp phụ là 3.04 mg/g trong 120 phút. Theo tác giả đây là vật liệu có triển vọng cho việc khử phosphate ở nước thải (Phương 2022).

Năm 2016, tác giả Phương Thảo cùng cộng sự Đỗ Quang Trung đã nghiên cứu biến tính đá ong bằng lantan làm vật liệu hấp phụ xử lý ion florua và phosphate trong nước thải. Đã nghiên cứu sự ảnh hưởng của các ion đến quá trình hấp phụ, vật liệu hấp phụ tốt ở nồng độ cao. Sự ảnh hưởng các ion trong nước thải đến quá trình hấp phụ florua và phosphate sắp xếp theo thứ tự phosphate > bicacbonat > sunphat và florua > bicacbonat > sunphat (Thảo et al. 2016).

# CHƯƠNG 2. NGUYÊN LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

## 2.1. NGUYÊN LIỆU

- Bột chitosan có màu vàng nhạt, có nguồn gốc từ quá trình deacetyl hóa chitin xuất xứ Việt Nam.

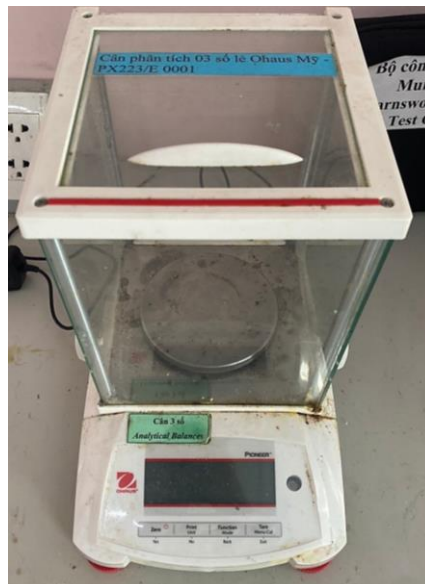
## 2.2. DỤNG CỤ, THIẾT BỊ VÀ HÓA CHẤT

### 2.2.1. Dụng cụ

- Cá từ
- Cốc thủy tinh
- Ống ly tâm 15 ml và 50 ml
- Micropipet 100 -1000  $\mu$ l và 1000 -5000  $\mu$ l

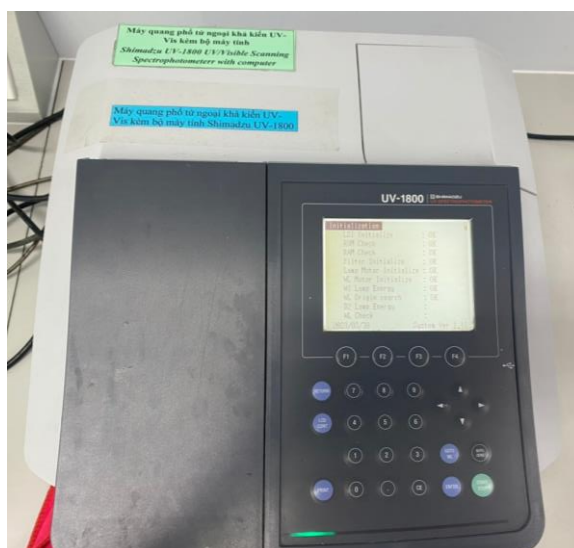
### 2.2.2. Thiết bị

- Bếp khuấy từ
- Máy bơm, lọc chân không
- Cân 3 số



Hình 2.1. Cân 3 số

- Máy đo pH
- Máy đo quang phổ UV- Vis



**Hình 2.2. Máy đo quang phổ UV-Vis 1800**

### **2.2.3. Hóa chất**

- Natri hydroxide (NaOH) là chất rắn màu trắng dạng viên, vảy hoặc hạt có xuất xứ Trung Quốc, độ tinh khiết 99%.
- Glutaraldehyde 50 % (C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>) dạng lỏng trong suốt là loại chất khử trùng, nguồn gốc Trung Quốc, độ tinh khiết 98%.
- Potassium Dihydrogenphosphate (KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>) ở dạng tinh thể rắn xuất xứ Trung Quốc, độ tinh khiết 99.5 – 100.5%.
- Acid hydrochloric (HCl 1M) có dạng lỏng trong suốt xuất xứ Trung Quốc, độ tinh khiết 36%.
- Axit sunfuric (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) (5N) ở dạng lỏng trong suốt xuất xứ Việt Nam, độ tinh khiết 96%.
- Amoni molybdat (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> ở dạng rắn màu trắng xuất xứ Trung Quốc, độ tinh khiết 99%.
- Amoni metavanadat (NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub>) có dạng rắn màu trắng xuất xứ Trung Quốc, độ tinh khiết 99.9%.
- Kali antimonyl tartrat K<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>(C<sub>4</sub>H<sub>2</sub>O<sub>6</sub>)<sub>2</sub> . 3H<sub>2</sub>O dạng muối tinh thể màu trắng xuất xứ Trung Quốc, độ tinh khiết 99%.
- Axit ascorbic (C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub>) 0.1M ở dạng bột màu trắng hay còn gọi là vitamin C, nguồn gốc Trung Quốc, độ tinh khiết 99 -100.5%.
- Zirconyl Clorua Octahydrat (ZrOCl<sub>2</sub>.8H<sub>2</sub>O) là chất rắn màu trắng dễ hòa tan với nước nguồn gốc từ Trung Quốc, độ tinh khiết 30 – 50%.

#### 2.2.4. Tác chất nồng độ cao

Dung dịch A: cân 12.5 g amoni molybdat khuấy trong 150 ml nước cất.

Dung dịch B: cân 0.625 g amoni metavanadat pha trong 150 ml nước cất và đun sôi hỗn hợp, để nguội cho thêm 165 ml HCl đặc. Để dung dịch B nguội đến nhiệt độ phòng, trộn dung dịch A và B pha loãng hỗn hợp dung dịch thành 500 ml.

#### 2.2.5. Tác chất nồng độ thấp

Dung dịch H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: đong 46 ml nước cất rồi rút 4 ml H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Dung dịch Kali antimonyl tartrat: cân 0.13715g kali antimonyl tartrat rồi đong 40 ml nước cất.

Dung dịch amoni molybdat: cân 2g Amoni molybdat khuấy với 50 ml nước cất.

Dung dịch axit ascorbic: cân 0.88g axit ascorbic đong nước cất đến vạch 50 ống ly tâm 50 ml, để dung dịch ổn định khoảng 4°C trong 1 tuần.

Pha thuốc thử: rút 25 ml dung dịch H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 2.5 ml dung dịch kali antimonyl tartrat , 7.5 ml dung dịch amoni molybdat và rút 15 ml dung dịch axit ascorbic, khuấy hỗn hợp rồi để yên.

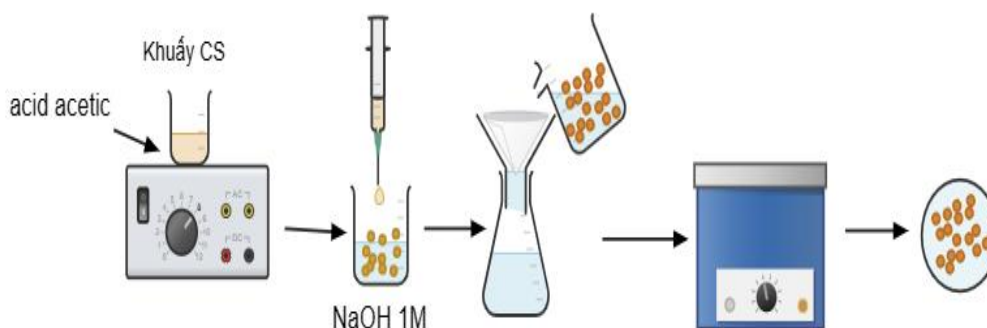
#### 2.2.6. Pha KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>

Cân 0.22g KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> đong 50 ml nước cất, khuấy dung dịch rồi để yên.

### 2.3. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

#### 2.3.1. Quy trình công nghệ

2.3.1.1. Điều chế hạt chitosan liên kết ngang glutaraldehyde (GCC) (Bui et al. 2020)

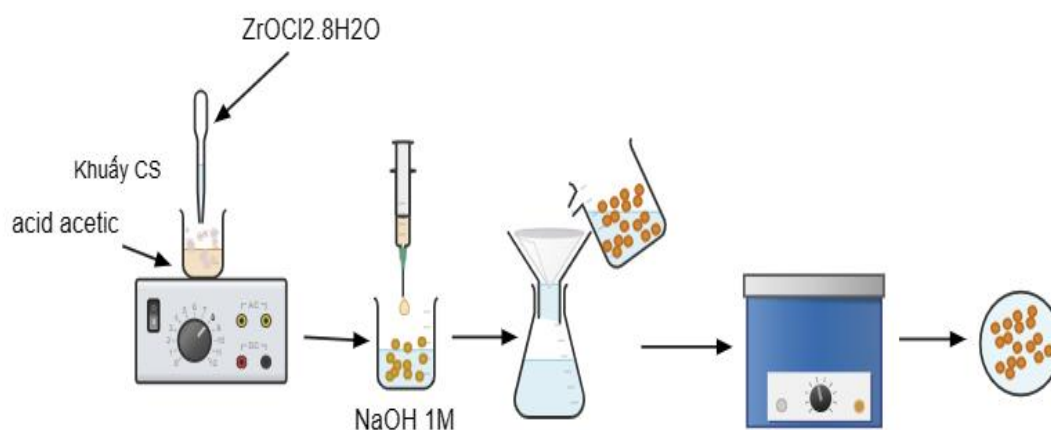


Hình 2.3. Minh họa chế tạo chitosan liên kết ngang

Mô tả quy trình:

Cân 2.5 (g) CS 5% và rút 1ml acid acetic 2% cho vào cốc đã cân CS, cho thêm 50 ml nước cất. Khuấy 4 giờ. Tạo hạt bằng ống kim tiêm, ngâm hạt sau khi tạo trong NaOH 1M để qua đêm. Lọc và rửa đến pH trung tính. Rút 1 ml GA 2.5%, cho thêm 20 ml nước cất, cho hạt đã lọc ở trên vào, ngâm 2 giờ trong bóng tối. Lọc và rửa, bước cuối cùng rửa bằng ethanol. Sấy hạt ở 50 độ C trong 3.5 giờ và đem đi cân.

### 2.3.1.2. Tổng hợp hạt chitosan được tích hợp Zirconia

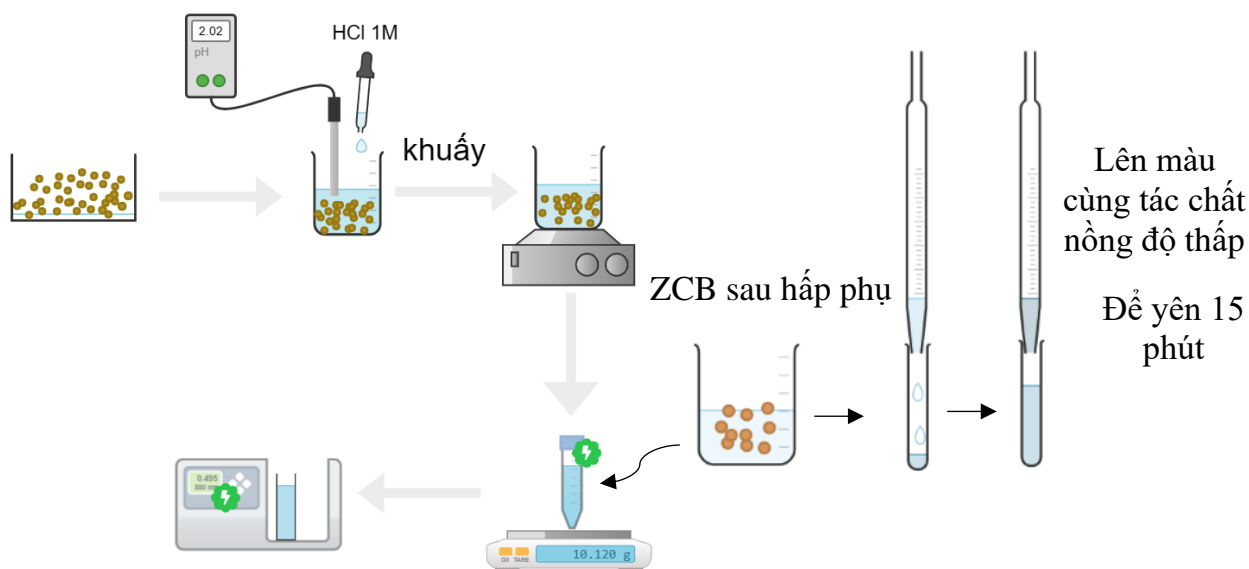


**Hình 2.4. Mô tả quy trình chế tạo hạt ZCB**

Mô tả thí nghiệm:

Cân 2.5(g) CS 5% trong 50 ml nước cất và rút 1 ml acid acetic 2% cùng lúc cân 1.62 (g)  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$  với 50 ml nước cất khuấy tan hỗn hợp  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$  0.1M. Khuấy hỗn hợp CS và acid acetic trên bếp gia nhiệt có nhiệt độ là 80°C. Sau khi hỗn hợp đồng nhất nhỏ từng giọt  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$  đã pha ở trên. Sau đó khuấy thêm 2 giờ rồi tạo hạt bằng kim tiêm, để hạt ngâm trong NaOH 1M qua đêm. Để qua đêm rồi đem hạt lọc và rửa đến pH trung tính. Rút 1 ml GA 2.5% cùng 20 ml nước cất, ngâm hạt đã lọc trong hỗn hợp GA 2 giờ. Ngâm đủ giờ đem hạt đi lọc, rửa lại 10 lần và tráng lại hạt bằng ethanol. Sấy hạt ở 50°C trong 3.5 giờ rồi cân.

### 2.3.2. Thí nghiệm hấp phụ phosphate (Liu and Zhang 2015)



**Hình 2.5. Mô phỏng quá trình hấp phụ và đo UV-Vis**

Thuyết minh quy trình:

**Lên màu:** sau khi vật liệu hấp phụ, rút 0.5 ml dung dịch hấp phụ rồi lên màu cùng tác chất nồng độ thấp để yên 15 phút và đem đi đo UV-Vis .

**Ở pH:** cân 0.1(g) ZCB và rút 1.5 ml dung dịch  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  cho vào cốc và thêm 50 ml nước cất , dùng HCl 1M hoặc NaOH để điều chỉnh pH hợp lí. Đem hỗn hợp trên khuấy trong 2.5 giờ. Rồi rút 0.5 ml dung dịch cùng tác chất nồng độ thấp và lên màu, lắc đều để yên dung dịch khoảng 15 phút rồi đo UV-Vis ở  $\lambda_{880 \text{ nm}}$ .

**Thời gian khuấy:** cân 0.1 (g) ZCB và rút 1.5 ml dung dịch  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  cho vào cốc và thêm 50 ml nước cất, đồng thời chỉnh pH2. Đem hỗn hợp trên khuấy từng khoảng thời gian rồi rút 0.5 ml dung dịch cùng tác chất nồng độ thấp để lên màu, lắc đều để dung dịch hòa tan với nhau trong 15 phút. Đo UV-Vis ở  $\lambda_{880 \text{ nm}}$ .

**Nồng độ đầu:** cân 0.1 (g) ZCB và rút từng nồng độ dung dịch  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  khác nhau cho vào cốc cùng 50 ml nước cất, điều chỉnh pH2. Khuấy trong 4 giờ rồi rút 1.5 ml dung dịch lên màu cùng tác chất nồng độ thấp hoặc cao phù hợp với từng nồng độ. Lắc cho dung dịch đồng nhất để 15 phút rồi đo UV-Vis ở  $\lambda_{400 \text{ nm}}$  hoặc  $\lambda_{880 \text{ nm}}$ .

**Nhiệt độ:** Cân 0.1 (g) ZCB và rút 1.5 ml dung dịch  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  để vào cốc và thêm 50 ml nước cất, điều chỉnh pH2. Khuấy 4 giờ từng nhiệt độ khác nhau, rồi rút 1.5 ml dung dịch đem lên màu cùng tác chất nồng độ cao. Lắc đều và để yên dung dịch đã được lên màu trong 15 phút rồi đo ở  $\lambda_{400 \text{ nm}}$ .

Sự ảnh hưởng các ion: cân 0.1 (g) ZCB và rút 1.5 ml dung dịch  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  cho vào cốc và thêm 50 ml nước cất cho thêm từng loại ion như  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  và chỉnh pH2. Khuấy trong 4 giờ rồi rút 0.5 ml từng dung dịch cùng với tác chất nồng độ thấp để lên màu, lắc và để dung dịch nghỉ 15 phút rồi đo ở  $\lambda_{880 \text{ nm}}$ .

Đánh giá khả năng tái sử dụng vật liệu cân 0.1(g) ZCB khuấy trong 4 giờ và rút 1.5 ml dung dịch  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  cho vào cốc và thêm 50 ml nước cất, điều chỉnh pH2 sau bước hấp phụ đem vật liệu đi sấy ở  $60-80^\circ\text{C}$  cho vật liệu khô. Sau đó đến bước giải hấp, lấy vật liệu sau khi sấy cân lại và cho hỗn hợp NaOH và NaCl 0. tương ứng với khối lượng. Việc hấp phụ và giải hấp được lặp lại 3 lần để xác định khả năng tái sử dụng vật liệu.

### 2.3.2.1. Phương trình đẳng nhiệt hấp phụ

Phương trình Langmuir:

$$\frac{C}{q} = \frac{1}{q_m K} + \frac{C}{q_m}$$

Trong đó:  $q_m$  là dung lượng hấp phụ cực đại (mg/g); K là hằng số cân bằng.

Phương trình Freundlich:

$$\text{Log}q = \text{log}k + (1/n)\text{log}C$$

Trong đó: k là hằng số F; n là tham số cường độ Freundlich.

Lượng phosphate HP trên 1 gam vật liệu:

$$q_e = \frac{(C_o - C_e)V}{m}$$

$$H = \frac{(C_o - C_e)100\%}{C_o}$$

Trong đó: m (g) là lượng vật liệu;  $C_o$  là nồng độ phosphate trước khi hấp phụ (mg/L);  $C_e$  là nồng độ phosphate khi đạt cân bằng (mg/L);  $q_e$  là dung lượng phosphate hấp phụ trên 1 gam vật liệu (mg/g); V là thể tích dung dịch hấp phụ (L); H là hiệu suất hấp phụ (%).

### 2.3.2.2. Phương trình động học hấp phụ

Phương trình giả bậc 1:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} t$$

Trong đó:  $q_e$  và  $q_t$  lần lượt là lượng phosphate được hấp phụ ở trạng thái cân bằng và tại thời điểm t (mg /g), và  $k_1$  là hằng số hấp phụ giả bậc nhất (1/min).

Phương trình giả bậc 2:

$$\frac{1}{q_e - q_t} = \frac{1}{q_e} + k_2 t$$

Trong đó:  $k_2$  là hằng số tốc độ của giả bậc 2 (g/(mg·min))

### 2.3.2.3. Yếu tố khảo sát

**Bảng bố trí thí nghiệm:**

Yếu tố	Y1	Y2	Y3	Y4	Y5
pH (Y1)	pH 2- pH 10	180 phút	30 mg/L	29°C	Không
Thời gian (phút) (Y2)	-	5, 10, 20, 30, 60, 90, 120, 150, 180, 240, 300, 360	30 mg/L	29°C	Không
Nồng độ P ban đầu (mg/L) (Y3)	-	240 phút	10, 20, 60, 80, 140, 200, 260, 300	29°C	Không
Nhiệt độ (°C) (Y4)	-	-	-	29, 40, 60, 80°C	Không
Cạnh tranh ion $Cl^-$ , $HCO_3^-$ , $SO_4^{2-}$ (Y5)	-	-	-	-	mol P/mol ion : 1:10, 1:20, 1:40
Tái sử dụng vật liệu	-	Hấp phụ 240 phút	30 mg/L	-	Không
		Giải hấp 210 phút	NaOH và NaCl 0.2M		

## 2.4. PHƯƠNG PHÁP XÁC ĐỊNH ĐẶC TÍNH CẤU TRÚC VẬT LIỆU

### 2.4.1. PHƯƠNG PHÁP THỬ QUANG PHỔ HỒNG NGOẠI BIÊN ĐỔI FOURIER (FTIR)

FTIR thăm dò đặc tính của axit amin và đồng yếu tố, rất nhạy cảm với những thay đổi cấu trúc nhỏ. Xác định các nhóm hóa học thông qua ghi lại đồng vị, trao đổi hydro .... Cung cấp chức năng và cấu trúc quan trọng cụ thể thu được từ việc phân tích dữ liệu từ các hệ thống ảnh bằng phương pháp này (Berthomieu and Hienerwadel 2009).

#### **2.4.2. PHƯƠNG PHÁP THỬ KÍNH HIỂN VI ĐIỆN TỬ QUÉT ( SEM)**

Hai tính năng mạnh mẽ của SEM là chụp ảnh điện tử thứ cấp và điện tử tán xạ ngược. Việc phân tích thông qua áp dụng chùm tia electron có năng lượng cao, được trang bị thấu kính để nén điểm và hướng electron tập trung vào mẫu ... (Mohammed and Abdullah)

#### **2.4.3. PHƯƠNG PHÁP ĐO ĐIỆN TÍCH BỀ MẶT (BET)**

Là hoạt tính xúc tác, khả năng hấp phụ trên bề mặt của vật liệu rắn. Việc tính toán diện tích bề mặt riêng của vật liệu hấp phụ ở nhiệt độ thấp dựa trên lý thuyết đa phân tử của quá trình hấp phụ (Lippens and Hermans 1961).

#### **2.4.4. PHƯƠNG PHÁP THỬ NHIỄU XẠ TIA X (XRD)**

Để phân tích định tính và định lượng. Là kỹ thuật ghi lại hình ảnh ghi lại cường độ truyền qua bằng cách sử dụng. Dựa trên khả năng nhiễu xạ tia X của tinh thể theo cách đặc trưng để xác định cấu trúc của các pha tinh thể. Thiết bị đo gồm nguồn tia X, quang học sơ cấp và thứ cấp, máy đo góc, giá đỡ mẫu và máy dò (Epp 2016).

#### **2.4.5. PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH NHIỆT TRỌNG LƯỢNG (TGA)**

Là kỹ thuật trong đó khối lượng của polyme được đo dưới dạng hàm của nhiệt độ hoặc thời gian trong khi mẫu được đưa vào chương trình nhiệt độ được kiểm soát. Các polyme dễ giảm khối lượng, mặc dù có thể quan sát thấy sự tăng khối lượng trước khi phân hủy ở tốc độ gia nhiệt chậm ở môi trường oxy hóa. Phạm vi nhiệt độ thường từ 1000°C trở lên (Menczel and Prime 2009).

#### **2.4.6. PHƯƠNG PHÁP THỬ KÍNH HIỂN VI ĐIỆN TỬ TRUYỀN QUA (TEM)**

Đây là phương pháp thử để kiểm tra một số đặc điểm cấu trúc kích thước nhỏ hơn 100 nm. Phương pháp được sử dụng rộng rãi ở lĩnh vực khoa học, sinh học và vật liệu. Được ứng dụng ở lĩnh vực tách màng để mô tả đặc điểm vi mô, độ phân giải cao đối với bước sóng ngắn, nhờ có độ phân giải cao cũng có thể xác định được cấu trúc tinh thể. Phương pháp thử kính hiển vi điện tử truyền qua cung cấp hình ảnh kích thước nano, thu được ảnh mặt cắt ngang và chụp màng (Tang and Yang 2017).

#### **2.4.7. XÁC ĐỊNH $pH_{pzc}$**

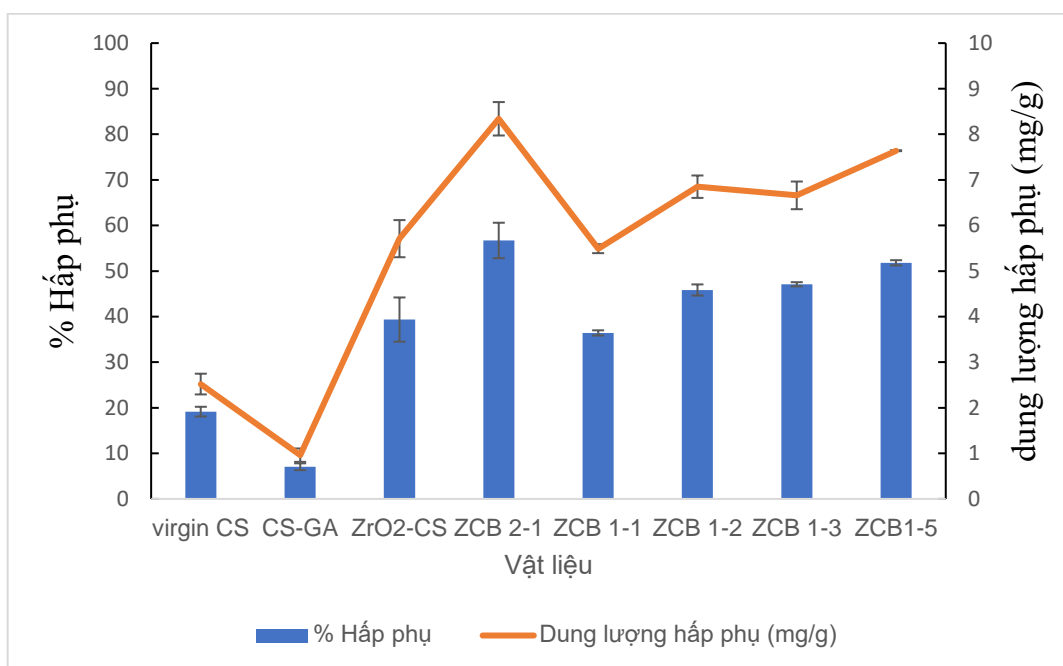
Cân 0.05g vật liệu ZCB, sử dụng NaOH và HCl 0.1M điều chỉnh pH ban đầu ( $pH_i$ ) từ 2 đến 11. Sau đó ngâm mẫu cân trong dung dịch NaCl 0.01M khuấy trong 24

giờ. Sau khi đủ thời gian đo lại pH ( $\text{pH}_f$ ). Giá trị  $\Delta\text{pH}$  được tính như sau:  $\Delta\text{pH} = \text{pH}_i - \text{pH}_f$ . Điểm giao nhau của  $\Delta\text{pH}$  và pH trên trục hoành chính là  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  của vật liệu.

## CHƯƠNG 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

### 3.1. KHẢO SÁT VIỆC TỔNG HỢP CHITOSAN DẠNG HẠT ĐƯỢC TÍCH HỢP BỞI NANO $ZrO_2$

#### 3.1.1. Ảnh hưởng của mức độ khâu mạng và đánh giá vai trò của nano- $ZrO_2$ lên hiệu quả hấp phụ phosphate

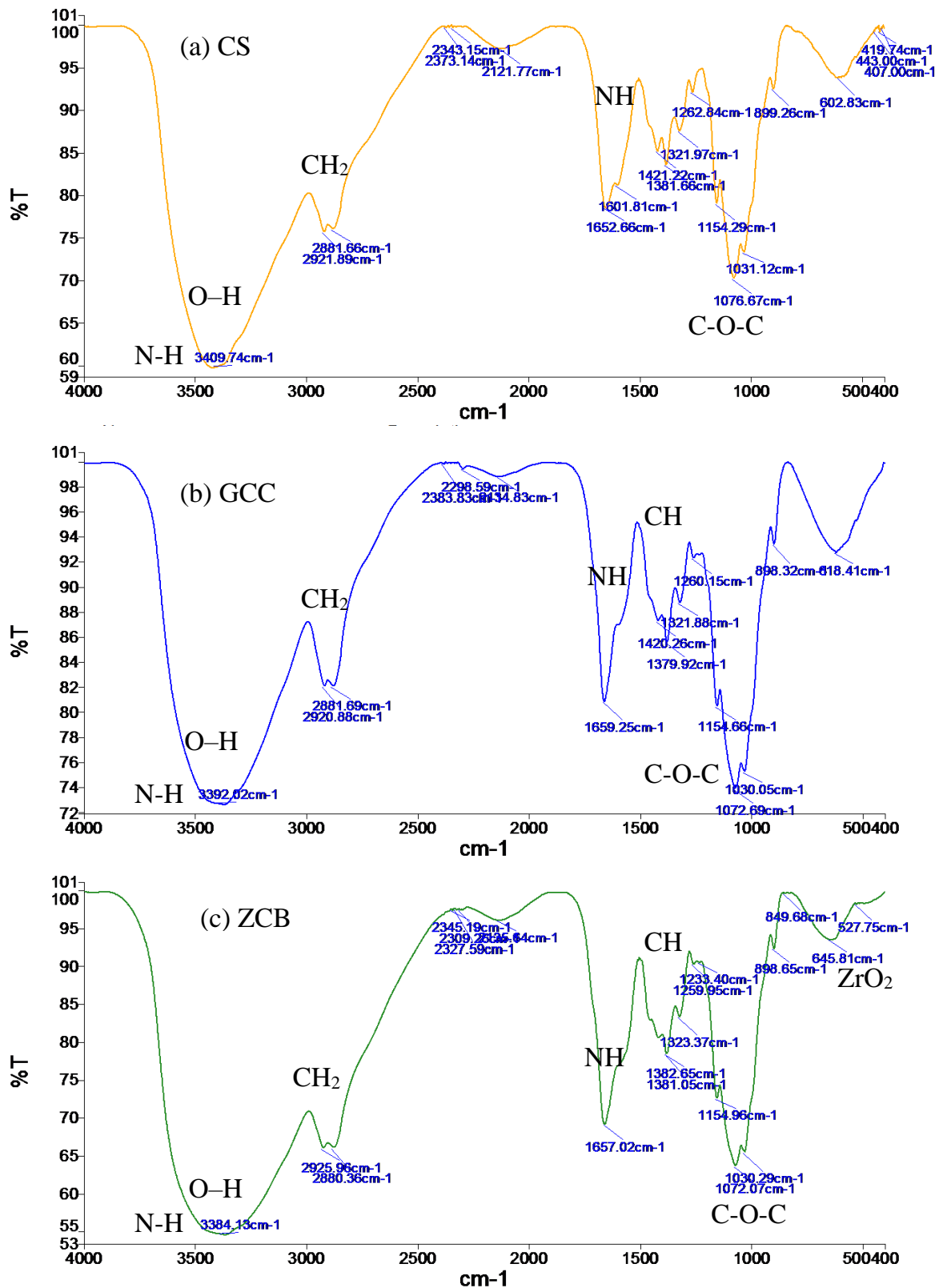


Hình 3.1. Đồ thị biểu diễn phần trăm và dung lượng hấp phụ trên từng vật liệu

Ở hình 3.1 CS gốc có hiệu suất hấp phụ cao hơn CS có liên kết ngang glutaraldehyde do glutaraldehyde liên kết chưa hoàn toàn với CS. Vật liệu  $ZrO_2$ -CS và ZCB ở từng tỉ lệ cho thấy vật liệu ZCB có tỉ lệ 2:1 đạt hấp phụ tốt nhất khoảng 56.7% và dung lượng hấp phụ đạt 8.34 mg/g. Chứng tỏ hấp phụ tăng do có thêm nano- $ZrO_2$ .

Nhận thấy việc tăng tỷ lệ  $ZrO_2$  dẫn đến việc loại bỏ thuốc nhuộm tăng dần đến khi đạt CS/  $ZrO_2$  (30%) có phần trăm hấp phụ cao nhất theo tác giả Ahmed A. Thabet (Thabet et al. 2022).

#### 3.1.2. Kết quả phương pháp thử quang phổ hồng ngoại biến đổi fourier (FTIR)



Hình 3.2. Ảnh chụp kết quả FTIR của a) CS ; b) GCC và c) ZCB

Trong hình 3.2 a) thấy dải rộng ở 3410  $\text{cm}^{-1}$  ở đây có sự kéo dài của O-H chồng lên sự kéo dài N-H trong cùng một vùng. Dải 2922  $\text{cm}^{-1}$  đại diện cho nhóm CH<sub>2</sub> và 1660  $\text{cm}^{-1}$  là dao động uốn N-H. Các dải khoảng 1260  $\text{cm}^{-1}$  và 1462  $\text{cm}^{-1}$  là nhóm alkyl và

metyl. Nhóm metyl có thể là do axit acetic được sử dụng trong vật liệu. Các dải  $1031\text{ cm}^{-1}$  và  $1154\text{ cm}^{-1}$  là liên kết C-O-C (Akakuru and Isiuku 2017).

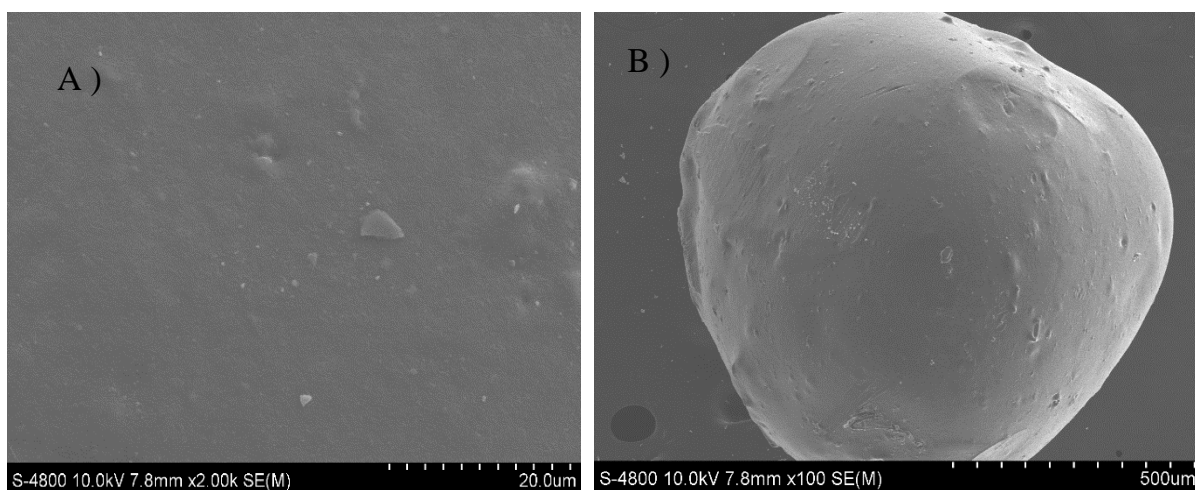
Ở hình 3.2 b) dải rộng  $3392\text{ cm}^{-1}$  kéo giãn O-H chồng lên kéo giãn N-H trong cùng một vùng, dải khoảng  $2290 - 2920\text{ cm}^{-1}$  được cho là nhóm  $\text{CH}_2$ , khoảng  $1260 - 1420\text{ cm}^{-1}$  là dao động uốn C-H của nhóm alkyl và metyl,  $1030\text{ cm}^{-1}$  đến  $1155\text{ cm}^{-1}$  là liên kết C-O-C glycosid,  $1660\text{ cm}^{-1}$  là dao động uốn N-H (Akakuru and Isiuku 2017).

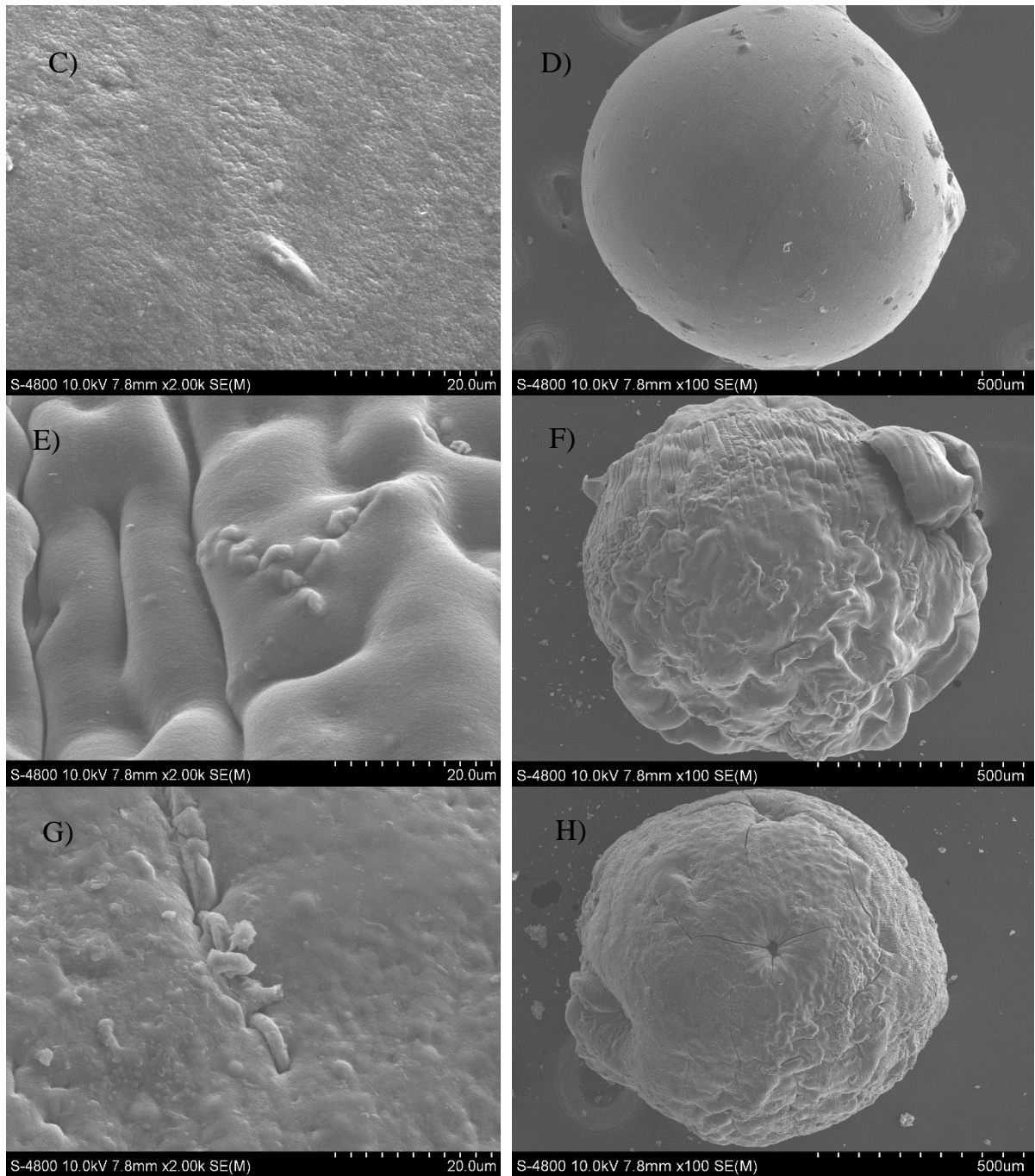
Hình 3.2 c) dải  $3384\text{ cm}^{-1}$  kéo giãn O-H chồng lên kéo giãn N-H trong cùng một vùng, dải khoảng  $2309\text{ cm}^{-1} - 2925\text{ cm}^{-1}$  là  $\text{CH}_2$ , dải  $1657\text{ cm}^{-1}$  là N-H uốn. Khoảng  $527 - 645\text{ cm}^{-1}$  có liên quan đến  $\text{ZrO}_2$  (Thabet et al. 2022), dải  $1233 - 1381\text{ cm}^{-1}$  là dao động uốn C-H của nhóm alkyl và metyl, dải  $1030 - 1155\text{ cm}^{-1}$  là C-O-C.

Kết quả của nhà nghiên cứu Xin Liu và cộng sự Lingfan Zhang các dải  $2920, 2856, 1647, 1450-1380, 1078$  và  $598\text{ cm}^{-1}$  là kéo giãn CH của nhóm metylen và metyl, uốn cong NH, uốn cong không đối xứng CH, kéo giãn OH và uốn cong ngoài mặt phẳng OH. Dải kéo giãn  $1000-1100\text{ cm}^{-1}$  là PO (Liu and Zhang 2015). Theo tác giả Ahmed A. Thabet dải  $2360\text{ cm}^{-1}$  liên quan đến nhóm liên kết hydroxyl zirconium (Thabet et al. 2022).

Ở hình 3.2 b và c xuất hiện dải NH là do CS liên kết ngang với glutaraldehyde và khi được tích hợp  $\text{ZrO}_2$  dải  $527 - 645$  có liên quan đến  $\text{ZrO}_2$ .

### 3.1.3. Kết quả phương pháp thử kính hiển vi điện tử quét (SEM)





**Hình 3.3. Ảnh SEM (A,B) của hạt không liên kết ngang; (C,D) hạt GCC; (E,F) của hạt ZCB; (G,H) của hạt ZCB sau hấp phụ.**

Hình 3.3 (A,B) vật liệu không liên kết ngang có bề mặt đồng nhất, mịn và phẳng. Hình (C,D) hạt GCC có bề mặt nhám và xốp. Hình ảnh cho thấy cấu trúc của hạt GCC xảy ra liên kết ngang hoàn toàn (Mahaninia and Wilson 2016). Khi có thêm nano  $ZrO_2$  ở hình (E,F) bề mặt ngoài của hạt xuất hiện vết nhăn, sần sùi. Hình (G,H) ZCB sau khi hấp phụ bề mặt ngoài của hạt thô ráp, cấu trúc của vật liệu xuất hiện vết nứt do ion phosphate.

Bề mặt vật liệu ZCB không đồng nhất do sự khuếch tán của phosphate lên bề mặt vật liệu và xuất hiện nhiều vết lõm theo nhà nghiên cứu Xin Liu và đồng nghiệp Lingfan Zhang nghiên cứu (Liu and Zhang 2015).

### 3.1.4. Kết quả phương pháp đo diện tích bề mặt (BET)

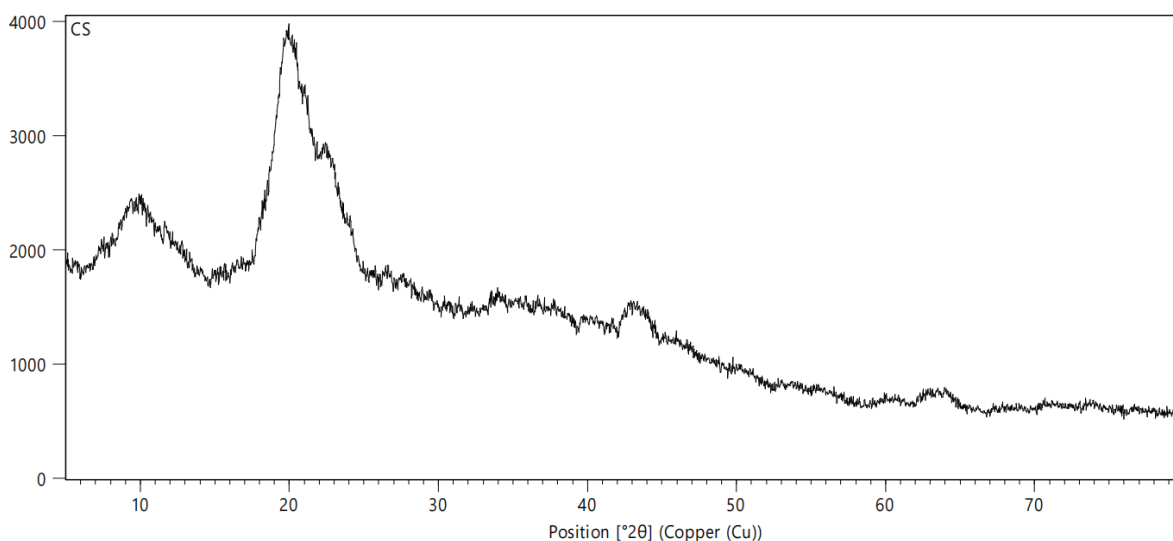
**Bảng 3.1. Diện tích bề mặt của vật liệu CS, GCC, ZCB**

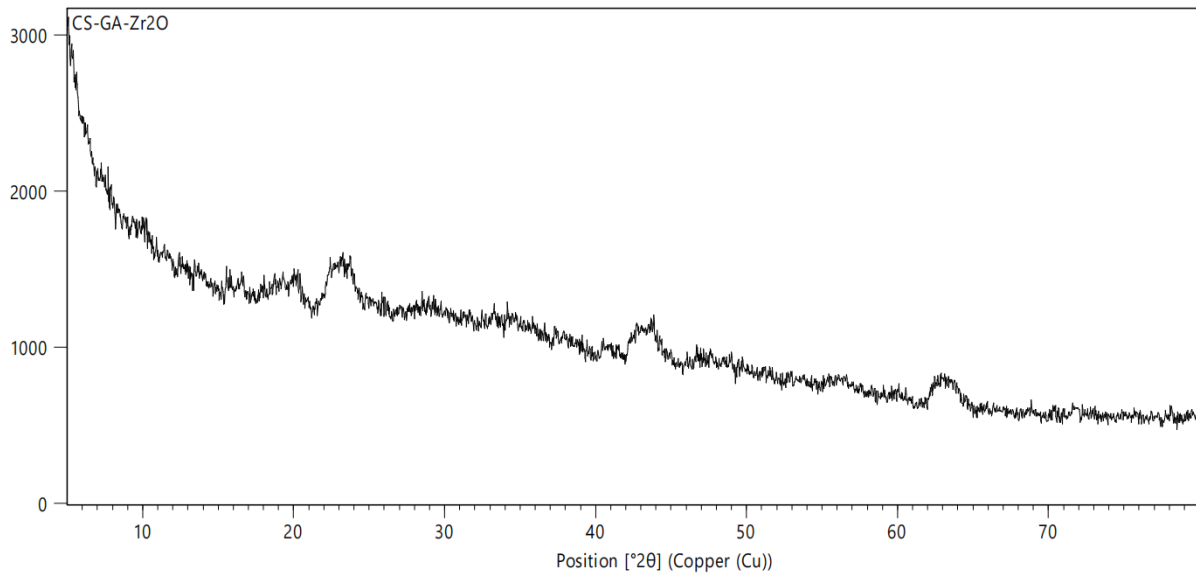
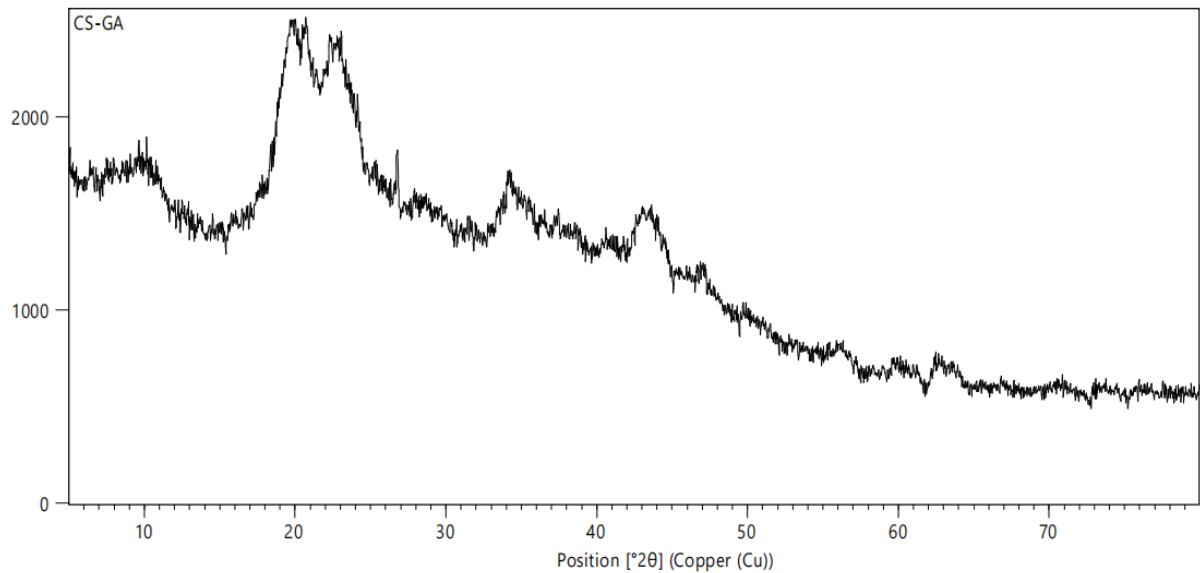
Mẫu	Diện tích bề mặt riêng (m <sup>2</sup> /g)
CS	13.157
GCC	1.089
ZCB	1.609

Qua kết quả đo thấy rằng CS nguyên bản có diện tích bề mặt lớn nhất, vật liệu GCC được kết hợp với glutaraldehyde trở nên rắn chắc hơn CS, diện tích bề mặt của CS gấp 13 lần ZCB, khi vật liệu có thêm ZrO<sub>2</sub> thì diện tích bề mặt không thay đổi đáng kể so với GCC. Điều này chứng tỏ nano ZrO<sub>2</sub> khi thêm vào vật liệu chỉ làm tăng khả năng hấp phụ của vật liệu.

Theo tác giả Xin Liu và cộng sự Lingfan Zhang diện tích bề mặt đặc trưng của ZCB đạt 7.39 m<sup>2</sup>/g (Liu and Zhang 2015). Tác giả Abbas Teimouri cùng đồng nghiệp nghiên cứu vật liệu chitosan/ Zeolite Y/ nano ZrO<sub>2</sub> có BET 54.619 m<sup>2</sup>/g có diện tích bề mặt lớn hơn CS là do các hạt zeolite Y và nano ZrO<sub>2</sub> nằm rải rác trên lớp CS, làm tăng bề mặt của nó (Teimouri et al. 2016).

### 3.1.5. Kết quả phương pháp thử nhiễu xạ tia X (XRD)

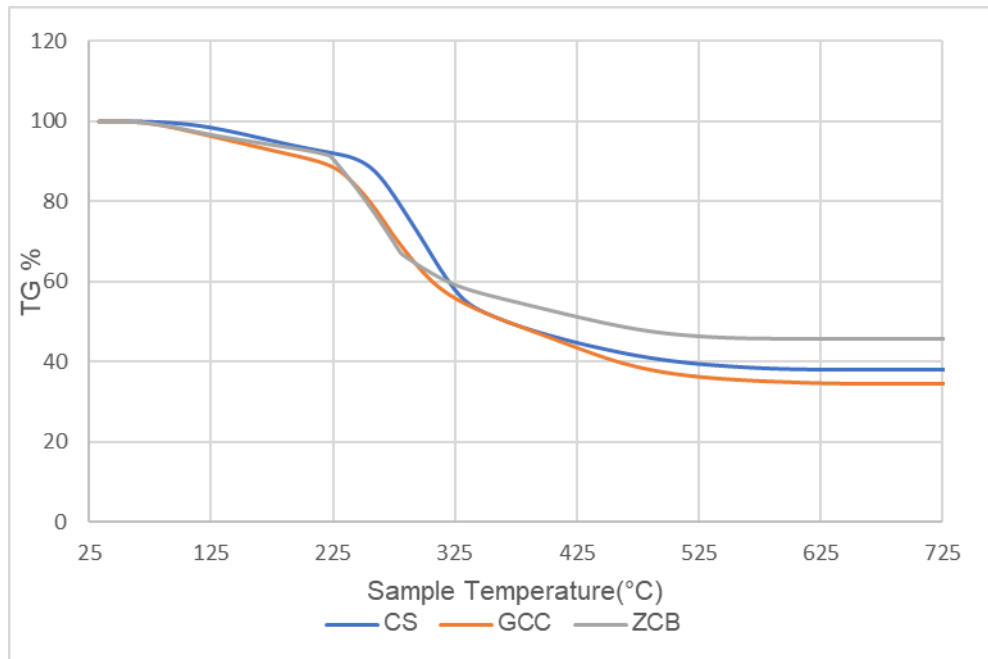




**Hình 3.4. Ảnh chụp kết quả XRD của CS; GCC và ZCB**

Kết quả XRD cho thấy ở chitosan thấy rõ đỉnh đặc trưng ở khoảng  $2\theta = 9.8^\circ$  và  $20.1^\circ$  thể hiện bản chất bán tinh thể của polyme sinh học (Karthikeyan and Meenakshi 2021). Khi có glutaraldehyde thì khoảng  $2\theta = 9.8^\circ$  dần biến mất chỉ còn đỉnh rộng khoảng  $2\theta = 23.2^\circ$ . Sự khác biệt ở đây là do liên kết ngang xảy ra. Kết quả biểu diễn cho thấy vật liệu biến tính khi kết hợp cùng  $ZrO_2$  trở nên vô định hình vì các mũi nhiễu xạ không rõ ràng.

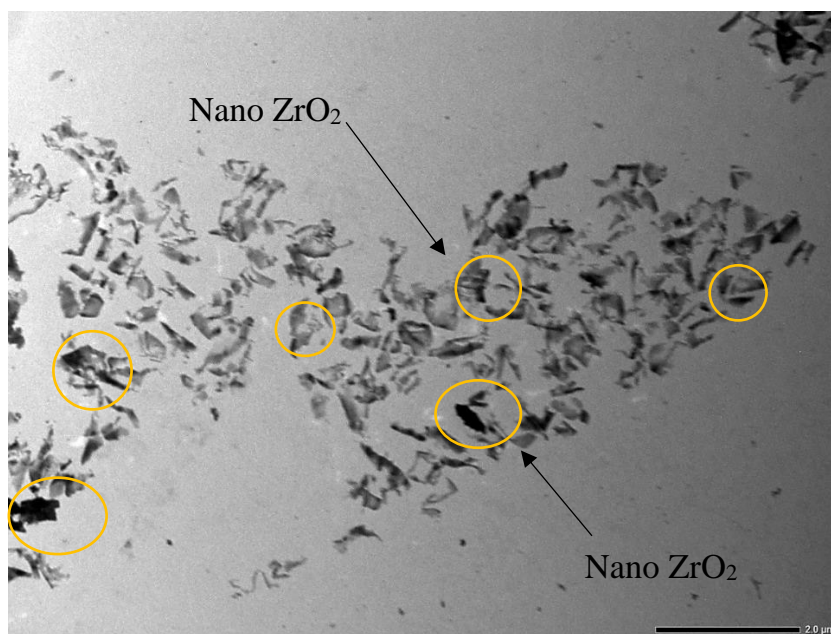
### **3.1.6. Kết quả phương pháp phân tích nhiệt trọng lượng (TGA)**

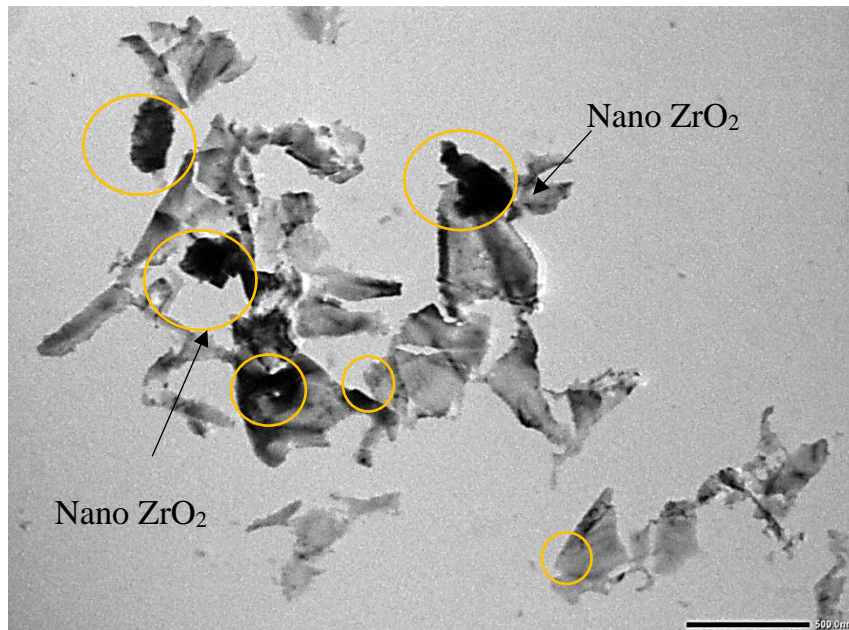


**Hình 3.5. Kết quả phân tích nhiệt trọng lượng**

Kết quả hình 3.5 từ 25 -125 °C của đường cong nhiệt giảm do sự bốc hơi ẩm. Từ khoảng 225 - 325°C của đường cong GCC và ZCB giảm xuống do sự phân hủy của phân tử GA. Khi nhiệt độ càng cao cả ba vật liệu đều không bị đốt cháy hoàn toàn, do ZCB có chứa  $ZrO_2$  tuy nhiên để đốt cháy nó hoàn toàn nhiệt độ phải cao hơn 1000 °C. Đường cong phân hủy nhiệt còn lại của CS khoảng 39%, GCC khoảng 36% và ZCB khoảng 47%. Như vậy, có thể suy ra khối lượng  $ZrO_2$  trong vật liệu ZCB chiếm khoảng 11%.

### 3.1.7. Kết quả phương pháp đo kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM)



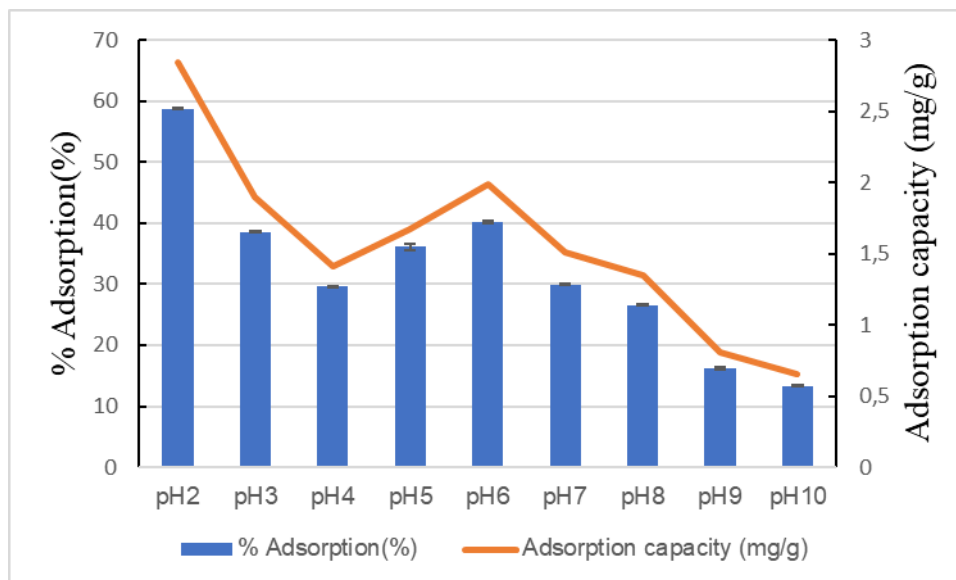


**Hình 3.6. TEM được phóng to ở 2  $\mu\text{m}$  và 500 nm**

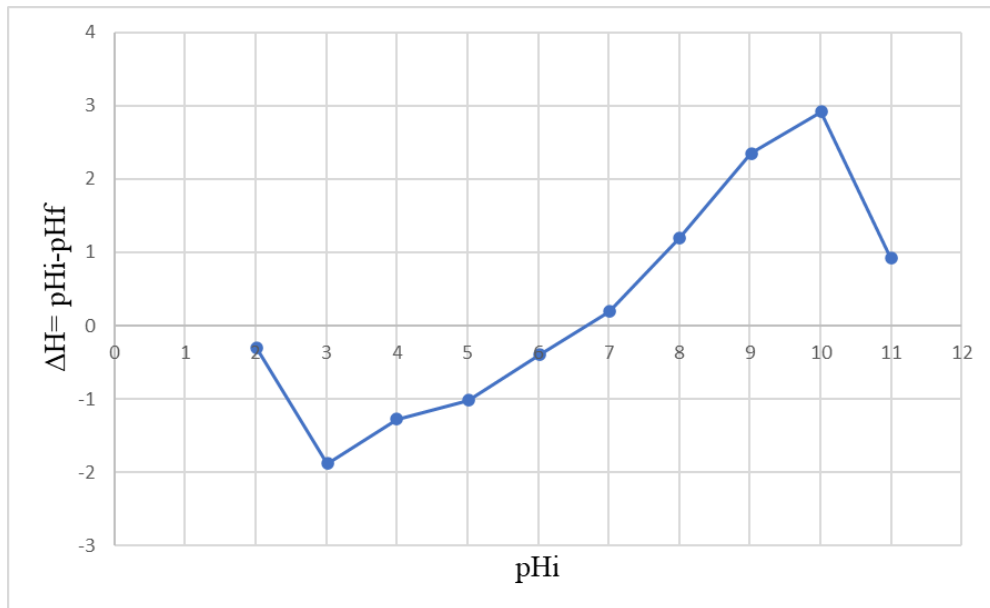
Kết quả ở hình 3.6 khi phóng to vật liệu dưới ống kính TEM ở 2  $\mu\text{m}$  và 500 nm đều thấy kích thước các vật liệu không đồng đều, ở các điểm đen được khoanh vùng ở trên chính là nano  $\text{ZrO}_2$ .

### **3.2. KHẢO SÁT MỘT SỐ YẾU TỐ ẢNH HƯỞNG ĐẾN KHẢ NĂNG HẤP PHỤ PHOSPHATE CỦA VẬT LIỆU CHITOSAN DẠNG HẠT ĐƯỢC BIẾN TÍNH**

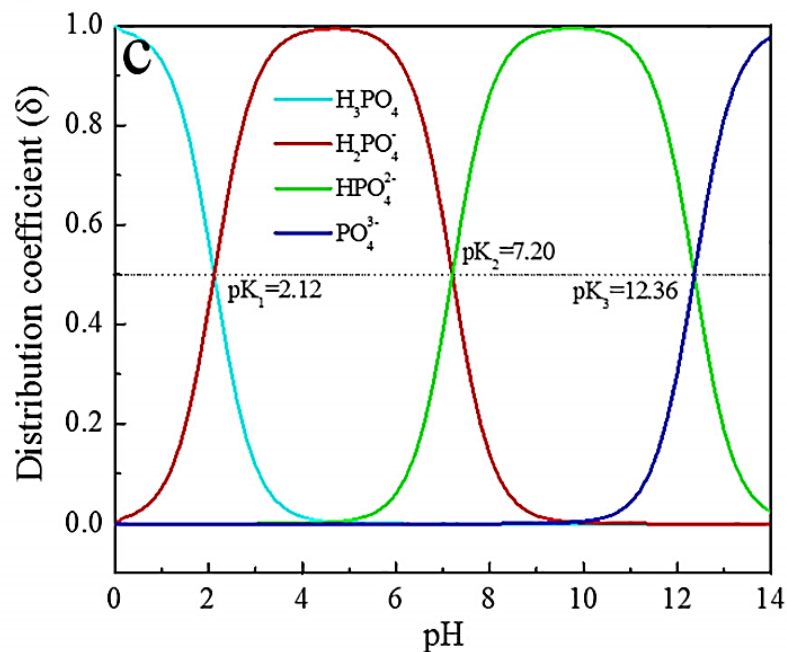
#### **3.2.1. Khảo sát ảnh hưởng của pH:**



**Hình 3.7. Đồ thị biểu diễn phần trăm và dung lượng hấp phụ ở nồng độ 10mg/L, ở 2.5 giờ với 0.1 (g) ZCB**



Hình 3.8.  $pH_{pzc}$  vật liệu ZCB



Hình 3.9. Hệ số phân bố của phosphate ở từng độ pH khác nhau

Hình 3.8 cho thấy giá trị  $pH_{pzc}$  của vật liệu là 6.6. Việc xác định  $pH_{pzc}$  có ý nghĩa nếu pH của dung dịch nhỏ hơn  $pH_{pzc}$  thì sự hấp phụ tốt những ion âm như :  $Cl^-$ ,  $HCO_3^-$ ,  $SO_4^{2-}$  và ngược lại....(Thoa et al.). Tuy nhiên, do  $pH_{pzc}$  của ZCB là 6.6 nên khi pH dung dịch nhỏ hơn  $pH_{pzc}$  của nó thì tăng hiệu quả hấp phụ. Dựa vào  $pH_{pzc}$  ta có thể biết khi  $pH > pH_{pzc}$  thì bề mặt vật liệu mang điện tích dương và  $pH < pH_{pzc}$  bề mặt vật liệu mang điện tích âm.

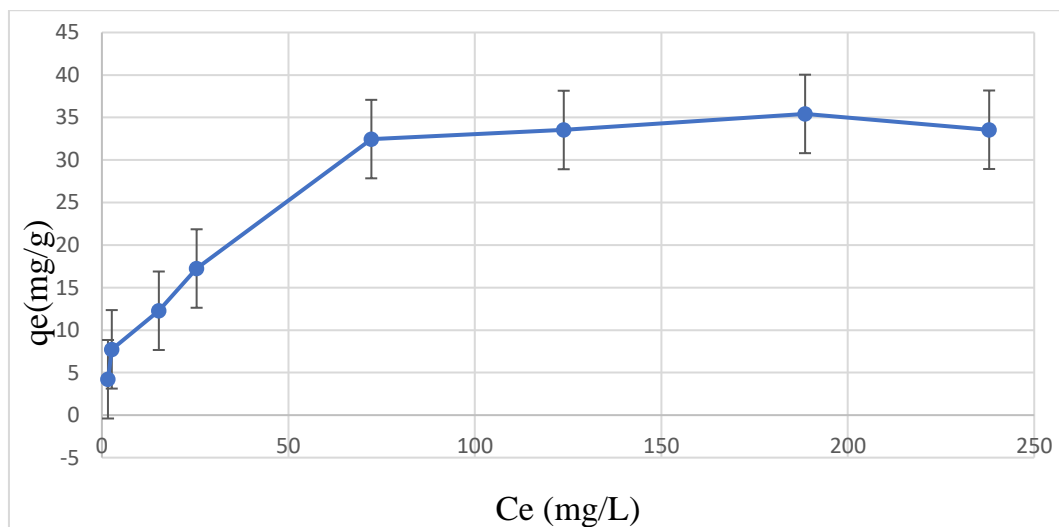
Môi trường pH là yếu tố quan trọng trong việc hấp phụ. Việc thay đổi từ pH 2-10, khi pH được tăng lên hấp phụ tối ưu ở pH 2 là 58.7% và qe bằng 2.8 mg/g. CS có chứa nhóm amin và  $ZrO_2$  chứa nhóm hydroxy trên bề mặt, cả hai dễ dàng bị proton hóa

mang điện tích dương trong dung dịch axit. Vì vậy, ZCB có chứa CS và  $ZrO_2$  có điện tích dương ở pH thấp (Chatterjee and Woo 2009) (Sarkar et al. 2010). Ở pH thấp cho thấy khả năng hấp phụ cao do có sự tương tác mạnh mẽ giữa các điện tích dương ở vị trí mang điện chất hấp phụ và các anion (Jiang et al. 2013).

Ở hình 3.9 cho thấy sự phân bố phosphate ở từng độ pH khác nhau, tại  $pK_1 = 2.12$  tồn tại  $H_3PO_4$  và  $H_2PO_4^-$ , tại  $pK_2 = 7.2$  có  $H_2PO_4^-$  và  $HPO_4^{2-}$ ,  $pK_3 = 12.36$  là  $HPO_4^{2-}$  và  $PO_4^{3-}$ . Việc phân bố từng giai đoạn pH cho ta biết được vật liệu ZCB ở pH2 là dạng  $H_3PO_4$  và  $H_2PO_4^-$ .

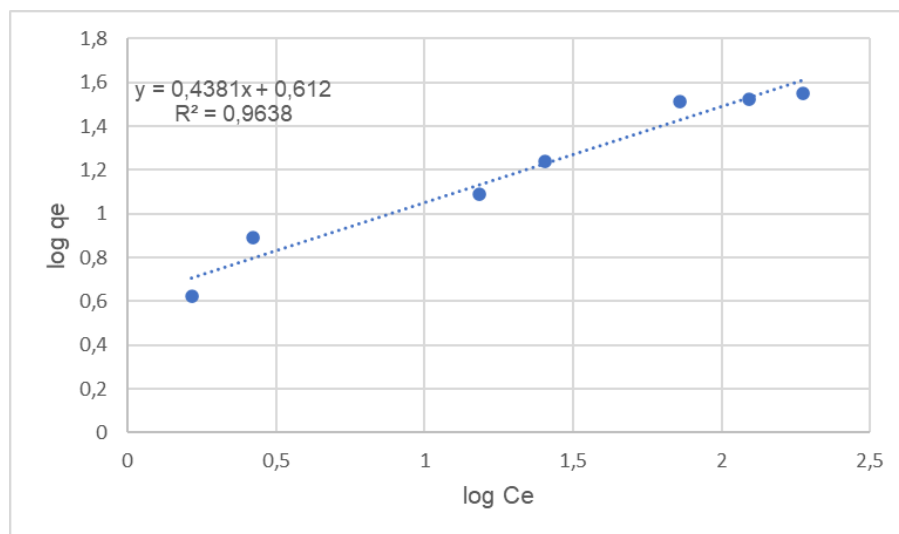
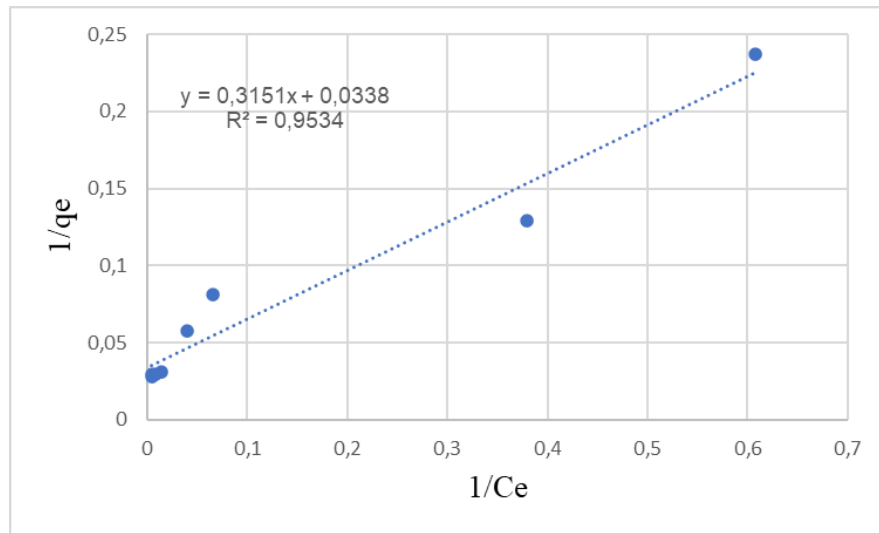
Theo tác giả Hoàng Lê Phương sử dụng than sinh học từ bùn giấy cho thấy ở pH3 hiệu quả hấp phụ phosphate là tối ưu. Tác giả thấy  $pH_{pzc}$  là 8.23 cho thấy ở pH ban đầu  $> 8.23$ , vật liệu mang điện âm (Phuong 2022).

### 3.2.2. Ảnh hưởng của nồng độ Phosphate ban đầu trong dung dịch- Cân bằng hấp phụ:



Hình 3.10. Đồ thị biểu diễn dung lượng hấp phụ tại pH 2, 0.1(g) ZCB ở nhiệt độ phòng

Từ đồ thị cho thấy dung lượng hấp phụ tăng dần từ nồng độ thấp đến cao và đạt cân bằng tại nồng độ 200 mg/L. Khoảng nồng độ cho thấy sự tăng nhanh ở 60 mg/L – 200 mg/L dung lượng hấp phụ tăng dần từ 17.2 mg/g đến 33.5 mg/g. Xu hướng này có thể giải thích là do khi nồng độ phosphate trong dung dịch thấp, các tâm hoạt tính còn nhiều nên dung lượng hấp phụ tăng theo nồng độ đầu, tâm hoạt tính bị chiếm chỗ bởi anion phosphate trước đó ở nồng độ P cao.



**Hình 3.11. Mô hình Langmuir và Freundlich**

Mô hình Langmuir và Freundlich được áp dụng để mô tả đường đẳng nhiệt hấp phụ phosphate của vật liệu ZCB,  $R^2$  tương ứng là 0.9534 và 0.9638. Sau khi đã áp dụng cả hai mô hình cho thấy việc sử dụng mô hình Freundlich là phù hợp hơn. Mô hình Freundlich dựa trên giả thuyết sự hấp phụ đa lớp trên bề mặt chất hấp phụ không đồng nhất.

Mô hình Langmuir:

$$q_{\max} = \frac{1}{0,0338} = 29.586 \text{ (mg/g)}$$

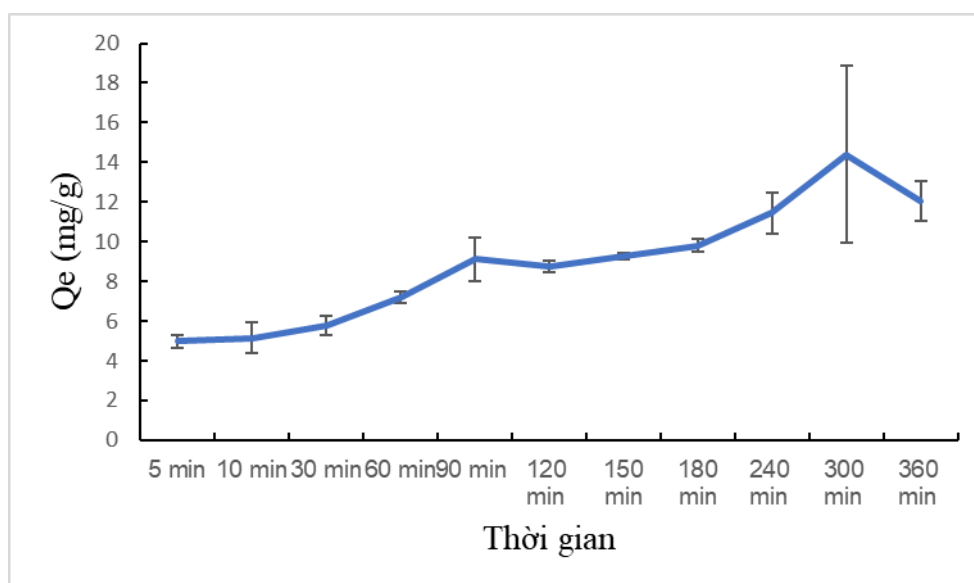
$$k_L = \frac{1}{(29.586 \cdot 0,3151)} = 0,107$$

Mô hình Freundlich:

$$n = \frac{1}{0,4381} = 2,282$$

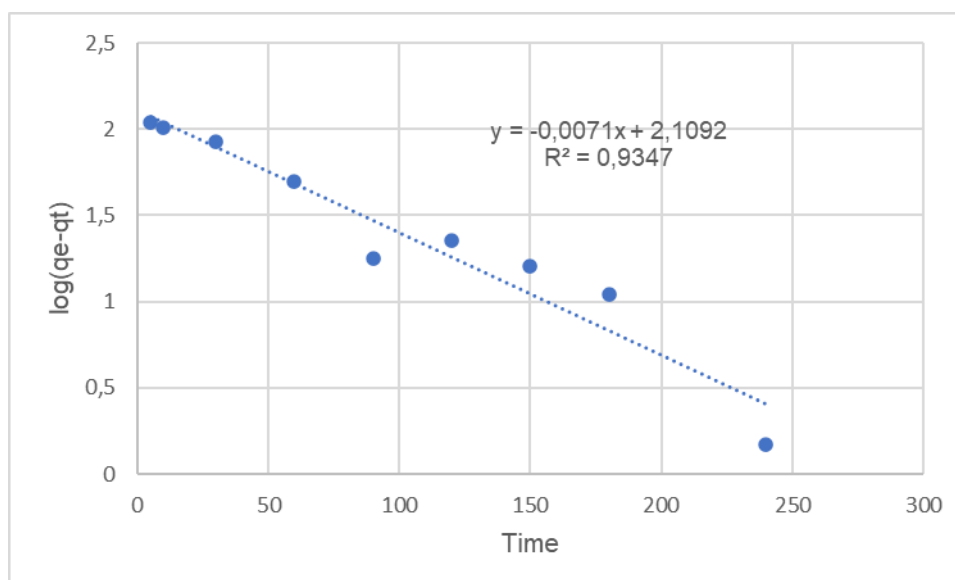
$$k_F = 10^{0,612} = 4,093$$

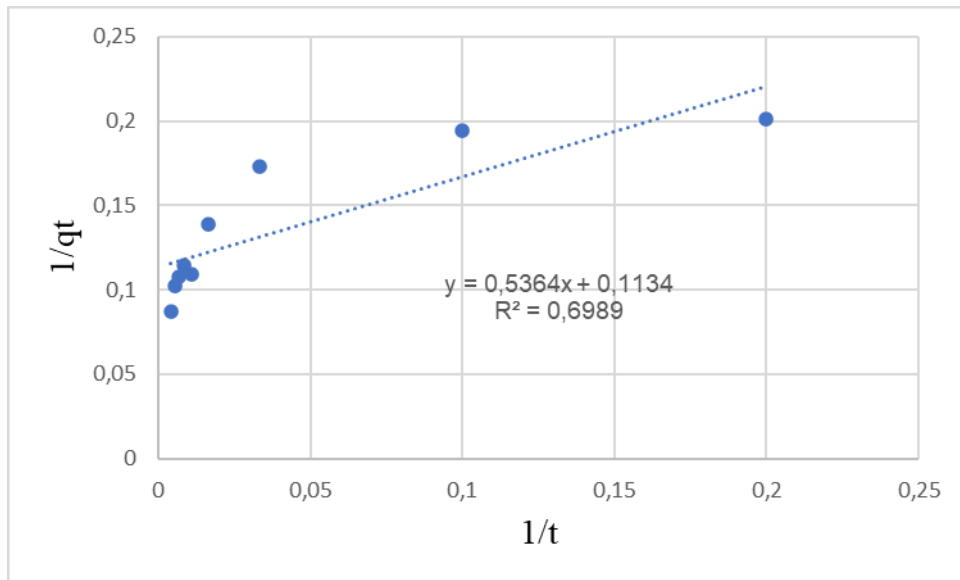
### 3.2.3. Khảo sát ảnh hưởng thời gian khuấy trộn- Động học hấp phụ



Hình 3.12. Đồ thị biểu diễn thời gian tại nhiệt độ phòng với 0.1(g) ZCB ở 30 mg/L

Sau khi lựa chọn pH2, thời gian khuấy trộn được tăng từ 5 – 360 phút. Thời gian khuấy và phần trăm hấp phụ tỉ lệ thuận, ở 240 phút phần trăm hấp phụ cân bằng. Sau khi sử dụng phần mềm spss và excel cho thấy 240, 300, 360 phút có p-value là  $0.425 > 0.05$  khác nhau không đáng kể về mặt thống kê. Nên đã chọn 240 phút, hiệu quả hấp phụ ở 240 phút là 75.16%, dung lượng hấp phụ đạt 11.4 mg/g.





**Hình 3.13. Phương trình giả bậc 1 và giả bậc 2**

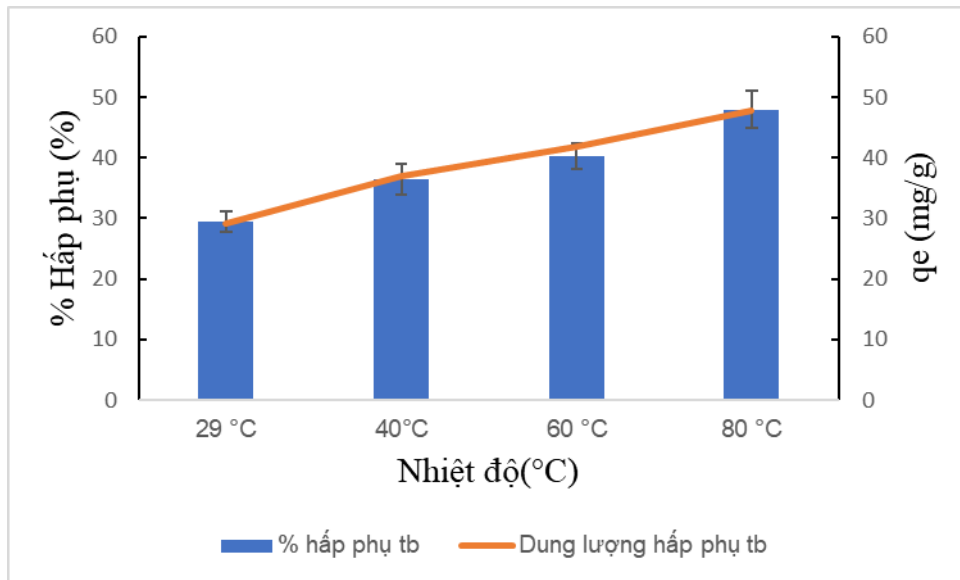
Phương trình tuyến tính cho giả bậc 1 và 2 cho thấy việc sử dụng phương trình giả bậc 1 cho nghiên cứu này là phù hợp hơn, vì  $R^2$  của giả bậc 1 là 0.9347 và giả bậc 2 chỉ 0.6989. Theo bảng 3.2 có thể thấy hệ số  $R^2$  của giả bậc 2 phi tuyến tính là lớn nhất cũng chứng minh được mô hình động học phi tuyến tính thích hợp cho nghiên cứu hấp phụ.

Và cũng được tác giả Dongre áp dụng mô hình giả bậc 2 cho nghiên cứu loại bỏ phosphate và nitrat khỏi dòng chảy nông nghiệp bằng hỗn hợp chitosan-graphite. Tác giả Thabet nghiên cứu tổng hợp và xác định đặc tính của nanocompozit chitosan/ZrO<sub>2</sub> và ứng dụng của nó trong việc loại bỏ thuốc nhuộm hoa hồng Bengal (Dongre 2018) (Thabet et al. 2022).

**Bảng 3.2. So sánh mô hình động học giữa phương trình tuyến tính và phi tuyến tính**

Phương trình	Giả bậc 1	Giả bậc 2
Tuyến tính	$R^2 = 0.9347$ , $k_1 = 0.0071$ (1/min)	$R^2 = 0.6989$ , $k_2 = 0.01286$ (g/(mg·min))
Phi tuyến tính	$R^2 = 0.9421$ , $k_1 = 0.09673$ (1/min)	$R^2 = 0.9612$ , $k_2 = 0.009817$ (g/(mg·min))

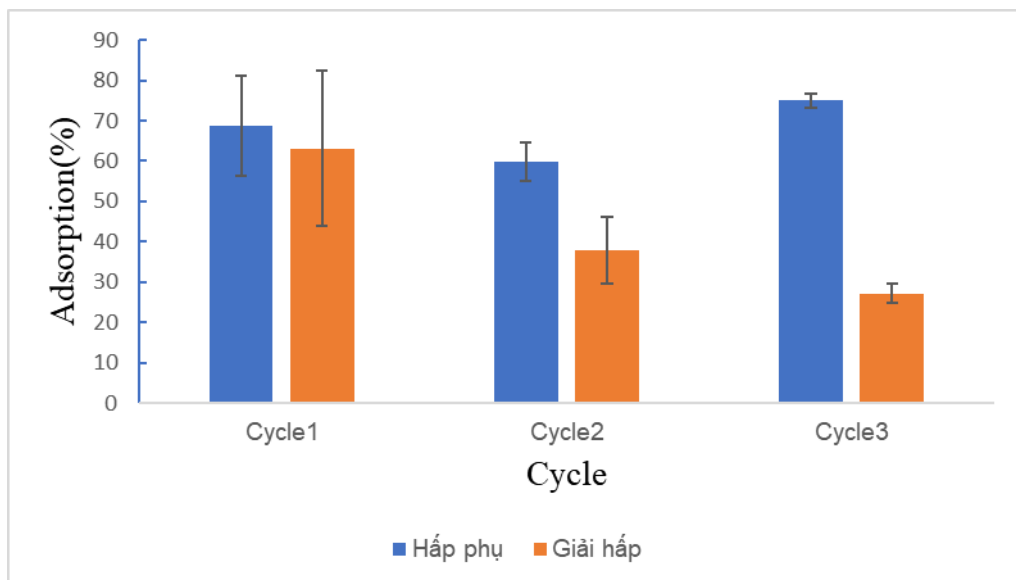
### 3.2.4. Ảnh hưởng của nhiệt độ - Nhiệt động học:



**Hình 3.14. Đồ thị biểu diễn phần trăm và dung lượng hấp phụ tại nồng độ 30 mg/L trong 4 giờ với 0.1(g) ZCB**

Nhiệt độ là yếu tố ảnh hưởng rõ rệt đến quá trình hấp phụ của vật liệu. Sự hấp phụ phosphate từ vật liệu ZCB được khảo sát ở  $t^{\circ}$ : 29; 40; 60 và 80 °C. Hiệu quả hấp phụ ở 80 °C đạt 47.9% so với nhiệt độ phòng là 29.5%. Dung lượng hấp phụ tại 80 °C là 47.8 mg/g, do đó qua sự thay đổi nhiệt độ cho thấy đây quá trình thu nhiệt nên dung lượng hấp phụ tốt ở nhiệt độ càng cao ( $\Delta H > 0$ ).

### 3.2.5. Đánh giá khả năng tái sử dụng của vật liệu

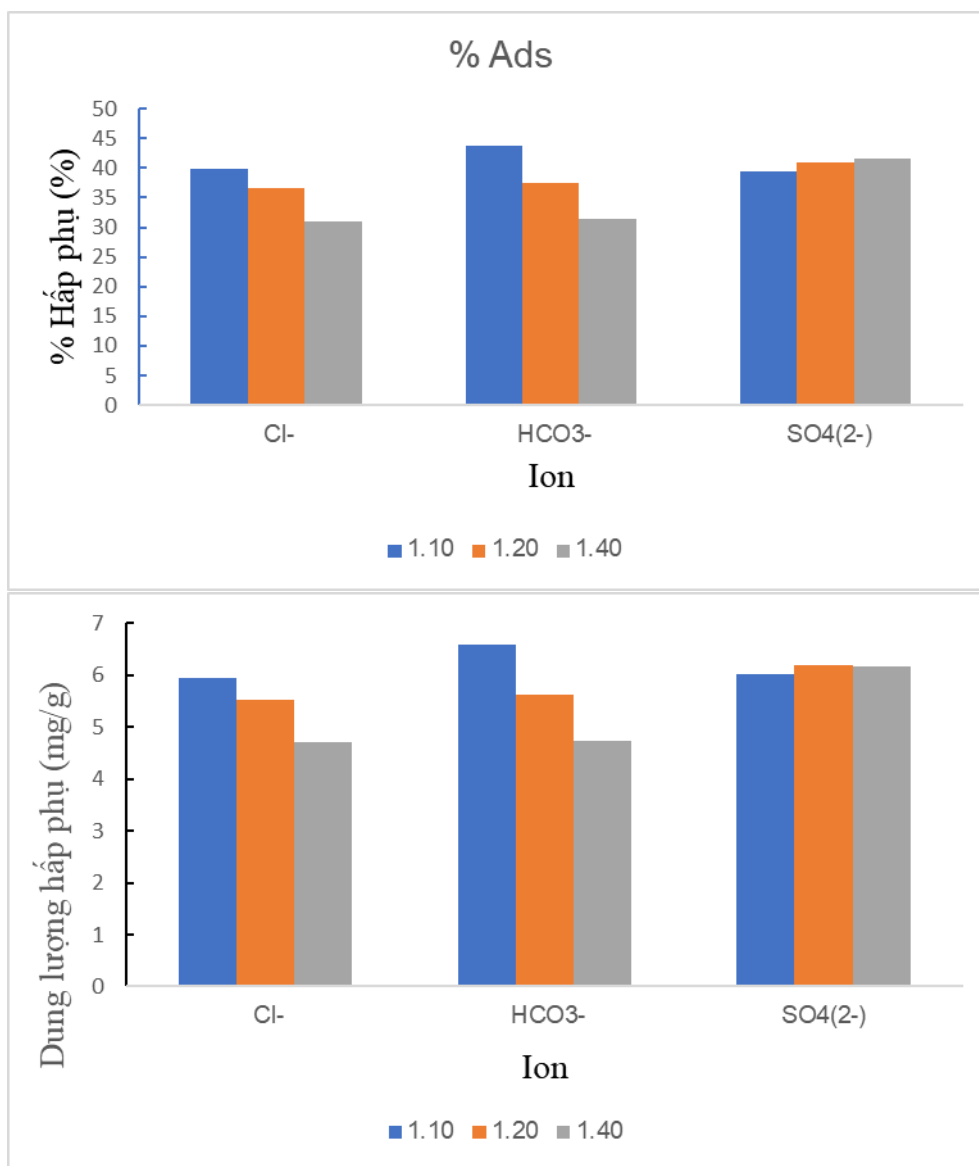


**Hình 3.15. Đồ thị biểu diễn khả năng tái sử dụng trong 0.1(g) ZCB tại nồng độ 30 mg/L**

Tái sử dụng vật liệu như trạng thái ban đầu mà không thay đổi đáng kể về tính chất của ZCB. Qua 3 lần hấp phụ và giải hấp, đây là vật liệu có tiềm năng tái sử dụng.

Ở lần hấp phụ thứ 3 vật liệu có hiệu suất hấp phụ không thay đổi đáng kể so với lần đầu. Cho thấy vật liệu ZCB vẫn ổn định tốt ở những lần hấp phụ.

### 3.2.6. Cạnh tranh các ion



**Hình 3.16. Đồ thị biểu diễn sự cạnh tranh các ion**

Ở hình 3.16 cho thấy các ion cạnh tranh với các ion phosphate để giành vị trí hấp phụ trên bề mặt vật liệu ZCB. Cả ba ion đều ảnh hưởng đến khả năng hấp phụ phosphate. Ở đây có sự biến động nhẹ phần trăm hấp phụ ở ion  $\text{HCO}_3^-$  từ 45.9% xuống 31.4% tại nồng độ 1:10 đến 1:40.

Theo nhà nghiên cứu Xin Liu và đồng nghiệp Lingfan Zhang ion sunfat ảnh hưởng đến khả năng hấp phụ của vật liệu. Theo tác giả khả năng hấp phụ giảm là do liên kết ion ở nhóm chức lên bề mặt vật liệu, hình thành phức chất và làm giảm điện thế bề mặt (Liu and Zhang 2015)

# KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ

## 1. Kết luận

Sau nghiên cứu cho thấy vật liệu CS biến tính có nano  $ZrO_2$  là vật liệu có triển vọng loại phosphate khỏi dung dịch nước. Trong nghiên cứu này khả năng hấp phụ đạt cực đại tại nhiệt độ phòng trong 240 phút tại pH2. Tuy nhiên vật liệu chitosan dễ bị ảnh hưởng bởi các ion âm như:  $Cl^-$ ,  $HCO_3^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ... khi tiếp xúc với ion âm hiệu suất hấp phụ giảm. Nồng độ phosphate ban đầu đạt cân bằng ở 200 mg/L có qe là 33.5 mg/g.

Diện tích bề mặt của CS là  $13.157 \text{ m}^2/\text{g}$  còn vật liệu ZCB chỉ  $1.609 \text{ m}^2/\text{g}$ , độ xốp của CS gấp 13 lần ZCB. Về kết quả SEM thấy được rằng bề mặt ngoài vật liệu khi chưa có tương tác của glutaraldehyde cũng như  $ZrO_2$  có bề mặt khá là mịn. Nghiên cứu cân bằng hấp phụ cho thấy mô hình Freundlich phù hợp cho nghiên cứu chitosan biến tính  $ZrO_2$ . Về mặt động học hấp phụ phương trình phi tuyến tính giả bậc 2 có tiềm năng nhất bởi có hệ số  $R^2$  là 0.9612.

## 2. Kiến nghị

Nghiên cứu thêm khả năng ứng dụng vật liệu chitosan tích hợp với nano- $ZrO_2$  đã hấp phụ phosphate như một loại phân bón phân giải chậm hoặc có kiểm soát nhằm cải thiện và thúc đẩy năng suất cây trồng, giảm thiểu việc phát thải các nguồn dinh dưỡng dư thừa trong các quy trình bón phân. Có thể nghiên cứu sử dụng vật liệu chitosan biến tính nano-  $ZrO_2$  để loại bỏ kim loại nặng trong nước thải như : Pb, Cd, Cr, As, ...

# TÀI LIỆU THAM KHẢO

## Tài liệu tham khảo tiếng Việt

Chitin Và Chitosan Là Gì? Chúng Khác Biệt Nhau Ra Sao? (2021). Available at:

<https://kimmyfarm.com/chitin-va-chitosan-la-gi-chung-khac-biet-nhau-ra-sao>

(Accessed: 22 March 2023).

Luận văn Nghiên cứu chế tạo vật liệu nano chitosan làm chất hấp thụ protein ứng dụng trong dẫn truyền thuốc - Luận văn, đồ án, đề tài tốt nghiệp (no date). Available at:

<https://luanvan.net.vn/luan-van/luan-van-nghien-cuu-che-tao-vat-lieu-nano-chitosan-lam-chat-hap-thu-protein-ung-dung-trong-dan-truyen-thuoc-20372/>

(Accessed: 24 March 2023).

Nghiên cứu biến tính đá ong bằng lantan làm vật liệu hấp phụ xử lý ion florua và photphat trong nước thải - Phương Thảo - Tài liệu, tài liệu (no date). Available at:

<https://tai-lieu.com/tai-lieu/nghien-cuu-bien-tinh-da-ong-bang-lantan-lam-vat-lieu-hap-phu-xu-ly-ion-florua-va-photphat-trong-nuoc-thai-phuong-thao-57744/>

(Accessed: 18 September 2023).

Nghiên cứu xử lý phosphat trong nước bằng vật liệu nano ZnO (no date). Available at:

<https://tailieu.vn/doc/nghien-cuu-xu-ly-phosphat-trong-nuoc-bang-vat-lieu-nano-zno-2329538.html>

(Accessed: 16 August 2023).

Phuong, H.L. (2022) ‘Hấp Phụ Photphat (Po<sub>4</sub><sup>3-</sup>) Trong Dung Dịch Nước Sử Dụng Than Sinh Học Nguồn Gốc Từ Bùn Giấy’, TNU Journal of Science and Technology, 227(07), pp. 29–35. Available at: <https://doi.org/10.34238/tnu-jst.5508>.

Thoa P.N. et al. (no date) ‘Nghiên Cứu Khả Năng Hấp Phụ Nitrat Trong Môi Trường Nước Của Than Sinh Học Từ Tràm’.

Tuấn H.N.A. and Ly H.T.Y. (2013) ‘Nghiên cứu cân bằng hấp phụ kẽm bằng chitosan biến tính dạng vảy’, Journal of Technical Education Science, (24), pp. 97–103.

## Tài liệu tham khảo tiếng Anh

Akakuru O, Isiuku B (2017) Chitosan Hydrogels and their Glutaraldehyde-Crosslinked Counterparts as Potential Drug Release and Tissue Engineering Systems - Synthesis, Characterization, Swelling Kinetics and Mechanism. Journal of