

**BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO  
TRƯỜNG ĐẠI HỌC DÂN LẬP HẢI PHÒNG**

---



ISO 9001 : 2008

**KHÓA LUẬN TỐT NGHIỆP**

**NGÀNH: KỸ THUẬT MÔI TRƯỜNG**

**Sinh viên : Phạm Thị Huyền Trang**

**Giảng viên hướng dẫn : TS. Nguyễn Văn Dưỡng**

**HẢI PHÒNG - 2012**

**BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO  
TRƯỜNG ĐẠI HỌC DÂN LẬP HẢI PHÒNG**

-----

**NGHIÊN CỨU TÁCH, CHIẾT CHITIN TỪ VỎ TÔM  
VÀ BIẾN TÍNH ĐỂ ỨNG DỤNG  
LÀM VẬT LIỆU HẤP PHỤ  
TRONG XỬ LÝ NƯỚC THẢI**

**KHÓA LUẬN TỐT NGHIỆP ĐẠI HỌC HỆ CHÍNH QUY  
NGÀNH: KỸ THUẬT MÔI TRƯỜNG**

**Sinh viên : Phạm Thị Huyền Trang  
Giảng viên hướng dẫn: TS. Nguyễn Văn Dũng**

**HẢI PHÒNG - 2012**

**BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO**  
**TRƯỜNG ĐẠI HỌC DÂN LẬP HẢI PHÒNG**

**NHIỆM VỤ ĐỀ TÀI TỐT NGHIỆP**

Sinh viên: Phạm Thị Huyền Trang

Mã SV: 120887

Lớp: MT1202

Ngành: Kỹ thuật môi trường

Tên đề tài: “Nghiên cứu tách, chiết Chitin từ vỏ tôm và biến tính để ứng dụng làm vật liệu hấp phụ trong xử lý nước thải”

# NHIỆM VỤ ĐỀ TÀI

1. Nội dung và các yêu cầu cần giải quyết trong nhiệm vụ đề tài tốt nghiệp (về lý luận, thực tiễn, các số liệu cần tính toán và các bản vẽ).

.....

.....

.....

.....

.....

.....

2. Các số liệu cần thiết để thiết kế, tính toán.

.....

.....

.....

.....

.....

3. Địa điểm thực tập tốt nghiệp.

.....

.....

.....

.....

## **CÁN BỘ HƯỚNG DẪN ĐỀ TÀI TỐT NGHIỆP**

### **Người hướng dẫn thứ nhất:**

Họ và tên: .....

Học hàm, học vị: .....

Cơ quan công tác: .....

Nội dung hướng dẫn: .....

.....

### **Người hướng dẫn thứ hai:**

Họ và tên:.....

Học hàm, học vị:.....

Cơ quan công tác:.....

Nội dung hướng dẫn:.....

Đề tài tốt nghiệp được giao ngày    tháng    năm 2012

Yêu cầu phải hoàn thành xong trước ngày    tháng    năm 2012

Đã nhận nhiệm vụ ĐTTN

Đã giao nhiệm vụ ĐTTN

*Sinh viên*

*Người hướng dẫn*

Phạm Thị Huyền Trang

TS. Nguyễn Văn Dưỡng

*Hải Phòng, ngày    tháng    năm 2012*

**HIỆU TRƯỞNG**

**GS.TS.NGƯT Trần Hữu Nghị**

**PHÂN NHẬN XÉT TÓM TẮT CỦA CÁN BỘ HƯỚNG DẪN**

**1. Tinh thần thái độ của sinh viên trong quá trình làm đề tài tốt nghiệp:**

.....  
.....  
.....  
.....  
.....  
.....

**2. Đánh giá chất lượng của khóa luận (so với nội dung yêu cầu đã đề ra trong nhiệm vụ Đ.T.T.N trên các mặt lý luận, thực tiễn, tính toán số liệu...):**

.....  
.....  
.....  
.....

**3. Cho điểm của cán bộ hướng dẫn (ghi cả số và chữ):**

.....  
.....  
.....

*Hải Phòng, ngày 6 tháng 12 năm 2012*

Cán bộ hướng dẫn  
(họ tên và chữ ký)

***TS. Nguyễn Văn Dương***

**PHẦN NHẬN XÉT ĐÁNH GIÁ CỦA CÁN BỘ CHẤM PHẢN BIỆN ĐỀ  
TÀI TỐT NGHIỆP**

**1. Đánh giá chất lượng đề tài tốt nghiệp ( về các mặt như cơ sở lý luận, thuyết minh chương trình, giá trị thực tế,...)**

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

**2. Cho điểm của cán bộ phản biện ( Điểm ghi bằng số và chữ ):**

.....

.....

.....

Ngày            tháng            năm 2012

Cán bộ chấm phản biện  
(*họ tên và chữ ký*)

## LỜI CẢM ƠN

Với lòng biết ơn sâu sắc em xin chân thành cảm ơn TS. Nguyễn Văn Dương đã giao đề tài và tận tình hướng dẫn em trong suốt quá trình em thực hiện đề tài khóa luận này.

Em cũng gửi lời cảm ơn tới tất cả các thầy cô trong khoa Kỹ thuật môi trường và toàn thể các thầy cô đã dạy em trong suốt khóa học tại trường ĐHDL Hải Phòng.

Và em cũng xin được gửi lời cảm ơn tới bạn bè và gia đình đã động viên và tạo điều kiện giúp đỡ em trong việc hoàn thành khóa luận này.

Do hạn chế về thời gian cũng như trình độ hiểu biết nên đề tài nghiên cứu này không tránh khỏi thiếu sót. Em rất mong nhận được sự chỉ bảo, đóng góp của các thầy, các cô để bản báo cáo được hoàn thiện hơn.

**Em xin chân thành cảm ơn!**

Hải Phòng, tháng 12 năm 2012

Sinh viên

**Phạm Thị Huyền Trang**



## DANH MỤC BẢNG

Bảng 1. 1. Một số đường đẳng nhiệt hấp phụ thông dụng.....	12
Bảng 1. 2. Hàm lượng Chitin trong vỏ của một số động vật giáp xác.....	17
Bảng 2. 1. Kết quả xác định đường chuẩn Mangan.....	42
Bảng 3. 1. Ảnh hưởng của pH đến quá trình hấp phụ Mangan của Chitin.....	45
Bảng 3. 2. Ảnh hưởng của pH đến quá trình hấp phụ Mangan của Chitosan.....	46
Bảng 3. 3. Ảnh hưởng của thời gian đến quá trình hấp phụ Mangan của Chitin.....	48
Bảng 3. 4. Ảnh hưởng của thời gian đến khả năng hấp phụ Mangan của Chitosan.....	49
Bảng 3. 5. Ảnh hưởng của khối lượng đến khả năng hấp phụ Mn của vật liệu Chitin.....	51
Bảng 3. 6. Ảnh hưởng của khối lượng đến khả năng hấp phụ Mn của vật liệu Chitosan.....	52
Bảng 3. 7. Ảnh hưởng của nồng độ cân bằng hấp phụ đối với vật liệu Chitin...	54
Bảng 3. 8. Ảnh hưởng của nồng độ đến khả năng hấp phụ $Mn^{2+}$ của Chitosan.	56
Bảng 3. 9. Kết quả hấp phụ $Mn^{2+}$ bằng vật liệu hấp phụ trong 30 phút .....	58
Bảng 3. 10. Kết quả giải hấp VLHP bằng NaOH 1M.....	58
Bảng 3. 11. Kết quả tái sinh VLHP.....	59

## DANH MỤC HÌNH

Hình 1. 1. Đường đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir .....	14
Hình 1. 2. Đồ thị sự phụ thuộc của $C_{cb}/q$ vào $C_{cb}$ .....	15
Hình 1. 3. Cấu trúc hóa học của Chitin .....	18
Hình 1. 4. Sắp xếp các mạch trong phân tử Chitin .....	19
Hình 1. 5. Cấu trúc chitosan (poly b-(1-4)-D- glucozamin) .....	19
Hình 1. 6. Dẫn xuất N, O- cacboxymetylchitin .....	20
Hình 1. 7. Dẫn xuất N, O-cacbonxymetylchitosan .....	20
Hình 1. 8. N, O-axylchitosan .....	21
Hình 1. 9. Dẫn xuất N- metylchitosan.....	21
Hình 1. 10. Cấu trúc chitin, chitosan, xenluloza .....	22
Hình 1. 11. Quá trình Đè axetyl hóa .....	23
Hình 1. 12. Phản ứng của chitosan với kim loại .....	26
Hình 2. 1. Quy trình sản xuất .....	36
Hình 2. 2. Xử lý nguyên liệu với axit.....	37
Hình 2. 3. Xử lý nguyên liệu với kiềm.....	38
Hình 2. 4. Chitin thô.....	38
Hình 2. 5. Đè acetyl hóa.....	39
Hình 2. 6. Sấy ở 80°C.....	40
Hình 2. 7. Chitosan.....	40
Hình 2. 8. Phương trình đường chuẩn của Mangan .....	42
Hình 3. 1. Ảnh hưởng của pH đến quá trình hấp phụ Mangan của Chitin .....	46
Hình 3. 2. Ảnh hưởng của pH đến quá trình hấp phụ Mangan của Chitosan .....	47
Hình 3. 3. Đồ thị so sánh khả năng hấp phụ của Chitin và Chitosan phụ thuộc vào pH .....	47
Hình 3. 4. Ảnh hưởng của thời gian đến quá trình hấp phụ Mangan của Chitin .....	49

Hình 3. 5. Ảnh hưởng của thời gian đến khả năng hấp phụ Mangan của Chitosan.....	50
Hình 3. 6. Đồ thị so sánh khả năng hấp phụ của Chitin và Chitosan phụ thuộc vào thời gian.....	50
Hình 3. 7. Ảnh hưởng của khối lượng đến khả năng hấp phụ Mn của vật liệu Chitin.....	52
Hình 3. 8. Ảnh hưởng của khối lượng đến khả năng hấp phụ Mn của vật liệu Chitosan.....	53
Hình 3. 9. Đồ thị so sánh khả năng hấp phụ của Chitin và Chitosan phụ thuộc vào khối lượng.....	53
Hình 3. 10. Đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc của tải trọng hấp phụ vào nồng độ cân bằng $C_f$ đối với vật liệu Chitin. ....	55
Hình 3. 11. Đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc của $C_f/q$ vào nồng độ cân bằng $C_f$ đối với vật liệu Chitin.....	55
Hình 3. 12. Đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc của tải trọng hấp phụ vào nồng độ cân bằng $C_f$ của Mangan đối với vật liệu Chitosan .....	57
Hình 3. 13. Đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc của $C_f/q$ vào nồng độ cân bằng $C_f$ đối với vật liệu Chitosan.....	57

## **DANH MỤC CHỮ VIẾT TẮT**

WHO: Tổ chức y tế thế giới

USEPA: Cơ quan bảo vệ môi trường của Mỹ

USFDA: Bộ thuốc và thực phẩm Mỹ

Oxh: Oxi hóa

VLHP: Vật liệu hấp phụ

KTTS: Khai thác thủy sản

CBTS: Chế biến thủy sản

ĐHQG: Đại học Quốc Gia

## MỤC LỤC

LỜI CẢM ƠN

DANH MỤC BẢNG

DANH MỤC HÌNH

DANH MỤC CHỮ VIẾT TẮT

MỤC LỤC.....	1
MỞ ĐẦU.....	5
CHƯƠNG 1: TỔNG QUAN.....	7
1.1. Ảnh hưởng của sự ô nhiễm kim loại nói chung tới sức khỏe con người... 7	
1.2. Mangan và ảnh hưởng của nó tới sức khỏe con người.....	7
1.2.1. Vai trò của Mangan.....	7
1.2.2. Tính chất vật lý.....	8
1.2.3. Tính chất hóa học.....	8
1.2.4. Độc tính.....	8
1.3. Quá trình hấp phụ.....	9
1.3.1. Hiện tượng hấp phụ.....	9
1.3.1.1. Hấp phụ vật lý.....	9
1.3.1.2. Hấp phụ hóa học.....	10
1.3.2. Hấp phụ trong môi trường nước.....	10
1.3.3. Động học hấp phụ.....	11
1.3.4. Cân bằng hấp phụ - Các phương trình đẳng nhiệt hấp phụ.....	11
1.4. Giới thiệu về vật liệu hấp phụ.....	15
1.4.1. Lịch sử phát hiện.....	15
1.4.2. Nguồn Chitosan.....	16

---

1.4.3. Công thức cấu tạo.....	18
1.4.3.1. Cấu trúc hóa học của Chitin.....	18
1.4.3.2. Cấu trúc hóa học của Chitosan và một vài dẫn xuất.....	19
1.4.4. Độ deaxetyl hóa- DD (degree of deaxetylation).....	23
1.4.5. Tính chất chung.....	24
1.4.6. Tính chất vật lý của Chitosan.....	24
1.4.7. Tính chất hóa học của Chitin/Chitosan.....	25
1.4.7.1. Các phản ứng của nhóm –OH.....	25
1.4.7.2. Phản ứng ở vị trí N.....	25
1.4.7.3. Phản ứng xảy ra tại vị trí O, N.....	26
1.4.7.4. Khả năng hấp phụ tạo phức với các ion kim loại chuyển tiếp của Chitin/Chitosan .....	26
1.4.7.5. Phản ứng đặc trưng khác của Chitosan.....	26
1.4.8. Tính chất sinh học của Chitosan .....	27
1.4.9. Độc tính.....	29
1.4.10. Ứng dụng của Chitosan.....	29
1.4.10.1. Các ứng dụng của Chitosan trong công nghệ thực phẩm .....	29
1.4.10.2. Ứng dụng trong y học .....	30
1.4.10.3. Ứng dụng trong các lĩnh vực khác.....	31
1.5. Một số phương pháp định lượng kim loại.....	31
1.5.1. Phương pháp thể tích.....	31
1.5.2. Phương pháp trắc quang.....	32
1.5.2.1. Nguyên tắc .....	32
1.5.2.2. Các phương pháp phân tích định lượng bằng trắc quang .....	33

---

1.5.2.3. Định lượng $Mn^{2+}$ bằng phương pháp trắc quang .....	34
CHƯƠNG 2: THỰC NGHIỆM VÀ KẾT QUẢ.....	35
2.1. Thiết bị, hóa chất.....	35
2.1.1. Thiết bị .....	35
2.1.2. Hóa chất .....	35
2.2. Tách, chiết chitin.....	35
2.2.1. Quy trình sản xuất.....	36
2.2.2. Các bước tiến hành tách, chiết Chitin.....	36
2.3. Định lượng $Mn^{2+}$ bằng phương pháp trắc quang.....	41
2.3.1. Nguyên tắc .....	41
2.3.2. Dựng đường chuẩn xác định $Mn^{2+}$ .....	41
2.4. Khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến khả năng hấp phụ.....	42
2.4.1. Ảnh hưởng của pH.....	42
2.4.2. Ảnh hưởng của thời gian.....	43
2.4.3. Ảnh hưởng của khối lượng .....	43
2.4.4. Ảnh hưởng của nồng độ cân bằng hấp phụ.....	44
2.5. Khảo sát khả năng giải hấp và tái sinh vật liệu hấp phụ .....	44
2.5.1. Khảo sát khả năng giải hấp của vật liệu hấp phụ.....	44
2.5.2. Khảo sát khả năng tái sinh của vật liệu hấp phụ.....	44
CHƯƠNG 3: KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN.....	45
3.1. Kết quả khảo sát ảnh hưởng của pH đến quá trình hấp phụ .....	45
3.1.1. Ảnh hưởng của pH đến quá trình hấp phụ $Mn^{2+}$ của Chitin.....	45
3.1.2. Ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ $Mn^{2+}$ của Chitosan.....	46

---

3.1.3. So sánh ảnh hưởng của pH đối với 2 vật liệu hấp phụ Chitin và Chitosan.....	47
3.2. Kết quả khảo sát ảnh hưởng của thời gian đến quá trình hấp phụ.....	48
3.2.1. Ảnh hưởng của thời gian đến quá trình hấp phụ $Mn^{2+}$ của Chitin....	48
3.2.2. Ảnh hưởng của thời gian đến quá trình hấp phụ $Mn^{2+}$ của Chitosan	49
3.2.3. So sánh ảnh hưởng của thời gian đối với 2 vật liệu hấp phụ Chitin và Chitosan.....	50
3.3. Kết quả khảo sát ảnh hưởng của khối lượng vật liệu đến quá trình hấp phụ.....	51
3.3.1. Ảnh hưởng của khối lượng đến quá trình hấp phụ $Mn^{2+}$ của Chitin	51
3.3.2. Ảnh hưởng của khối lượng đến quá trình hấp phụ $Mn^{2+}$ của Chitosan .....	52
3.3.3. So sánh ảnh hưởng của khối lượng đối với 2 vật liệu hấp phụ Chitin và Chitosan.....	53
3.4. Ảnh hưởng của nồng độ cân bằng hấp phụ.....	54
3.4.1. Ảnh hưởng của nồng độ cân bằng hấp phụ đối với vật liệu Chitin ..	54
3.4.2. Ảnh hưởng của nồng độ cân bằng hấp phụ đối với vật liệu Chitosan .....	56
3.5. Kết quả khảo sát khả năng giải hấp, tái sinh vật liệu hấp phụ .....	58
KẾT LUẬN .....	60
TÀI LIỆU THAM KHẢO.....	61



## MỞ ĐẦU

Chitin là một polysaccarit đứng thứ hai về lượng trong tự nhiên chỉ sau xenlulozơ. Chitin và các sản phẩm của chúng hiện nay được ứng dụng rộng rãi trong nhiều lĩnh vực như: y học, sản xuất mỹ phẩm, bảo quản nông sản, xử lý môi trường. Ngoài ra khi khử nhóm axetyl trong hợp chất chitin sẽ tạo thành Chitosan là đơn vị cao phân tử của glucosamine, là một chất có ứng dụng rộng rãi trong các ngành công nghiệp nhẹ, thực phẩm, nông nghiệp. Việc nghiên cứu và tách chiết Chitin từ vỏ giáp xác đã được thực hiện hơn một thế kỷ nay.

Hiện nay, tôm là mặt hàng chế biến chủ lực của ngành thủy sản Việt Nam, chủ yếu là tôm đông lạnh. Theo báo cáo của Bộ thủy sản, sản lượng tôm năm 2011 là 403600 tấn, tùy thuộc vào sản phẩm chế biến và sản phẩm cuối cùng, phế liệu tôm có thể lên tới 40 - 70% khối lượng nguyên liệu. Tương ứng với sản lượng tôm hàng năm sẽ có khối lượng phế liệu khổng lồ gồm đầu và vỏ tôm được tạo ra. Hiện nay, ở nước ta nguồn phế liệu đầu và vỏ tôm chưa được tận dụng trên quy mô lớn. Tình trạng trên đặt ra yêu cầu cấp bách cho các nhà khoa học công nghệ, cho ngành thủy sản là phải sử dụng hợp lý và hiệu quả lượng phế liệu tôm rất lớn do các nhà máy chế biến thủy sản tạo ra hàng ngày để sản xuất ra sản phẩm có giá trị cao, chitin - chitosan.

Sau khi xử lý thì Chitin để chuyển sang dạng Chitosan với giá khá rẻ lại có khả năng hấp phụ tốt các kim loại nặng. Do đặc tính của nhóm amino tự do trong cấu trúc của Chitosan được tạo thành khi để axetyl hóa Chitin, các phức chelat của nó làm cho khả năng hấp phụ kim loại tăng gấp 5 đến 6 lần so với Chitin.

Xét về mặt dinh dưỡng Mangan là nguyên tố vi lượng, nhu cầu dinh dưỡng mỗi ngày từ 30-50 $\mu$ g/kg trọng lượng cơ thể. Nhưng nếu hàm lượng lớn hơn lại gây độc hại cho con người. Mangan gây độc mạnh với nguyên sinh chất của tế bào, đặc biệt là tác động lên hệ thần kinh trung ương, gây tổn thương thận và bộ máy tuần hoàn, phổi, ngộ độc nặng gây tử vong.

Mangan đi vào môi trường nước do quá trình rửa trôi, xói mòn và các chất thải công nghiệp luyện kim, acquy, phân hóa học...

Theo tiêu chuẩn WHO quy định trong nước uống hàm lượng Mangan không quá 0,1mg/l. Để xác định hàm lượng Mangan có thể sử dụng các phương pháp phân tích hóa học.

Để tách các ion kim loại nặng khỏi môi trường nước người ta có thể sử dụng nhiều phương pháp khác nhau: kết tủa, oxi hóa - khử, điện hóa, hấp phụ, chiết, trao đổi ion, hấp phụ bằng vi sinh vật... Trong đó hấp phụ kim loại bằng các chất hấp phụ khác nhau như: than hoạt tính, các khoáng sét có nguồn gốc tự nhiên... được sử dụng khá phổ biến. Chitosan là loại vật liệu có khả năng hấp phụ tốt các tác nhân độc hại trên. Mặt khác hiện nay nguy cơ nhiễm Mangan là rất lớn. Do đó việc nghiên cứu khả năng hấp phụ của Chitin/ Chitosan đối với Mangan là một điều đáng được quan tâm. Đặc biệt trong những năm gần đây, việc nghiên cứu các vật liệu hấp phụ từ phế thải để loại bỏ các kim loại nặng là một hướng nghiên cứu mới. Vì vậy việc nghiên cứu tính chất hấp phụ của Chitin/ Chitosan là một điều cần thiết.

Xuất phát từ những lí do trên, em chọn đề tài “***Nghiên cứu tách, chiết Chitin từ vỏ tôm và biến tính để ứng dụng làm vật liệu hấp phụ trong xử lý nước thải***”.

# CHƯƠNG 1

## TỔNG QUAN

### 1.1. Ảnh hưởng của sự ô nhiễm kim loại tới sức khỏe con người

Ở hàm lượng nhỏ một số kim loại nặng là các nguyên tố vi lượng cần thiết cho cơ thể người và sinh vật phát triển bình thường, nhưng khi có hàm lượng lớn chúng lại thường có độc tính cao. Khi được thải ra môi trường, một số hợp chất kim loại nặng bị tích tụ và đọng lại trong đất, song có một số hợp chất có thể hòa tan dưới tác động của nhiều yếu tố khác nhau. Điều này tạo điều kiện để các kim loại nặng có thể phát tán rộng vào nguồn nước ngầm, nước mặt và gây ô nhiễm. Các kim loại nặng có mặt trong nước, đất qua nhiều giai đoạn khác nhau trước sau cũng đi vào chuỗi thức ăn của con người. Khi nhiễm vào cơ thể, kim loại nặng tích tụ trong các mô, tác động đến các quá trình sinh hóa (các kim loại nặng thường có ái lực lớn với nhóm  $-SH-SCH_3$  của enzym trong cơ thể). Ở người, kim loại nặng có thể tích tụ vào nội tạng như: gan, thận, xương khớp gây nhiều căn bệnh nguy hiểm như: ung thư, thiếu máu, ngộ độc...

### 1.2. Mangan và ảnh hưởng của nó tới sức khỏe con người

Mangan (Mn) là kim loại đầu tiên được Gabriel Bertrand xem như nguyên tố vi lượng cơ bản đối với sự sống. Mn có nhiều vai trò quan trọng trong cơ thể như: tác động đến hô hấp tế bào, phát triển xương, chuyển hóa glucit, hoạt động của não, cảm giác cân bằng. Mn có hàm lượng cao trong một số enzym [6].

#### 1.2.1. Vai trò của Mangan

Mangan hoạt hóa một vài enzyme và có thể can thiệp vào sự ức chế chuyển động của Canxi trong một vài tế bào. Nó đóng một vai trò không rõ ràng trong sự cân bằng của đường máu và quá trình tổng hợp cholesterol, cũng như tiến trình hình thành bộ xương.

Ngược lại, vai trò của nó trong quá trình tổng hợp urê và trung hòa các anion superoxyde của gốc tự do, trong trung tâm năng lượng của tế bào cùng những lap thể được biết rõ. Mangan trong ty lap thể cũng như đồng trong tế bào có vai trò là chất chống ôxy hóa. Ngược lại, giống như đồng khi quá nhiều hoặc không được kiểm soát sẽ trở thành nhân tố tiền ôxy hóa gây độc. Não dường như đặc biệt nhạy cảm với những tác dụng âm tính của mangan, nó gây ra một vài dạng bệnh như parkinson [6].

### **1.2.2. Tính chất vật lý**

Mn là kim loại trắng nhưng khá rắn và giòn. Khối lượng riêng là  $7,2\text{g/cm}^3$ . Ngoài không khí, nó được phủ bởi những vết nhiều màu của màng oxit, lớp này ngăn chặn không cho Mn bị oxi hóa tiếp. Nó có thể tạo hợp kim với Fe theo bất cứ tỉ lệ nào.

### **1.2.3. Tính chất hóa học**

Mn có thể tồn tại ở nhiều mức oxy hóa khác nhau như 2, 3, 4, 6, 7 nhưng bền nhất và phổ biến nhất là hợp chất mà có số oxy hóa là 2,4,6,7. Khi có tương tác giữa Mn kim loại với phi kim tạo hợp chất Mn có hóa trị 2. Mn dễ tan trong nước khi có mặt  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , nó ngăn kết tủa của Mangan hidroxit. Khi Mn tan trong axit không có tính oxy hóa có  $\text{H}_2$  bay ra. Khi hòa tan Mn trong  $\text{H}_2\text{SO}_4$  đặc có khí  $\text{SO}_2$  thoát ra, còn trong  $\text{HNO}_3$  thì cho các oxit của nito thoát ra... Mn có thể khử được nhiều kim loại. Ở trạng thái bột, nó phản ứng mạnh hơn dạng đặc rắn.

### **1.2.4. Độc tính**

Mangan quá cao cản trở sự hấp thu sắt ở chế độ ăn uống. Khi lượng mangan dư thừa kéo dài có thể dẫn đến thiếu máu thiếu sắt. Lượng mangan tăng làm suy yếu hoạt động của đồng Metallo - enzyme. Mangan quá tải thường là do ô nhiễm công nghiệp. Người lao động trong công nghiệp chế biến mangan có nguy cơ cao nhất. Nước giàu mangan có thể là nguyên nhân của lượng mangan quá mức và có thể làm tăng sự phát triển của vi khuẩn trong nước.

Ngộ độc Mangan đã được tìm thấy trong số người lao động trong ngành công nghiệp sản xuất ắc quy. Triệu chứng ngộ độc tương tự như những người bệnh Parkinson (run, cơ bắp cứng) và lượng mangan quá mức có thể gây ra cao huyết áp ở bệnh nhân trên 40 tuổi. Tăng đáng kể nồng độ mangan đã được tìm thấy ở những bệnh nhân bị viêm gan và xơ gan nghiêm trọng, ở những bệnh nhân chạy thận và ở bệnh nhân bị nhồi máu cơ tim [4].

### **1.3. Quá trình hấp phụ**

#### **1.3.1. Hiện tượng hấp phụ**

Hấp phụ là sự tích lũy chất trên bề mặt phân cách các pha (khí - rắn, lỏng - rắn, khí - lỏng, lỏng - lỏng). Chất có bề mặt, trên đó xảy ra sự hấp phụ được gọi là chất hấp phụ, còn chất được tích lũy trên bề mặt chất hấp phụ gọi là chất bị hấp phụ.

Ngược với quá trình hấp phụ là quá trình giải hấp phụ. Đó là quá trình đi ra của chất bị hấp phụ khỏi lớp bề mặt chất hấp phụ.

Hiện tượng hấp phụ xảy ra do lực tương tác giữa chất hấp phụ và chất bị hấp phụ. Tùy theo bản chất lực tương tác mà người ta phân biệt hai loại là hấp phụ vật lý và hấp phụ hóa học.

##### **1.3.1.1. Hấp phụ vật lý**

Các phân tử chất bị hấp phụ liên kết với những tiểu phân (nguyên tử, phân tử, các ion...) ở bề mặt phân chia pha bởi lực liên kết Van Der Waals yếu. Đó là tổng hợp của nhiều loại lực hút khác nhau: tĩnh điện, tán xạ, cảm ứng và lực định hướng.

Trong hấp phụ vật lý, các phân tử của chất bị hấp phụ và chất hấp phụ không tạo thành hợp chất hóa học (không hình thành các liên kết hóa học) mà chất bị hấp phụ chỉ bị ngưng tụ trên bề mặt phân chia pha và bị giữ lại trên bề mặt chất hấp phụ. Ở hấp phụ vật lý, nhiệt hấp phụ không lớn.

### *1.3.1.2. Hấp phụ hóa học*

Hấp phụ hóa học xảy ra khi các phân tử chất hấp phụ tạo hợp chất hóa học với các phân tử chất bị hấp phụ. Lực hấp phụ hóa học khi đó là lực liên kết hóa học thông thường (liên kết ion, liên kết cộng hóa trị, liên kết phối trí...). Nhiệt hấp phụ hóa học lớn, có thể đạt tới giá trị 800kJ/mol [8].

Trong thực tế sự phân biệt hấp phụ vật lý và hấp phụ hóa học chỉ là tương đối, vì ranh giới giữa chúng không rõ rệt. Trong một số quá trình hấp phụ xảy ra đồng thời cả hấp phụ vật lý và hấp phụ hóa học.

### *1.3.2. Hấp phụ trong môi trường nước*

Trong nước, tương tác giữa một chất hấp phụ và chất bị hấp phụ phức tạp hơn rất nhiều vì trong hệ có ít nhất là ba thành phần gây tương tác: nước, chất hấp phụ và chất bị hấp phụ. Do sự có mặt của dung môi nên trong hệ sẽ xảy ra quá trình hấp phụ cạnh tranh giữa chất bị hấp phụ và dung môi trên bề mặt chất hấp phụ. Cặp nào có tương tác mạnh thì hấp phụ xảy ra cho cặp đó. Tính chọn lọc của cặp tương tác phụ thuộc vào yếu tố: độ tan của chất bị hấp phụ trong nước, tính ưa hoặc tính kỵ nước của chất bị hấp phụ, mức độ kỵ nước của các chất bị hấp phụ trong môi trường nước.

Trong nước, các ion kim loại bị bao bọc bởi một lớp vỏ các phân tử nước tạo nên các ion bị hidrat hóa. Bán kính của lớp vỏ hidrat là yếu tố cản trở tương tác tĩnh điện. Với các ion cùng điện tích thì ion có kích thước lớn sẽ hấp phụ tốt hơn do có độ phân cực lớn hơn và lớp vỏ hidrat nhỏ hơn. Với các ion có điện tích khác nhau, khả năng hấp phụ của các ion có điện tích cao tốt hơn nhiều so với ion có điện tích thấp.

Sự hấp phụ trong môi trường nước chịu ảnh hưởng nhiều bởi pH. Sự thay đổi pH không chỉ dẫn đến sự thay đổi về bản chất của chất bị hấp phụ (các chất có tính axit yếu, bazơ yếu hay trung tính phân li khác nhau ở các giá trị pH khác nhau) mà còn làm ảnh hưởng đến các nhóm chức trên bề mặt chất hấp phụ.

### 1.3.3. Động học hấp phụ

Trong môi trường nước, quá trình hấp phụ xảy ra chủ yếu trên bề mặt của chất hấp phụ, vì vậy quá trình động học hấp phụ xảy ra theo một loạt các giai đoạn kế tiếp nhau:

- Các chất bị hấp phụ chuyển động tới bề mặt chất hấp phụ - Giai đoạn khuếch tán trong dung dịch.

- Phân tử chất bị hấp phụ chuyển động đến bề mặt ngoài của chất hấp phụ chứa các hệ mao quản - giai đoạn khuếch tán màng.

- Chất bị hấp phụ khuếch tán vào bên trong hệ mao quản của chất hấp phụ
- Giai đoạn khuếch tán trong mao quản.

- Các phân tử chất bị hấp phụ được gắn vào bề mặt chất hấp phụ - giai đoạn hấp phụ thực sự.

Trong tất cả các giai đoạn đó, giai đoạn nào có tốc độ chậm nhất sẽ quyết định không chế chủ yếu toàn bộ quá trình hấp phụ.

### 1.3.4. Cân bằng hấp phụ - Các phương trình đẳng nhiệt hấp phụ

Quá trình hấp phụ là một quá trình thuận nghịch. Các phân tử chất bị hấp phụ khi đã hấp phụ trên bề mặt chất phụ vẫn có thể di chuyển ngược lại pha mang. Theo thời gian, lượng chất bị hấp phụ tích tụ trên bề mặt chất rắn càng nhiều thì tốc độ di chuyển ngược trở lại pha mang càng lớn. Đến một thời điểm nào đó, tốc độ hấp phụ bằng tốc độ giải hấp thì quá trình hấp phụ đạt cân bằng.

Một hệ hấp phụ khi đạt đến trạng thái cân bằng, lượng chất bị hấp phụ là một hàm của nhiệt độ, áp suất hoặc nồng độ của chất bị hấp phụ:

$$q = f(T, P \text{ hoặc } C) \quad (1.1)$$

Ở nhiệt độ không đổi ( $T = \text{const}$ ), đường biểu diễn sự phụ thuộc của  $q$  vào  $P$  hoặc  $C$  ( $q = f_T(P \text{ hoặc } C)$ ) được gọi là đường đẳng nhiệt hấp phụ. Đường đẳng nhiệt hấp phụ có thể được xây dựng trên cơ sở lý thuyết, kinh nghiệm hoặc bán kinh nghiệm tùy thuộc vào tiền đề, giả thiết, bản chất và kinh nghiệm xử lý số liệu thực nghiệm.

❖ *Dung lượng hấp phụ cân bằng*

Dung lượng hấp phụ cân bằng là khối lượng chất bị hấp phụ trên một đơn vị khối lượng chất hấp phụ ở trạng thái cân bằng trong điều kiện xác định về nồng độ và nhiệt độ.

$$q = \frac{C_0 - C_{cb}}{m} \cdot V$$

Trong đó:

q: Dung lượng hấp phụ cân bằng (mg/g)

V: Thể tích dung dịch chất bị hấp phụ (l)

m: Khối lượng chất bị hấp phụ (g)

C<sub>0</sub>: Nồng độ của chất bị hấp phụ tại thời điểm ban đầu (mg/l)

C<sub>cb</sub>: Nồng độ của chất hấp phụ tại thời điểm cân bằng (mg/l)

❖ *Hiệu suất hấp phụ*

Hiệu suất hấp phụ là tỉ số giữa nồng độ dung dịch bị hấp phụ và nồng độ dung dịch ban đầu.

$$H = \frac{C_0 - C_{cb}}{C_0} \cdot 100$$

Một số đường đẳng nhiệt hấp phụ thông dụng được nêu ở bảng 1.2

**Bảng 1. 1. Một số đường đẳng nhiệt hấp phụ thông dụng [8]**

<b>Đường đẳng nhiệt hấp phụ</b>	<b>Phương trình</b>	<b>Bản chất sự hấp phụ</b>
Langmuir	$\frac{v}{v_m} = \frac{b \cdot p}{1 + b \cdot p}$	Vật lí và hóa học
Henry	$v = k \cdot p$	Vật lí và hóa học
Freundlich	$v = k \cdot p^{\frac{1}{n}}, (n > 1)$	Vật lí và hóa học
Shlygin-Frumkin-Temkin	$\frac{v}{v_m} = \frac{1}{a} \ln C_0 \cdot p$	Hóa học
Brunauer-Emmett-Teller (BET)	$\frac{p}{v(p_0 - p)} = \frac{1}{v_m \cdot C} + \frac{(C-1)}{v_m \cdot C} \cdot \frac{p}{p_0}$	Vật lí, nhiều lớp



Trong các phương trình trên,  $V$  là thể tích chất bị hấp phụ,  $V_m$  là thể tích hấp phụ cực đại,  $p$  là áp suất chất bị hấp phụ ở pha khí,  $P_0$  là áp suất hơi bão hòa của chất bị hấp phụ ở trạng thái lỏng tinh khiết ở cùng nhiệt độ. Các kí hiệu  $a, b, k, n$  là các hằng số.

Phương trình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir được xây dựng dựa trên các giả thuyết:

- 1) Tiểu phân bị hấp phụ liên kết với bề mặt tại những trung tâm xác định.
- 2) Mỗi trung tâm chỉ hấp phụ một tiểu phân.
- 3) Bề mặt chất hấp phụ là đồng nhất, nghĩa là năng lượng hấp phụ trên các tiểu phân là như nhau và không phụ thuộc vào sự có mặt của các tiểu phân hấp phụ trên các trung tâm bên cạnh.

Phương trình Langmuir xây dựng cho hệ hấp phụ khí - rắn có dạng:

$$\frac{v}{v_m} = \frac{b.p}{1 + b.p} \quad (1.2)$$

Trong đó:

- $V, v_m$  lần lượt là thể tích chất bị hấp phụ, thể tích chất bị hấp phụ cực đại.
- $P$  là áp suất chất bị hấp phụ ở pha khí .
- $B$  là hằng số.

Tuy vậy, phương trình này cũng có thể áp dụng được cho quá trình hấp phụ trong môi trường nước. Khi đó có thể biểu diễn phương trình Langmuir như sau:

$$q = q_{\max} \frac{K.C_{cb}}{1 + K.C_{cb}} \quad (1.3)$$

Trong đó :

- $C_{cb}$  là nồng độ chất bị hấp phụ ở trạng thái cân bằng.
- $q, q_{\max}$  lần lượt là dung lượng hấp phụ và dung lượng hấp phụ cực đại.
- $K$  là hằng số Langmuir.

Khi nồng độ chất bị hấp phụ là rất nhỏ ( $K.C \ll 1$ ) ta có:  $q = q_{\max} \cdot K.C$ .

Như vậy, dung lượng hấp phụ tỷ lệ thuận với nồng độ chất bị hấp phụ.

Khi nồng độ chất bị hấp phụ càng lớn ( $K.C \ll 1$ ) thì  $q \approx q_{\max}$ . Tức, dung lượng hấp phụ sẽ đạt một giá trị không đổi khi tăng nồng độ chất bị hấp phụ. Khi đó bề mặt chất hấp phụ đã được bão hòa bởi một đơn lớp các phân tử chất bị hấp phụ.

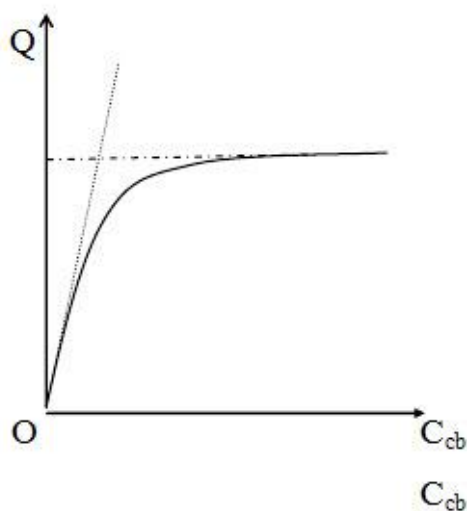
Phương trình (1.3) chứa hai thông số là  $q_{\max}$  và hằng số  $K$ . Dung lượng hấp phụ cực đại  $q_{\max}$  có một giá trị xác định tương ứng với số tâm hấp phụ còn hằng số  $K$  phụ thuộc cặp tương tác giữa chất hấp phụ, chất bị hấp phụ và nhiệt độ. Từ các số liệu thực nghiệm có thể xác định  $q_{\max}$  và hằng số  $K$  bằng phương pháp tối ưu hay đơn giản là bằng phương pháp đồ thị.

Với phương pháp đồ thị, phương trình (1.3) được viết thành:

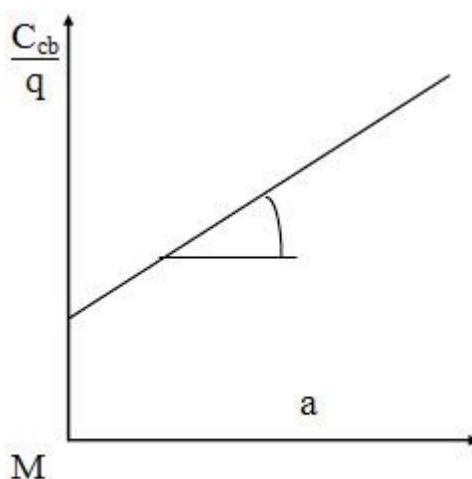
$$\frac{C_{cb}}{q} = \frac{1}{q_{\max} \cdot K} + \frac{1}{q_{\max}} \cdot C_{cb} \quad (1.4)$$

Từ số liệu thực nghiệm vẽ đồ thị sự phụ thuộc của  $C_{cb}/q$  theo  $C_{cb}$ .

Đường đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir và đồ thị sự phụ thuộc của  $C_{cb}/q$  vào  $C_{cb}$  có dạng như ở hình 1.1 và hình 1.2



Hình 1. 1. Đường đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir



**Hình 1. 2. Đồ thị sự phụ thuộc của  $C_{cb}/q$  vào  $C_{cb}$**

Từ đồ thị sự phụ thuộc của  $C_{cb}/q$  vào  $C_{cb}$  dễ dàng tính được  $q_{max}$  và hằng số K.

Phương trình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir có dạng đơn giản, cho phép giải thích khá thỏa đáng các số liệu thực nghiệm.

#### **1.4. Giới thiệu về vật liệu hấp phụ Chitin và Chitosan**

##### **1.4.1. Lịch sử phát hiện**

Chitin được Bracannot phát hiện lần đầu tiên vào năm 1811 trong cặn dịch chiết của một loại nấm và đặt tên là “fungine” để ghi nhớ nguồn gốc tìm ra nó [9].

Năm 1823 Odier đã phân lập được một chất từ bọ cánh cứng và ông gọi là Chitin hay “Chitine” có nghĩa là lớp vỏ. Nhưng không phát hiện sự có mặt của Nitơ, cuối cùng cả Bracannot và Odier đều cho rằng cấu trúc của Chitin giống cấu trúc của Xenluloza.

Năm 1929 Karrer đun sôi Chitin 24h trong dung dịch KOH 5% và đun tiếp 50 phút ở 160°C với kiềm bão hòa ông thu được sản phẩm có phản ứng màu đặc trưng với thuốc thử, chất đó chính là Chitosan.

Việc nghiên cứu về dạng tồn tại, cấu trúc, tính chất lý hóa ứng dụng của Chitosan đã được công bố từ những năm 30 của thế kỷ XX. Những nước đã thành công trong lĩnh vực nghiên cứu sản xuất Chitosan đó là: Nhật, Mỹ, Trung

Quốc , Ấn Độ , Pháp. Nhật Bản là nước đầu tiên trên thế giới năm 1973 sản xuất 20 tấn/năm và đến nay đã lên tới 700 tấn/năm, Mỹ sản xuất trên 300 tấn/năm. Theo Know năm 1991 thì thị trường có nhiều triển vọng của Chitin, Chitosan là Nhật Bản, Mỹ, Anh, Đức. Nhật được coi là nước dẫn đầu về công nghệ sản xuất và buôn bán Chitin, Chitosan. Người ta ước tính sản lượng Chitosan sẽ đạt tới 118000 tấn/năm: trong đó Nhật, Mỹ là nước sản xuất chính.

Ở Việt Nam, việc nghiên cứu và sản xuất Chitin, Chitosan và ứng dụng của chúng trong sản xuất phục vụ đời sống là một vấn đề tương đối mới mẻ ở nước ta. Vào những năm 1978- 1980, trường Đại học Thủy sản Nha Trang đã công bố quy trình sản xuất Chitosan của tác giả Đỗ Minh Phụng đã mở đầu bước ngoặt quan trọng trong việc nghiên cứu, tuy nhiên chưa có ứng dụng nào thực tế trong sản xuất.

#### **1.4.2. Nguồn Chitosan**

Chitosan là sản phẩm từ vỏ tôm cua, mai mực...phụ phẩm chế biến thủy sản trước kia nó là chất thải rắn gây ô nhiễm môi trường. Phát hiện từ phụ phẩm này có thể sản xuất Chitin và Chitosan là những Polysaccarit tự nhiên có nhiều đặc tính quý gồm kháng khuẩn, tạo màng bao để bảo quản trái cây, rau quả...

Nước ta có bờ biển dài sản lượng khai thác thủy sản (KTTS) là 2.45 triệu tấn, sản lượng nuôi trồng thủy sản là 2.57 triệu tấn ước tính hàng năm Việt Nam. Tôm là mặt hàng chế biến chủ lực của ngành chế biến Thủy sản (CBTS) Việt Nam chủ yếu là tôm đông lạnh. Theo báo cáo của bộ thủy sản dự báo sản lượng tôm năm 2011 là 403600 tấn tùy thuộc vào sản phẩm chế biến và sản phẩm cuối cùng, phế liệu tôm có thể lên tới 40 - 70% khối lượng nguyên liệu. Tương ứng với sản lượng hàng năm sẽ có khối lượng phế liệu khổng lồ gồm đầu và vỏ tôm được tạo ra. Ở Việt Nam lượng phế thải vỏ tôm từ các nhà máy tôm đông lạnh khoảng 30.000 tấn (theo Nguyễn Ngọc Tú - “Báo cáo tại hội nghị bồng toàn quốc lần thứ 3”).

Ngày nay, nghề nuôi tôm và chế biến tôm đông lạnh ở nhiều nước trên thế giới đang phát triển và nhất là ở Việt Nam. Song song với nó, mỗi năm lại có hàng triệu tấn vỏ tôm bị vứt bỏ, nhưng bên trong nó lại chứa cả một kho tàng quý báu chất Chitosan- hữu dụng cho nhiều ngành kinh tế.

Trữ lượng Chitin trong thiên nhiên ước tính 100 tỉ tấn/ năm nhưng lượng tiêu thụ chỉ có 1100- 1300 tấn/năm, điều này chứng tỏ, nguyên liệu để khai thác là rất dồi dào. Sản phẩm tôm đông lạnh chiếm sản lượng lớn nhất trong các sản phẩm đông lạnh. Chính vì vậy, vỏ tôm là nguyên liệu tự nhiên rất dồi dào, rẻ tiền, có sẵn quanh năm, nên rất thuận tiện cho việc cung cấp Chitin và Chitosan. Các công trình nghiên cứu của nhiều nhà khoa học trên thế giới đã chứng minh, trong vỏ tôm có chứa 27% chất Chitin, từ chất Chitin này, họ có thể chiết tách thành chất Chitosan [2].

**Bảng 1. 2. Hàm lượng Chitin trong vỏ của một số động vật giáp xác**  
[theo: Chitosan-Its productinal and potential zakaria M.B ]

<b>STT</b>	<b>Phân loại</b>	<b>Hàm lượng Chitin theo trọng lượng (%)</b>
1	Đầu tôm	11
2	Vỏ tôm	27
3	Vỏ tôm phế thải hỗn hợp	12 -18
4	Vỏ tôm hùm	37
5	Càng cua tuyết	24
6	Chân cua tuyết	32
7	Mai mực ống	30 – 35
8	Đĩa biển	34 – 49

Chitin được xem là polymer tự nhiên quan trọng thứ hai của thế giới, có nhiều thứ hai thế giới (chỉ sau xenlulo). Là một polymer động vật được tách chiết và biến tính từ vỏ các loài giáp xác (tôm, cua, hến, trai, sò, mai mực, đĩa

biển...), màng tế bào nấm họ Zygomycetes, các sinh khối nấm mốc, một số loài tảo...

Chitosan thương mại có nguồn gốc từ vỏ tôm và động vật giáp xác biển khác.

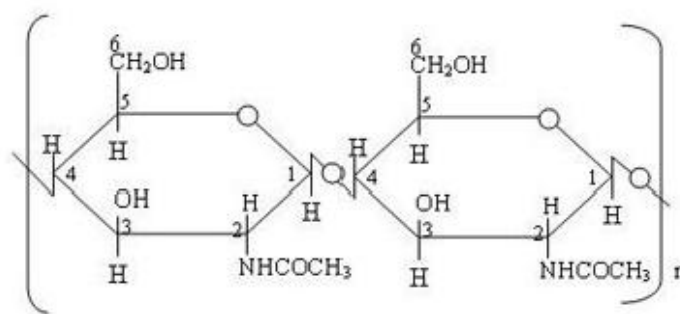
Chitosan được sản xuất bằng cách khử aceetyl (deacetylation) của Chitin, đó là yếu tố cơ cấu trong các bộ xương ngoài của động vật giáp xác (tôm, cua, mai mực...) và thành tế bào của nấm.

Mức độ deacetylation (%DD) có thể được xác định bằng phổ NMR, và DD% trong Chitosan thương mại là khoảng 6- 10%.

### 1.4.3. Công thức cấu tạo [1]

#### 1.4.3.1. Cấu trúc hóa học của Chitin

Chitin là polysaccarit mạch thẳng, có thể xem như là dẫn xuất của xenlulozơ, trong đó nhóm (-OH) ở nguyên tử C(2) được thay thế bằng nhóm axetyl amino (-NHCOCH<sub>3</sub>) (cấu trúc I). Như vậy Chitin là poly ( N-axetyl-2-amino-2-deoxy-β-D- glucopyranozo) liên kết với nhau bởi các liên kết β-(C-1-4) glicozit. Trong đó các mắt xích của Chitin cũng được đánh số như của glucozơ:



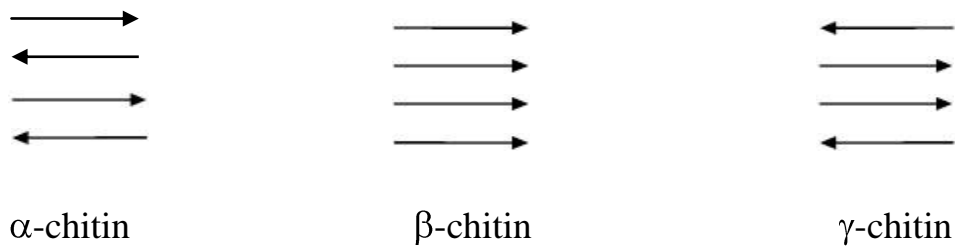
Cấu trúc I

Hình 1. 3. Cấu trúc hóa học của Chitin

Phụ thuộc vào nguồn gốc đặc điểm từng vùng, Chitin xuất hiện với hai loại cấu trúc đặc trưng, gọi là dạng α và dạng β. Sự khác nhau giữa hai dạng này được nhận biết bằng các phương pháp phổ nghiệm như phổ hồng ngoại, phổ NMR chụp trạng thái rắn kết hợp với XRD. Một dạng thứ ba kém phổ biến hơn

là  $\gamma$ -chitin, nhưng xuất phát từ các số liệu phân tích, người ta vẫn cho rằng dạng thứ ba chỉ là một loại khác trong cấu trúc của  $\alpha$ -chitin.

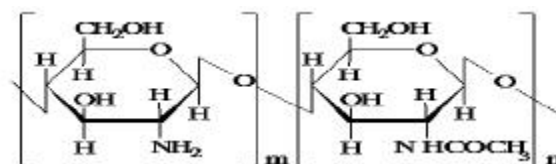
$\alpha$ -chitin phổ biến nhất trong tự nhiên, nó có mặt trong vỏ tôm, trong các loài nhuyễn thể thức ăn của cá voi, trong dây chằng (tendon) và vỏ của tôm hùm và cua cũng như trong biểu bì của các loại côn trùng... Hiếm hơn là dạng  $\beta$ -chitin, được tìm ra trong protein của mực ống.



**Hình 1. 4. Sắp xếp các mạch trong phân tử Chitin**

**1.4.3.2. Cấu trúc hóa học của Chitosan và một vài dẫn xuất**

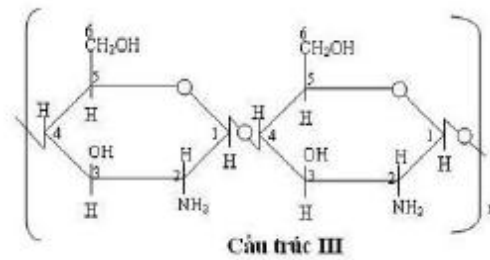
Chitosan là dẫn xuất đề axetyl hóa của Chitin, trong đó nhóm (-NH<sub>2</sub>) thay thế nhóm (-COCH<sub>3</sub>) ở vị trí C(2). Chitosan được cấu tạo từ các mắt xích D-glucozamin liên kết với nhau bởi các liên kết b-(1-4-glicozit, do vậy Chitosan có thể gọi là poly  $\beta$ -(1-4)-2-amino-2-deoxi-D-glucozơ hoặc là poly  $\beta$ -(1-4)-D-glucozamin (cấu trúc III).



**Hình 1. 5. Cấu trúc chitosan (poly b-(1-4)-D- glucozamin)**

- Công thức phân tử: (C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>O<sub>4</sub>N)<sub>n</sub>
- Phân tử lượng: M<sub>chitosan</sub>=(161,07)<sub>n</sub>

Tuy nhiên, trên thực tế thường có mắt xích Chitin đan xen trong mạch cao phân tử Chitosan (khoảng 10%). Vì vậy công thức chính xác của Chitosan được thể hiện như sau:

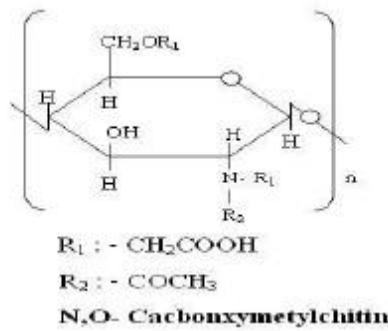


Trong đó tỷ lệ m/n phụ thuộc vào mức độ deacetyl hóa

Chế phẩm này còn có tên là PDP: Poly-  $\beta$ -(1 $\rightarrow$ 4) -2-amino-2-desoxy-D-glucosamin (hay còn gọi là Poly-  $\beta$ -(1-4) -2 -amino-2- desoxy – D –glucosa)

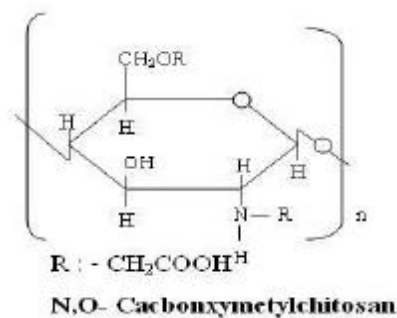
Dưới đây là công thức cấu tạo của các dẫn xuất:

- Dẫn xuất N, O- Cacboxymetylchitin:



**Hình 1. 6. Dẫn xuất N, O- cacboxymetylchitin**

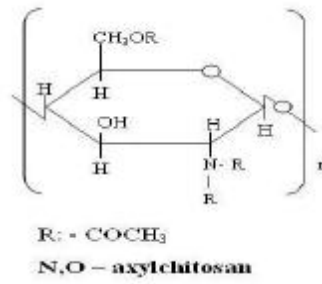
- Dẫn xuất N, O-cacboxymetylchitosan:



**Hình 1. 7. Dẫn xuất N, O-cacboxymetylchitosan**

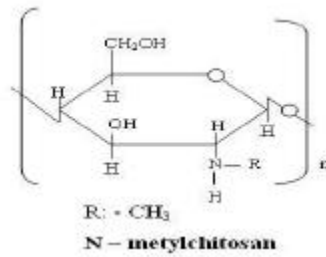


- Dẫn xuất: N, O-axylchitosan:



*Hình 1. 8. N, O-axylchitosan*

- Dẫn xuất N- metylchitosan:



*Hình 1. 9. Dẫn xuất N- metylchitosan*

- So sánh cấu trúc của chitin, chitosan, xenluloza:

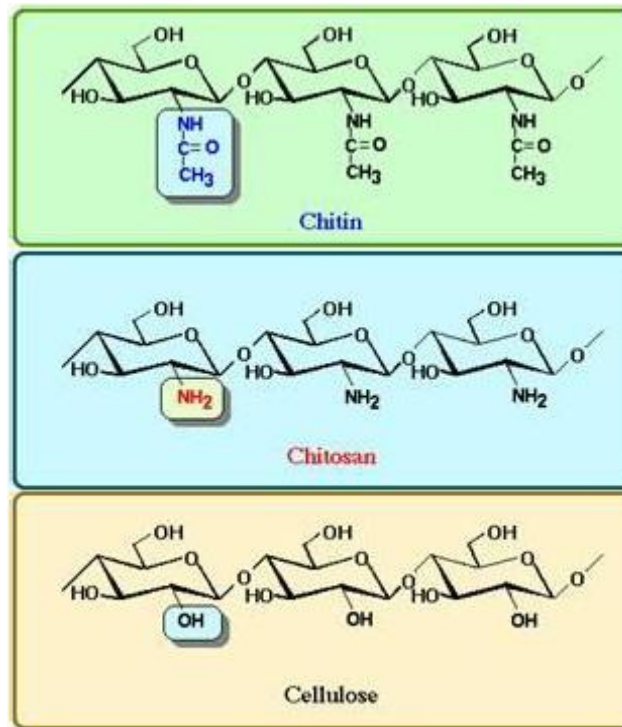
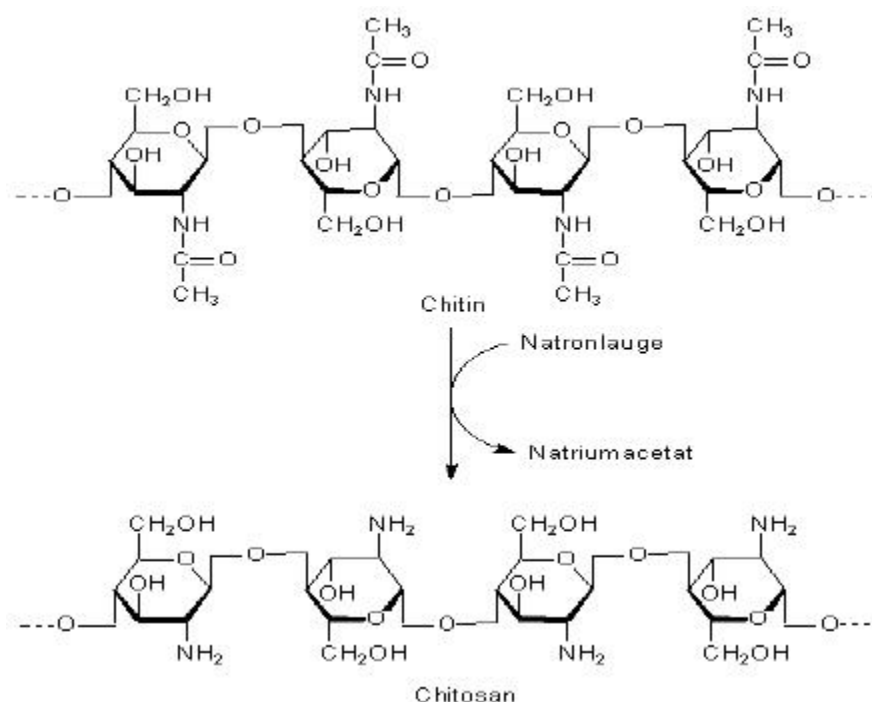


Fig. 3. Structure of Chitin, Chitosan and Cellulose

**Hình 1. 10. Cấu trúc chitin, chitosan, xenluloza**  
**1 :Chitin, 2: Chitosan, 3: Xenluloza.**

**1.4.4. Độ deaxetyl hóa- DD (degree of deacetylation)**

Là tỷ lệ thay thế nhóm (-NHCOCH<sub>3</sub>) bằng nhóm (-NH<sub>2</sub>) trong phân tử Chitin.



**Hình 1. 11. Quá trình deaxetyl hóa**

Nếu:

- DD < 50% - chitin
- DD ≥ 50% - chitosan

Các phương pháp xác định:

- Dựa vào phổ cộng hưởng từ hạt nhân proton (H-NMR)
- Phổ hồng ngoại IR
- Chung cất Chitin, Chitosan với axit photphoric
- Phản ứng tạo màu với Ninhidrin
- Xác định theo Nitơ

#### **1.4.5. Tính chất chung [2]**

- Khi hòa tan trong dung dịch acid acetic loãng sẽ tạo thành dung dịch keo dương, nhờ đó mà keo Chitosan không bị kết tủa khi có mặt của một số ion kim loại nặng như:  $Pb^{2+}$ ,  $Hg^{2+}$  ...

- Nhiệt độ nóng chảy 309- 311°C.

- Trọng lượng phân tử trung bình: 10.000- 500.000 Dalton (Li, 1997-Onsoyen và Skaugrud, 1990) tùy loại. Loại PDP có trọng lượng phân tử trung bình ( $\bar{M}$ ) từ 200.000 đến 400.000 hay được dùng nhiều nhất trong y tế và thực phẩm.

- Chitosan là một polymer mang điện tích dương nên được xem là một polycationic ( $pH < 6.5$ ), có khả năng bám dính trên bề mặt có điện tích âm như protein, aminopolysaccharide (alginate), acid béo và phospholipid nhờ sự có mặt của nhóm amino ( $NH_2$ )

- Chitosan thương mại ít nhất phải có mức DD (degree of deacetylation) hơn 70%

- Chitosan có tính chất cơ học tốt, không độc, dễ tạo màng, có thể tự phân hủy sinh học, có tính hòa hợp sinh học cao với cơ thể.

#### **1.4.6. Tính chất vật lý của Chitosan**

Là một chất rắn, xốp, nhẹ, hình vảy, có thể xay nhỏ theo các kích cỡ khác nhau.

Chitosan có tính kiềm nhẹ, có màu trắng hay vàng nhạt, không mùi vị, không tan trong nước, dung dịch kiềm và axid đậm đặc nhưng tan trong acid loãng ( $pH = 6$ ), tạo dung dịch keo trong, có khả năng tạo màng tốt.

Chitosan và các dẫn xuất của chúng đều có tính kháng khuẩn, như ức chế hoạt động của một số loại vi khuẩn như E.Coli, diệt được một số loại nấm hại dâu tây, cà rốt, đậu và có tác dụng tốt trong bảo quản các loại rau quả có vỏ cứng bên ngoài.

Khi dùng màng Chitosan, dễ dàng điều chỉnh độ ẩm, độ thoáng không khí cho thực phẩm (Nếu dùng bao gói bằng PE thì mức cung cấp oxy bị hạn chế, nước sẽ bị ngưng đọng tạo môi trường cho nấm mốc phát triển)

Màng Chitosan cũng khá dai, khó xé rách, có độ bền tương đương với một số chất dẻo vẫn được dùng làm bao gói.

Màng Chitosan làm chậm lại quá trình bị thâm của rau quả. Rau quả sau khi thu hoạch sẽ dần dần bị thâm, làm giảm chất lượng và giá trị. Rau quả bị thâm là do quá trình lên men tạo ra các sản phẩm polyme hóa của o-quinon. Nhờ bao gói bằng màng Chitosan mà ức chế được hoạt tính oxi hóa của các polyphenol, làm thành phần của anthocyanin, flavonoid và tổng các lượng chất phenol ít biến đổi, giữ cho rau quả tươi lâu hơn.

#### **1.4.7. Tính chất hóa học của Chitin/Chitosan**

Trong phân tử chitin/chitosan có chứa các nhóm chức  $-OH$ ,  $-NHCOCH_3$  trong các mắt xích N-acetyl-D-glucozamin và nhóm  $-OH$ , nhóm  $-NH_2$  trong các mắt xích D-glucozamin có nghĩa chúng vừa là ancol vừa là amin, vừa là amit. Phản ứng hóa học có thể xảy ra ở vị trí nhóm chức tạo ra dẫn xuất thế O-, dẫn xuất thế N-, hoặc dẫn xuất O-, N.

Mặt khác chitin/chitosan là những polyme mà các monome được kết nối với nhau bởi các liên kết  $\beta$ -(1-4)-glicozit; các liên kết này rất dễ bị cắt đứt bởi các chất hóa học như: acid, bazơ, tác nhân oxi hóa và các enzyme thủy phân.

##### **1.4.7.1. Các phản ứng của nhóm $-OH$**

- Dẫn xuất sunfat.
- Dẫn xuất O-axyl của chitin/chitosan.
- Dẫn xuất O-tosyl hóa chitin/chitosan.

##### **1.4.7.2. Phản ứng ở vị trí N**

- Phản ứng N-acetyl hóa chitosan.
- Dẫn xuất N-sunfat chitosan.
- Dẫn xuất N-glycochitosan (N-hidroxy-etylchitosan)
- Dẫn xuất acrolein chitosan.

- Dẫn xuất acroleychitosan

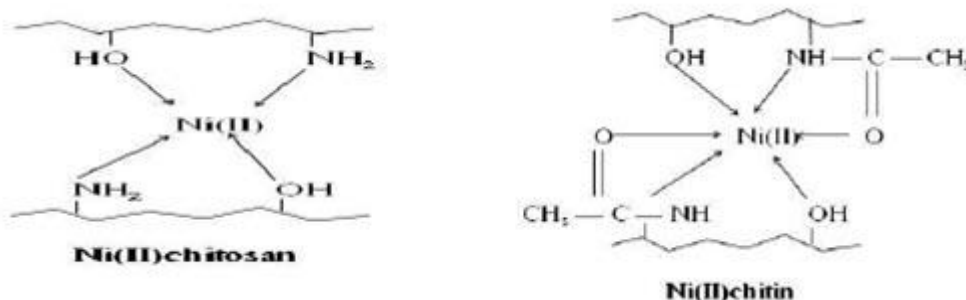
1.4.7.3. Phản ứng xảy ra tại vị trí O, N

- Dẫn xuất O, N-cacboxymethylchitosan.
- Dẫn xuất N, O-cacboxychitosan.
- Chitosan phản ứng với axit đậm đặc tạo muối khó tan.
- Chitosan tác dụng với Iốt trong môi trường H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> cho phản ứng lên màu tím. Đây là phản ứng dùng trong phân tích định tính chitosan.

1.4.7.4. Khả năng hấp phụ tạo phức với các ion kim loại chuyển tiếp của Chitin/Chitosan

- Trong phân tử Chitin/Chitosan và một số dẫn xuất của Chitin có chứa các nhóm chức mà trong đó các nguyên tử Oxi và Nitơ của nhóm chức còn gập electron chưa sử dụng, do đó chúng có khả năng tạo phức, phối trí với hầu hết các kim loại nặng và các kim loại chuyển tiếp như: Hg<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>... tùy nhóm chức trên mạch polyme mà thành phần và cấu trúc của phức khác nhau.

- Ví dụ: với phức Ni(II) với chitin có cấu trúc bát diện với số phối trí bằng 6, còn phức Ni(II) với chitosan có cấu trúc tứ diện với số phối trí bằng 4.



Hình 1. 12. Phản ứng của chitosan với kim loại

1.4.7.5. Phản ứng đặc trưng khác của Chitosan

- Phản ứng Van-Wisselingh: chitosan tác dụng với Lugol tạo dung dịch màu nâu trong môi trường axit sunfuric có màu đỏ tím.
- Phản ứng Alternative: tác dụng với acid sunfuric tạo tinh thể hình cầu chitosan sunfat làm mất màu dung dịch fucsin 1%.

- Khử amin nhờ:  $\text{Ba}(\text{BrO})_2$ ,  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{N}_2\text{O}_2$ ...
- Cắt mạch bởi acid, enzyme, bức xạ.
- Chitosan phản ứng với acid đậm đặc tạo muối khó tan.
- Chitosan tác dụng với Iốt trong môi trường  $\text{H}_2\text{SO}_4$  cho phản ứng lên màu tím. Đây là phản ứng dùng trong phân tích định tính chitosan.

#### 1.4.8. Tính chất sinh học của Chitosan [2]

- Vật liệu Chitosan có nguồn gốc tự nhiên, không độc, dùng an toàn cho người.

- Chúng có tính hòa hợp sinh học cao với cơ thể, có khả năng tự phân hủy sinh học.

- Chitosan có nhiều tác dụng sinh học đa dạng như: có khả năng hút nước, giữ ẩm, tính kháng nấm, tính kháng khuẩn với nhiều chủng loại khác nhau, kích thích sự phát triển tăng sinh của tế bào, có khả năng nuôi dưỡng tế bào trong điều kiện nghèo dinh dưỡng, tác dụng cầm máu, chống sưng u.

- Chitosan không những ức chế các vi khuẩn gram dương, gram âm mà cả nấm men và nấm mốc. Khả năng kháng khuẩn của Chitosan phụ thuộc một vài yếu tố như loại chitosan sử dụng (độ deacetyl, khối lượng phân tử), pH môi trường, nhiệt độ, sự có mặt của một số thành phần thực phẩm. Khả năng kháng khuẩn của Chitosan và dẫn xuất của nó đã được nghiên cứu bởi một số tác giả, trong đó cơ chế kháng khuẩn cũng đã được giải thích trong một số trường hợp. Mặc dù chưa có một giải thích đầy đủ nào cho khả năng kháng khuẩn đối với tất cả các đối tượng vi sinh vật, nhưng hầu hết đều cho rằng khả năng kháng khuẩn liên quan đến mức độ hấp phụ Chitosan lên bề mặt tế bào. Trong đó, chitosan hấp phụ lên bề mặt vi khuẩn gram âm tốt hơn vi khuẩn gram dương. Một số cơ chế đã được giải thích như sau:

+ Nhờ tác dụng của những nhóm  $\text{NH}_3^+$  trong chitosan lên các vị trí mang điện tích âm ở trên màng tế bào sinh vật, dẫn tới sự thay đổi tính thấm của màng tế bào làm cho quá trình trao đổi chất qua màng tế bào bị ảnh hưởng. Lúc này, vi sinh vật không thể nhận các chất dinh dưỡng cơ bản cho sự phát triển bình

thường như glucose dẫn đến mất cân bằng giữa bên trong và bên ngoài màng tế bào và cuối cùng dẫn đến sự chết của tế bào.

+ Chitosan có thể ngăn cản sự phát triển của vi khuẩn do có khả năng lấy đi các ion kim loại quan trọng như:  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  của tế bào vi khuẩn nhờ hoạt động của các nhóm amino trong chitosan có thể tác dụng với các nhóm anion của bề mặt thành tế bào. Như vậy vi sinh vật sẽ bị ức chế phát triển do sự mất cân bằng liên quan đến các ion quan trọng.

+ Điện tích dương của những nhóm  $\text{NH}_3^+$  của glucosamine monomer ở pH < 6.3 tác động lên các phân tử ở bên trong màng tế bào của vi khuẩn, dẫn đến sự rò rỉ các phân tử ở bên trong màng tế bào. Đồng thời gây ra sự tương tác giữa các sản phẩm của quá trình thủy phân có khả năng khuếch tán bên trong tế bào vi sinh vật với AND dẫn đến sự ức chế mRNA và sự tổng hợp protein tế bào.

+ Chitosan có khả năng phá hủy màng tế bào thông qua tương tác của những nhóm  $\text{NH}_3^+$  với những nhóm phosphoryl của thành phần phospholipid của màng tế bào vi khuẩn .

- Có tác dụng làm giảm đáng kể số lượng vi sinh vật tổng số trên bề mặt thực phẩm. Với hàm lượng 1,5% đã giảm số lượng vi sinh vật trên bề mặt cam là 93%, trên bề mặt quýt là 96%, trên bề mặt cà chua là 98%...

- Ngoài ra, Chitosan còn có tác dụng làm giảm cholesterol và lipid máu, làm to vi động mạch và hạ huyết áp, điều trị thận mãn tính, chống rối loạn nội tiết.

- Chitosan là chất thân mỡ có khả năng hấp thụ dầu mỡ rất cao có thể hấp thu đến gấp 6-8 lần trọng lượng của nó. Chitosan nhỏ phân tử có điện tích dương nên có khả năng gắn kết với điện tích âm của lipid và acid mật tạo thành những chất có phân tử lớn không bị tác dụng bởi các men tiêu hóa và do đó không bị hấp thụ vào cơ thể mà được thải ra ngoài theo phân qua đó làm giảm mức cholesterol nhất là LDL-cholesterol, acid uric trong máu lên có thể giúp ta tránh các nguy cơ bệnh tim mạch, bệnh gút, kiểm soát được tăng huyết áp và giảm cân.



- Với khả năng thúc đẩy hoạt động của các peptide - insulin, kích thích việc tiết ra insulin ở tuyến tụy nên Chitosan đã dùng để điều trị bệnh tiểu đường. Nhiều công trình đã công bố khả năng kháng đột biến, kích thích làm tăng cường hệ thống miễn dịch cơ thể, khôi phục bạch cầu, hạn chế sự phát triển các tế bào u, ung thư, HIV/AIDS.

- Chitosan chống tia tử ngoại, chống ngứa.

#### **1.4.9. Độc tính**

Để dùng trong y tế và thực phẩm, đã có nhiều công trình nghiên cứu về độc tính của Chitosan và đưa ra các kết luận sau:

- Chitosan hầu như không độc, không gây độc trên súc vật thực nghiệm và người, không gây độc tính trường diễn.

- Chitosan là vật liệu hòa hợp sinh học cao, nó là chất mang lý tưởng trong hệ thống vận tải thuốc, không những sử dụng cho đường uống, tiêm tĩnh mạch, tiêm bắp, tiêm dưới da, mà còn ứng dụng an toàn trong ghép mô.

- Chitosan với trọng lượng phân tử thấp để tiêm tĩnh mạch, không thấy có tính lũy ở gan. Loại Chitosan có DD = 50%, có khả năng phân hủy sinh học cao, sau khi tiêm vào ổ bụng chuột, nó được thải trừ dễ dàng, nhanh chóng qua thận và nước tiểu, Chitosan không phân bố tới gan và lá lách.

- Những lợi điểm của Chitosan: tính chất cơ học tốt, không độc, dễ tạo màng, có thể tự phân hủy sinh học, hòa hợp sinh học không những đối với động vật mà còn đối với các mô thực vật, là vật liệu y sinh tốt làm mau liền vết thương.

- Chitosan không độc hoặc độc tính rất thấp trên súc vật thực nghiệm và nó có thể được sử dụng an toàn trên cơ thể người.

#### **1.4.10. Ứng dụng của Chitosan**

##### **1.4.10.1. Các ứng dụng của Chitosan trong công nghệ thực phẩm**

Trong công nghệ thực phẩm, vật liệu Chitosan được dùng để bảo quản đóng gói thức ăn, để bảo quản hoa quả tươi vì nó tạo màng sinh học không độc.

Người ta đã tạo màng Chitosan trên quả tươi để bảo quản quả đào, quả lê, quả kiwi, dưa chuột, ớt chuông, dâu tây, cà chua, quả vải, xoài, nho...

Là một polyme dùng an toàn cho người, lại có hoạt tính sinh học đa dạng, Chitosan đã được đưa vào thành phần trong thức ăn: sữa chua, bánh kẹo, nước ngọt...

Nhật Bản đã có những sản phẩm ăn kiêng có chứa Chitosan để làm giảm cholesterol và lipid máu, giảm cân nặng, chống béo phì, dùng để tránh nguy cơ mắc bệnh tim mạch, tiểu đường (bánh mì, khoai tây chiên, dấm, nước chấm...) đã có bán rộng rãi trên thị trường.

Cơ quan bảo vệ môi trường của Mỹ (USEPA) đã cho phép Chitosan không những được dùng làm thành phần thức ăn, mà còn dùng cả trong việc tinh chế nước uống. Năm 1983, Bộ thuốc và thực phẩm Mỹ (USFDA) đã xác nhận Chitosan được dùng làm chất phụ gia trong thực phẩm và dược phẩm.

Chitosan đã chính thức được Tổ chức y tế thế giới (WHO) cho phép dùng trong y học và thực phẩm.

N - cacboxymetyl chitosan còn được dùng như antioxidant để bảo quản thực phẩm do chúng có khả năng kết hợp với kim loại (Fe) là những chất xúc tác của quá trình ôi hóa dầu mỡ, ngăn cho các sản phẩm chứa dầu mỡ khỏi bị ôi hóa.

#### *1.4.10.2. Ứng dụng trong y học*

- Chitosan được ứng dụng trong điều trị bỏng.
- Khống chế sự gia tăng của tế bào ung thư.
- Chống viêm cấp trên mô lành.
- Ngăn chặn sự phát triển của chứng nhồi máu cơ tim và bệnh đột quy
- Hạ cholesterol, thuốc chữa bệnh dạ dày, chống đông tụ máu, tăng sức đề kháng, chữa xương khớp, hỗ trợ chữa bệnh tiểu đường...
- Dược phẩm.

### 1.4.10.3. Ứng dụng trong các lĩnh vực khác

Chitin/chitosan và các dẫn xuất của chúng có nhiều đặc tính quý báu như: có hoạt tính kháng nấm, kháng khuẩn, có khả năng tự phân hủy sinh học cao, không gây dị ứng, không gây độc hại cho người và gia súc, có khả năng tạo phức với một số kim loại chuyển tiếp như: Cu(II), Ni(II), Co(II)... Do vậy Chitin và một số dẫn xuất của chúng được ứng dụng rộng rãi trong nhiều lĩnh vực: trong lĩnh vực xử lý nước thải và bảo vệ môi trường, dược học và y học, nông nghiệp, công nghiệp, công nghệ sinh học, mỹ phẩm, công nghệ giấy, dệt...

- *Một số cơ sở đang nghiên cứu và sản xuất chitin-chitosan ở Việt Nam*

- Trung tâm chế biến trường Đại học Thủy Sản Nha Trang: sản xuất Chitin chất lượng cao.

- Viện khoa học Việt Nam kết hợp với xí nghiệp thủy sản Hà Nội: sản xuất Chitin ứng dụng trong nông nghiệp.

- Trung tâm công nghệ sinh học và sinh học thủy sản phối hợp với Đại học y dược thành phố Hồ Chí Minh, phân viện khoa học Việt Nam, viện khoa học nông nghiệp Việt Nam.

## 1.5. Một số phương pháp định lượng kim loại

Có nhiều phương pháp khác nhau được dùng để định lượng các kim loại. Trong đề tài này sử dụng phương pháp trắc quang để định lượng Mangan.

### 1.5.1. Phương pháp thể tích

Phân tích thể tích là phương pháp phân tích định lượng dựa trên sự đo thể tích của dung dịch thuốc thử đã biết chính xác nồng độ (dung dịch chuẩn) cần dùng để phản ứng hết với chất cần xác định có trong dung dịch cần phân tích. Dựa vào thể tích và nồng độ của dung dịch chuẩn đã dùng để tính ra hàm lượng chất cần xác định có trong dung dịch phân tích.

Dựa theo bản chất của phản ứng chuẩn độ, phương pháp phân tích thể tích được phân loại làm các loại sau:

- Phương pháp chuẩn độ axit – bazơ (phương pháp trung hòa).
- Phương pháp chuẩn độ kết tủa.

- Phương pháp chuẩn độ tạo phức.
- Phương pháp chuẩn độ oxi hóa khử.

### 1.5.2. Phương pháp trắc quang [8]

#### 1.5.2.1. Nguyên tắc

Phương pháp trắc quang là phương pháp phân tích được sử dụng phổ biến nhất trong các phương pháp phân tích hóa lý. Nguyên tắc chung của phương pháp phân tích trắc quang là muốn xác định một cấu tử X nào đó, ta chuyển nó thành hợp chất có khả năng hấp thụ ánh sáng rồi đo sự hấp thụ ánh sáng của nó và suy ra hàm lượng chất cần xác định X.

Cơ sở của phương pháp là định luật hấp thụ ánh sáng Bouguer – Lambert -Beer. Biểu thức của định luật:

$$A = \lg \frac{I_0}{I} = \varepsilon LC \quad (1.5)$$

Trong đó:

- $I_0$ ,  $I$  lần lượt là cường độ của ánh sáng đi vào và đi ra khỏi dung dịch.
- $L$  là bề dày của dung dịch ánh sáng đi qua.
- $C$  là nồng độ chất hấp thụ ánh sáng trong dung dịch.
- $\varepsilon$  là hệ số hấp thụ quang phân tử, nó phụ thuộc vào bản chất của chất hấp thụ ánh sáng và bước sóng của ánh sáng tới ( $\varepsilon = f(\lambda)$ ).

Như vậy, độ hấp thụ quang  $A$  là một hàm của các đại lượng: bước sóng, bề dày dung dịch và nồng độ chất hấp thụ ánh sáng.

$$A = f(\lambda, L, C) \quad (1.6)$$

Do đó, nếu đo  $A$  tại một bước sóng  $\lambda$  nhất định với cuvet có bề dày  $L$  xác định thì đường biểu diễn  $A = f(C)$  phải có dạng  $y = a.x$  là một đường thẳng. Tuy nhiên do những yếu tố ảnh hưởng đến sự hấp thụ ánh sáng của dung dịch (bước sóng của ánh sáng tới, sự pha loãng dung dịch, nồng độ  $H^+$ , sự có mặt của các ion lạ) nên đồ thị trên không có dạng đường thẳng với mọi giá trị của nồng độ. Và biểu thức 1.7 có dạng:

$$A_\lambda = k.\varepsilon.L.(C_x)^b \quad (1.7)$$

Trong đó:

- $C_x$ : nồng độ chất hấp thụ ánh sáng trong dung dịch.
- $k$ : hằng số thực nghiệm.
- $b$ : hằng số có giá trị  $0 < b \leq 1$ . Nó là một hệ số gắn liền với nồng độ  $C_x$ .

Khi  $C_x$  nhỏ thì  $b=1$ , khi  $C_x$  lớn thì  $b < 1$ .

Đối với một chất phân tích trong một dung môi xác định và trong một cuvet có bề dày xác định thì  $\epsilon = \text{const}$  và  $L = \text{const}$ . Đặt  $K = k \cdot \epsilon \cdot L$  ta có :

$$A_\lambda = K \cdot C_x^b \quad (1.8)$$

Với mọi chất có phổ thụ phân tử vùng UV- Vis, thì luôn có một giá trị nồng độ giới hạn  $C_0$  xác định, sao cho:

- Với mọi giá trị  $C_x < C_0$ : thì  $b=1$ , và quan hệ giữa độ hấp thụ quang  $A$  và nồng độ  $C_x$  là tuyến tính.

Phương trình (1.7) là cơ sở để định lượng các chất theo phép đo phổ hấp thụ quang phân tử UV - Vis (phương pháp trắc quang). Trong phân tích người ta chỉ sử dụng vùng nồng độ tuyến tính giữa  $A$  và  $C$ , vùng tuyến tính này rộng hay hẹp phụ thuộc vào bản chất hấp thụ quang của mỗi chất và các điều kiện thực nghiệm, với các chất có phổ hấp thụ UV - Vis càng nhạy, tức giá trị  $\epsilon$  của chất đó càng lớn thì giá trị nồng độ giới hạn  $C_0$  càng nhỏ và vùng nồng độ tuyến tính giữa  $A$  và  $C$  càng hẹp.

#### 1.5.2.2. Các phương pháp phân tích định lượng bằng trắc quang

Có nhiều phương pháp khác nhau để định lượng một chất bằng phương pháp trắc quang. Từ các phương pháp đơn giản không cần máy móc như: phương pháp dãy chuẩn nhìn màu, phương pháp chuẩn độ so sánh màu, phương pháp cân bằng màu bằng mắt... Các phương pháp này đơn giản không cần máy móc đo phổ nhưng chỉ xác định được nồng độ gần đúng của chất cần định lượng, nó thích hợp cho việc kiểm tra ngưỡng cho phép của chất nào đó xem có đạt hay không.

Các phương pháp phải sử dụng máy quang phổ như: phương pháp đường chuẩn, phương pháp dãy tiêu chuẩn, phương pháp chuẩn độ trắc quang, phương

pháp cân bằng, phương pháp thêm, phương pháp vi sai... tùy theo từng điều kiện và đối tượng phân tích cụ thể mà ta chọn phương pháp thích hợp. Trong đề tài này sử dụng phương pháp đường chuẩn để định lượng các cation kim loại.

**Phương pháp đường chuẩn:** Từ phương trình cơ sở  $A = k.(C_x)^b$  về nguyên tắc, để xây dựng một đường chuẩn phục vụ cho việc định lượng một chất trước hết phải pha chế một dãy dung dịch chuẩn có nồng độ chất hấp thụ ánh sáng nằm trong vùng nồng độ tuyến tính ( $b = 1$ ). Tiến hành đo độ hấp thụ quang A của dãy dung dịch chuẩn đó. Từ các giá trị độ hấp thụ quang A đo được dựng đồ thị  $A = f(C)$  gọi là đường chuẩn.

Sau khi có đường chuẩn, pha chế các dung dịch cần xác định trong điều kiện giống như khi xây dựng đường chuẩn. Đo độ hấp thụ quang A của chúng với điều kiện đo như khi xây dựng đường chuẩn sẽ tìm được các giá trị nồng độ  $C_x$  tương ứng.

#### 1.5.2.3. Định lượng $Mn^{2+}$ bằng phương pháp trắc quang

Dùng amoni pesunfat và chất xúc tác là ion  $Ag^+$  trong môi trường axit để oxi hóa  $Mn^{2+}$  đến  $MnO_4^-$  được xác định bằng phương pháp trắc quang với máy trắc quang vùng UV - Vis ở bước sóng  $\lambda = 525nm$ .

## CHƯƠNG 2

### THỰC NGHIỆM

#### 2.1. Thiết bị, hóa chất

##### 2.1.1. Thiết bị

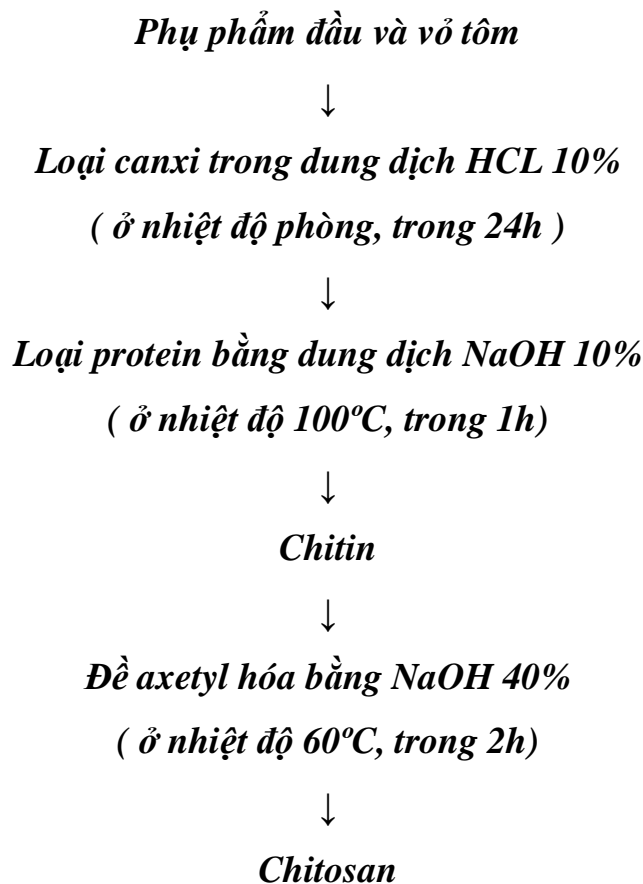
- Máy đo quang Hach DR/2010
- Máy lắc June HY - 4
- Cân phân tích Adexenture
- Tủ sấy
- Bình định mức : 50ml, 100ml, 1000ml
- Bình tam giác 250ml
- Buret và pipet các loại
- Phễu lọc và giấy lọc
- Bếp điện và một số dụng cụ phụ trợ khác

##### 2.1.2. Hóa chất

- Dung dịch HCl 5% - 10%
- Dung dịch NaOH 5% - 10%
- Dung dịch NaOH 35% - 50%
- H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> đặc
- AgNO<sub>3</sub> 10%
- Amoni pesunfat dạng rắn
- MnSO<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O

#### 2.2. Tách, chiết chitin [2]

### 2.2.1. Quy trình sản xuất



**Hình 2. 1. Quy trình sản xuất**

### 2.2.2. Các bước tiến hành tách, chiết Chitin

#### ❖ Bước 1: Xử lý nguyên liệu với axit

- Nguyên liệu đầu và vỏ tôm sau khi thu hồi được đem rửa sạch bằng nước máy để loại bớt thịt.
- Ngâm nguyên liệu với HCl 10%, ở nhiệt độ phòng, trong 24h.
- Sau đó rửa nguyên liệu bằng nước máy, đến pH trung tính.
- Bước xử lý này loại được hết các chất khoáng và một phần đáng kể protein trong vỏ tôm.





*Hình 2. 2. Xử lý nguyên liệu với axit*

❖ **Bước 2: Xử lý với kiềm**

- Ngâm sản phẩm thu được ở bước 1 với dung dịch NaOH 10%, sau đó đun sôi 1h, rồi rửa sạch bằng nước máy đến pH trung tính.
- Trong công đoạn này tất cả các protein cấu trúc của vỏ tôm đều bị loại bỏ, sản phẩm thu được là chế phẩm Chitin thô còn chứa các chất màu.
- Chitin có màu trắng đục hay hồng, có độ giòn dễ xay nhỏ.



*Hình 2. 3. Xử lý nguyên liệu với kiềm*



*Hình 2. 4. Chitin thô*

❖ **Bước 3: *Đề axetyl hóa***



***Hình 2. 5. Đề axetyl hóa Chitin***

- Đun sản phẩm thu được ở bước 2 ở nhiệt độ  $60^{\circ}\text{C}$ , trong 2h, sau đó đem rửa sạch bằng nước máy đến pH trung tính và cuối cùng đem sấy ở nhiệt độ  $80^{\circ}\text{C}$ . Sản phẩm thu được là Chitosan.



*Hình 2. 6. Sấy ở 80°C*

- Chitosan có độ dai hơn Chitin, màu trắng đục.

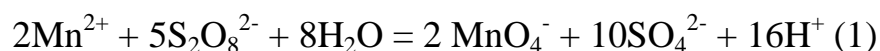


*Hình 2. 7. Chitosan*

## 2.3. Định lượng $Mn^{2+}$ bằng phương pháp trắc quang

### 2.3.1. Nguyên tắc

Oxi hóa  $Mn^{2+}$  thành  $MnO_4^-$  theo phản ứng sau:



Phản ứng xảy ra trong môi trường axit  $H_2SO_4$ ,  $HNO_3$ . Có chất xúc tác là  $AgNO_3$

### 2.3.2. Dụng cụ chuẩn xác định $Mn^{2+}$

- Dung dịch chuẩn  $Mn^{2+}$ : Hòa tan 0,1535g  $MnSO_4 \cdot H_2O$  với 500ml nước cất được axit hóa bằng  $H_2SO_4$  (1:4) 5ml, ta được dung dịch chuẩn 0,1 mg Mn/ml.

- Lập đường chuẩn: Lấy một dãy bình tam giác cho dung dịch chuẩn Mn 0,1mg Mn/ml vào theo thể tích: 0; 0,5; 1; 1,5; 2; 2,5 ml. Thêm vào mỗi bình 1ml  $H_2SO_4$  đặc 0,5ml  $AgNO_3$  10%, 1g amoni pesunfat. Thêm nước cất 2 lần vào tới khoảng 30ml rồi đun sôi 1 phút, sau đó bỏ ra và làm nguội nhanh bằng nước máy. Tiếp theo, định mức thành 100ml bằng nước cất. Đo màu trên máy đo quang bước sóng 525nm. Ta có kết quả đo được như trong bảng 2.1. Khi đó nồng độ mangan được xác định theo công thức sau:

$$X = C \cdot 1000 / V$$

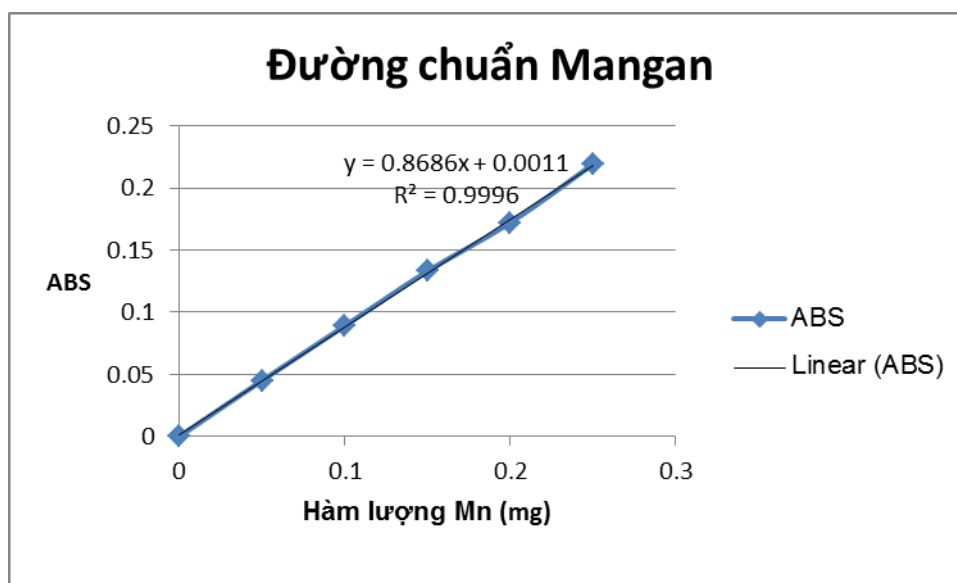
Trong đó:

- C là lượng mangan tính theo đường chuẩn (mg)
- V là thể tích mẫu đem phân tích (ml)
- X là hàm lượng mangan trong mẫu nước (mg/l)

**Bảng 2. 1. Kết quả xác định đường chuẩn Mangan**

STT	Thể tích Mn (ml)	Hàm lượng Mn (mg)	ABS
1	0	0	0
2	0.5	0.05	0.045
3	1	0.1	0.089
4	1.5	0.15	0.133
5	2	0.2	0.172
6	2.5	0.25	0.219

Từ kết quả trên ta có đồ thị biểu diễn phương trình đường chuẩn của Mangan như sau:



**Hình 2. 8. Phương trình đường chuẩn của Mangan**

Vậy phương trình của Mangan dùng để xác nồng độ Mangan sau quá trình hấp phụ có dạng:  $y = 0,8686x + 0,0011$ .

**2.4. Khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến khả năng hấp phụ**

**2.4.1. Ảnh hưởng của pH**

Một trong những yếu tố quan trọng ảnh hưởng đến khả năng hấp phụ của vật liệu là pH, để khảo sát ảnh hưởng của pH ta tiến hành như sau:

- Chuẩn bị một dãy 10 bình tam giác dung tích 250ml, đánh số thứ tự từ 1 đến 10. Cho vào mỗi bình 50ml dung dịch  $Mn^{2+}$  có nồng độ 0,045mg Mn/ml và 0,5g vật liệu hấp phụ (tiến hành với 2 loại vật liệu là Chitin và Chitosan). Điều chỉnh pH theo thứ tự lần lượt các bình từ 2 đến 11.

- Các bình đã điều chỉnh pH lần lượt theo thứ tự tiến hành mang đi lắc trên máy lắc trong 1h.

- Sau khoảng thời gian lắc 1h, lấy dung dịch đã lắc đem lọc bằng giấy lọc và xác định nồng độ  $Mn^{2+}$  trong dung dịch.

#### ***2.4.2. Ảnh hưởng của thời gian***

- Chuẩn bị một dãy 5 bình tam giác dung tích 250ml, đánh số thứ tự từ 1 đến 5. Cho vào mỗi bình 50ml dung dịch  $Mn^{2+}$  có nồng độ 0,045mg Mn/ml và 0,5g vật liệu hấp phụ (tiến hành với 2 loại vật liệu Chitin và Chitosan). Điều chỉnh các bình về pH tối ưu và đem lắc trên máy lắc trong các khoảng thời gian khác nhau từ: 20, 30, 45, 60 và đến 90 phút.

- Sau mỗi khoảng thời gian trên, lấy dung dịch đã lắc đem lọc bằng giấy lọc và xác định nồng độ  $Mn^{2+}$  trong dung dịch.

#### ***2.4.3. Ảnh hưởng của khối lượng***

- Chuẩn bị một dãy 6 bình tam giác dung tích 250ml, đánh số thứ tự từ 1 đến 6. Cho vào mỗi bình 50ml dung dịch  $Mn^{2+}$  có nồng độ 0,045mg Mn/ml và cho vào mỗi bình lần lượt: 0,5; 1; 1,5; 2; 2,5 g vật liệu (tiến hành với 2 loại vật liệu Chitin và Chitosan). Các bình được điều chỉnh về pH tối ưu thì tiến hành đem đi lắc trên máy lắc trong khoảng thời gian tối ưu.

- Sau đó lấy dung dịch đã lắc đem lọc bằng giấy lọc và xác định nồng độ  $Mn^{2+}$  trong dung dịch.

**2.4.4. Xác định tải trọng hấp phụ**

- Chuẩn bị một dãy 10 bình tam giác dung tích 250ml, đánh số thứ tự từ 1 đến 10. Cho vào mỗi bình 50ml dung dịch  $Mn^{2+}$  với các nồng độ khác nhau. Tiếp theo, cho vào mỗi bình 2g vật liệu đối với Chitin và 1g vật liệu đối với Chitosan. Các bình được điều chỉnh về pH tối ưu và đem lắc trong khoảng thời gian 1h.

- Sau khoảng thời gian lắc, đem lọc dung dịch đã lắc qua giấy lọc và tiến hành xác định nồng độ  $Mn^{2+}$  trong mỗi bình.

**2.5. Khảo sát khả năng giải hấp và tái sinh vật liệu hấp phụ****2.5.1. Khảo sát khả năng giải hấp của vật liệu hấp phụ**

- Lấy 50ml dung dịch  $Mn^{2+}$  0.01mg/ml và 1g vật liệu (tiến hành với 2 loại vật liệu Chitin và Chitosan) cho vào bình tam giác, đem lắc trong 30 phút. Sau đó đo nồng độ của dung dịch sau khi đã xử lý từ đó tính được số  $Mn^{2+}$  đã hấp phụ được.

- Sau đó tiến hành giải hấp  $Mn^{2+}$  ra khỏi vật liệu bằng dung dịch NaOH 1M, quá trình giải hấp được tiến hành 3 lần mỗi lần bằng 50ml dung dịch NaOH. Xác định nồng độ  $Mn^{2+}$  sau khi giải hấp bằng phương pháp trắc quang. Từ đó tính được hàm lượng  $Mn^{2+}$  đã được rửa giải.

**2.5.2. Khảo sát khả năng tái sinh của vật liệu hấp phụ**

- Lấy 50ml dung dịch  $Mn^{2+}$  cho vào bình tam giác cùng vật liệu hấp phụ đã giải hấp ở trên (tiến hành với 2 loại vật liệu Chitin và Chitosan), đem lắc trong 30 phút. Đo nồng độ của  $Mn^{2+}$  sau khi lắc.



## CHƯƠNG 3

### KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

#### 3.1. Kết quả khảo sát ảnh hưởng của pH đến quá trình hấp phụ

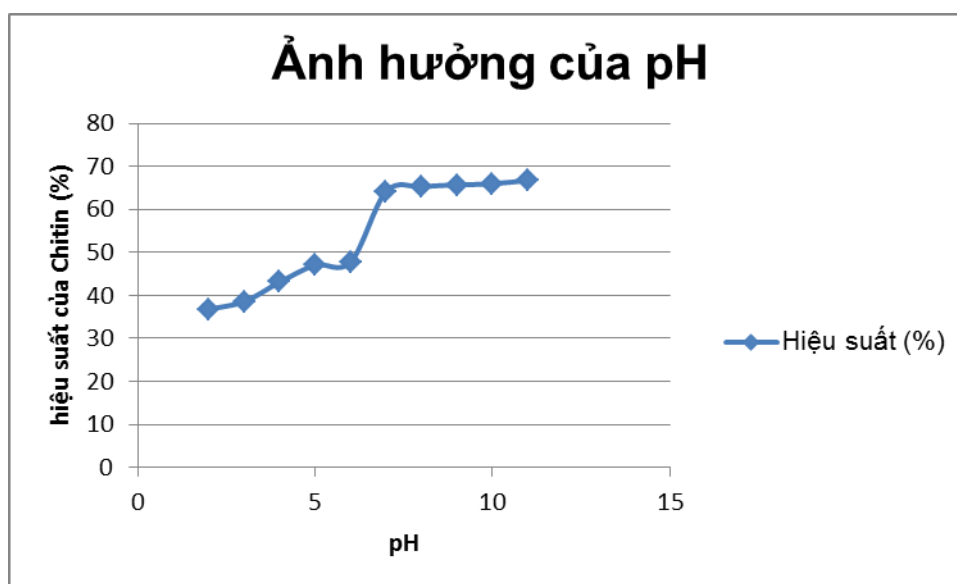
##### 3.1.1. Ảnh hưởng của pH đến quá trình hấp phụ $Mn^{2+}$ của Chitin

- Kết quả thực nghiệm nghiên cứu sự ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ mangan của vật liệu hấp phụ Chitin được trình bày ở bảng 3.1.

**Bảng 3. 1. Ảnh hưởng của pH đến quá trình hấp phụ Mangan của Chitin**

STT	pH	$C_f$ (mg/l)	Hiệu suất (%)
1	2	28.46	36.76
2	3	27.65	38.55
3	4	25.61	43.08
4	5	23.85	47.01
5	6	23.50	47.77
6	7	16.13	64.16
7	8	15.63	65.27
8	9	15.44	65.69
9	10	15.32	65.95
10	11	14.98	66.72

- Từ kết quả trên ta có đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc khả năng hấp phụ  $Mn^{2+}$  của Chitin trong dung dịch theo pH.



Hình 3. 1. Ảnh hưởng của pH đến quá trình hấp phụ Mangan của Chitin

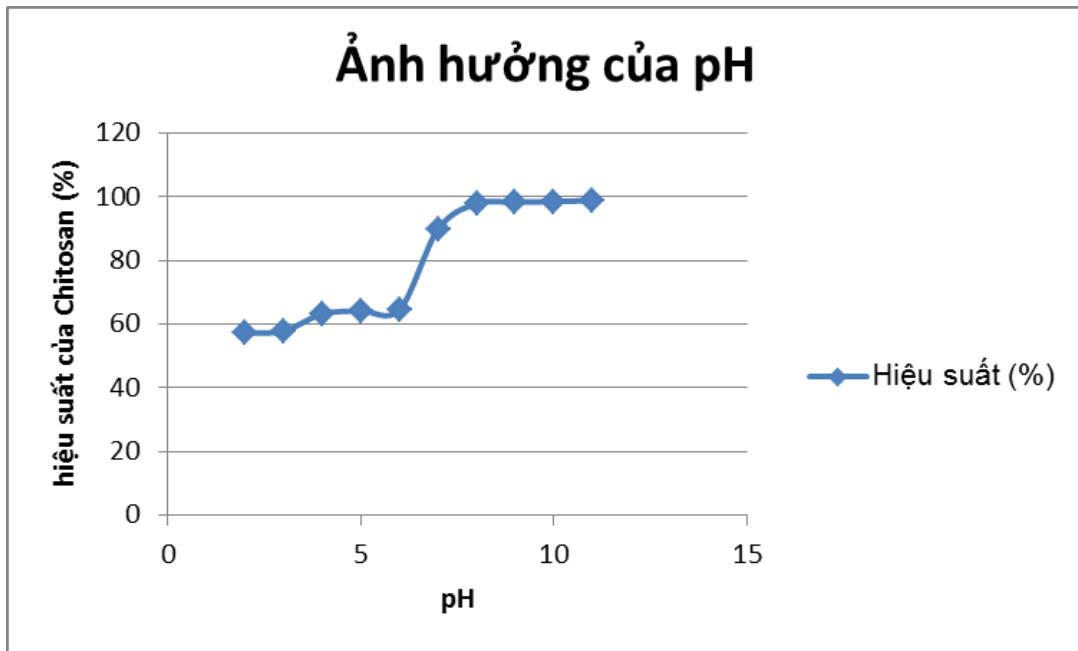
3.1.2. Ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ  $Mn^{2+}$  của Chitosan

- Kết quả thực nghiệm nghiên cứu sự ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ mangan của vật liệu hấp phụ Chitosan được trình bày ở bảng 3.2.

Bảng 3. 2. Ảnh hưởng của pH đến quá trình hấp phụ Mangan của Chitosan

STT	pH	$C_f$ (mg/l)	Hiệu suất (%)
1	2	19.24	57.24
2	3	18.93	57.93
3	4	16.51	63.30
4	5	16.09	64.24
5	6	15.90	64.68
6	7	4.53	89.93
7	8	0.92	97.95
8	9	0.73	98.38
9	10	0.61	98.63
10	11	0.50	98.89

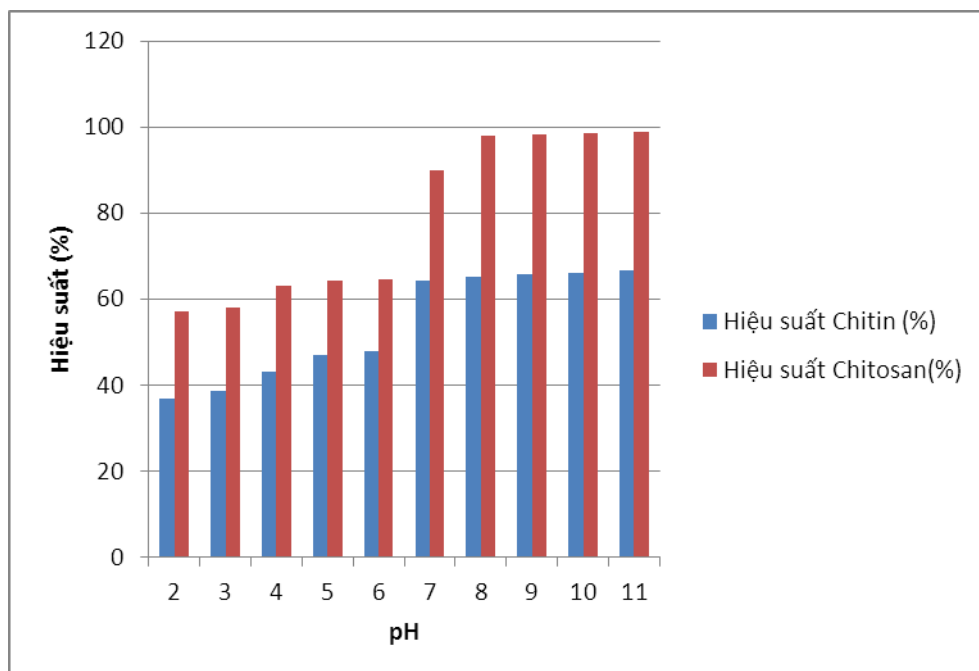
- Từ kết quả trên ta có đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc khả năng hấp phụ  $Mn^{2+}$  của Chitosan trong dung dịch theo pH.



Hình 3. 2. Ảnh hưởng của pH đến quá trình hấp phụ Mangan của Chitosan

3.1.3. So sánh ảnh hưởng của pH đối với 2 vật liệu hấp phụ Chitin và Chitosan

- Từ kết quả ở bảng 3.1 và bảng 3.2 ta có đồ thị so sánh khả năng hấp phụ của Chitin và Chitosan phụ thuộc vào pH như sau.



Hình 3. 3. Đồ thị so sánh khả năng hấp phụ của Chitin và Chitosan phụ thuộc vào pH

*Nhận xét:*

- Từ kết quả ở bảng trên (bảng 3.1; bảng 3.2) và đồ thị trên (hình 3.1 ; hình 3.2) cho thấy trong dải pH từ 2 đến 11 hiệu suất hấp phụ của vật liệu Chitin và Chitosan đều tăng. Điều đó khẳng định khả năng xử lý  $Mn^{2+}$  của cả hai vật liệu phụ thuộc vào pH. Tuy nhiên từ pH = 7 hiệu suất hấp phụ  $Mn^{2+}$  của cả 2 vật liệu tăng chậm và tương đối ổn định. Do đó, chọn pH tối ưu để hấp phụ đối với 2 vật liệu này là pH = 7.

- Từ đồ thị hình 3.3 cho thấy khi có ảnh hưởng của pH khả năng hấp phụ của Chitosan tốt hơn Chitin.

### **3.2. Kết quả khảo sát ảnh hưởng của thời gian đến quá trình hấp phụ**

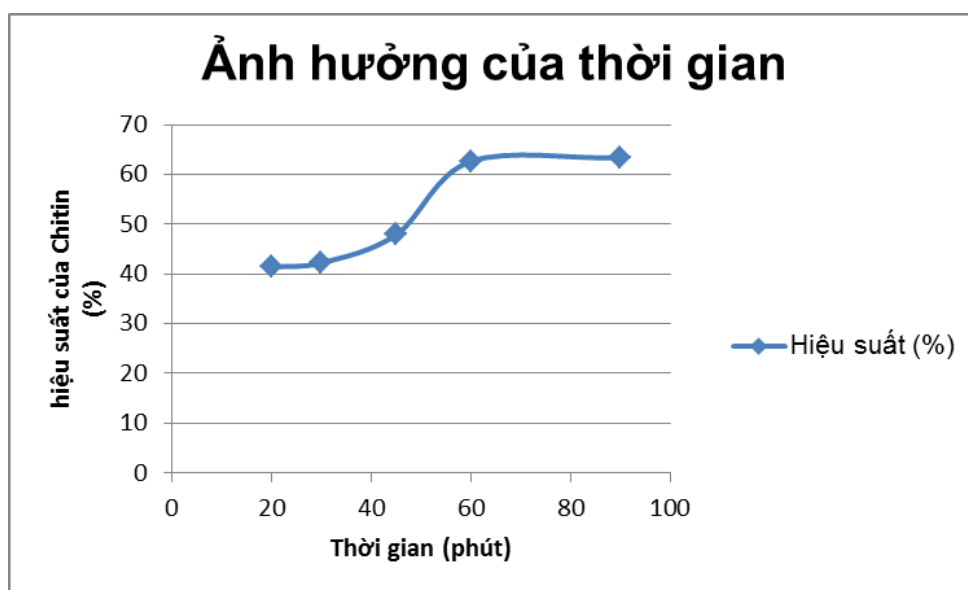
#### **3.2.1. Ảnh hưởng của thời gian đến quá trình hấp phụ $Mn^{2+}$ của Chitin**

- Kết quả thực nghiệm nghiên cứu sự ảnh hưởng của thời gian đến khả năng hấp phụ mangan của vật liệu hấp phụ Chitin được trình bày ở bảng 3.3.

**Bảng 3. 3. Ảnh hưởng của thời gian đến quá trình hấp phụ Mangan của Chitin**

STT	Thời gian (phút)	$C_f$ (mg/l)	Hiệu suất (%)
1	20	26.38	41.37
2	30	25.99	42.23
3	45	23.46	47.86
4	60	16.82	62.62
5	90	16.51	63.31

- Từ kết quả trên ta có đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc khả năng hấp phụ  $Mn^{2+}$  của Chitin trong dung dịch theo thời gian.



Hình 3. 4. Ảnh hưởng của thời gian đến quá trình hấp phụ Mangan của Chitin

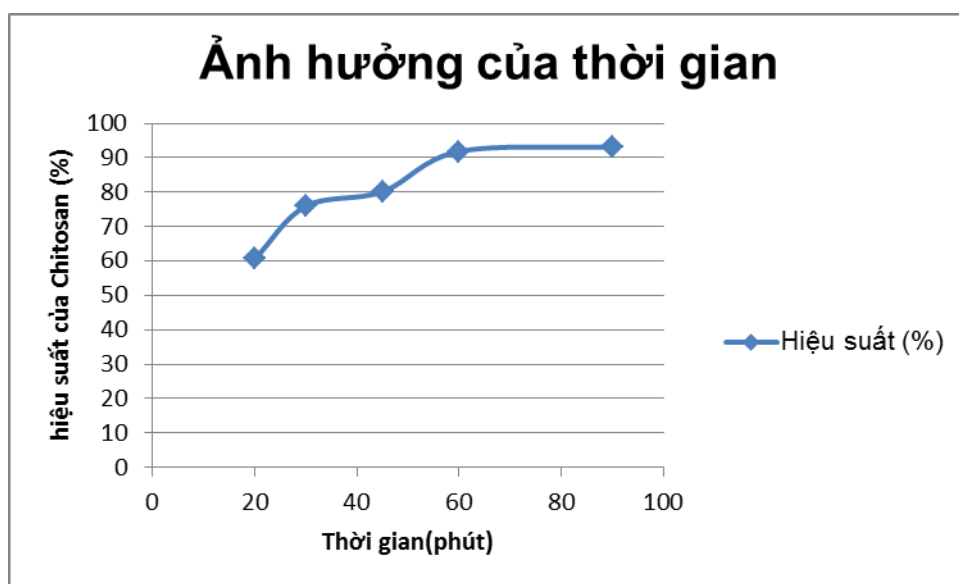
### 3.2.2. Ảnh hưởng của thời gian đến quá trình hấp phụ $Mn^{2+}$ của Chitosan

- Kết quả thực nghiệm nghiên cứu sự ảnh hưởng của thời gian đến khả năng hấp phụ mangan của vật liệu hấp phụ Chitosan được trình bày ở bảng 3.3.

Bảng 3. 4. Ảnh hưởng của thời gian đến khả năng hấp phụ Mangan của Chitosan

STT	Thời gian (phút)	$C_f$ (mg/l)	Hiệu suất (%)
1	20	17.74	60.57
2	30	10.83	75.93
3	45	8.95	80.12
4	60	3.69	91.81
5	90	3.07	93.17

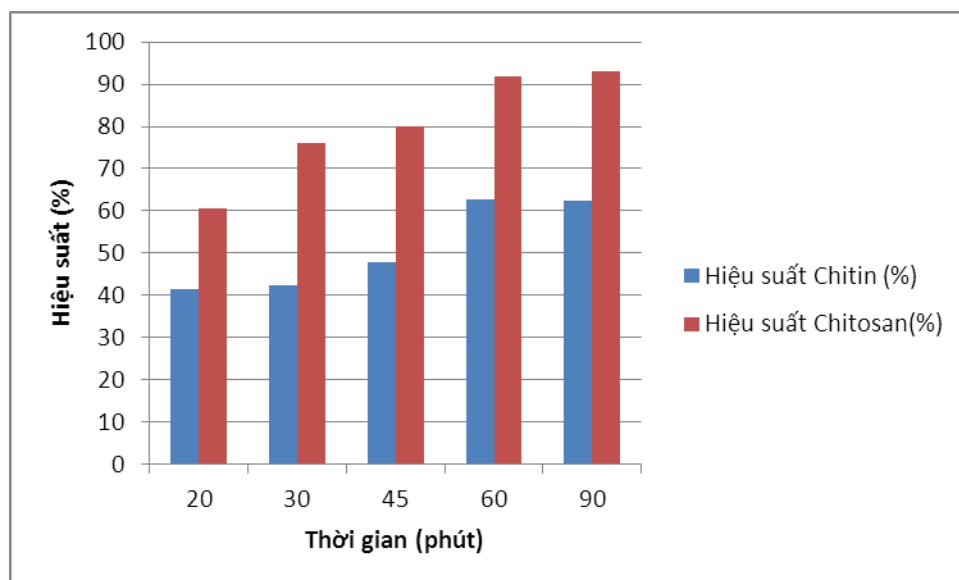
- Từ kết quả trên ta có đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc khả năng hấp phụ  $Mn^{2+}$  của Chitosan trong dung dịch theo thời gian.



Hình 3. 5. Ảnh hưởng của thời gian đến khả năng hấp phụ Mangan của Chitosan

### 3.2.3. So sánh ảnh hưởng của thời gian đối với 2 vật liệu hấp phụ Chitin và Chitosan

- Từ kết quả ở bảng 3.3 và bảng 3.4 ta có đồ thị so sánh khả năng hấp phụ của Chitin và Chitosan phụ thuộc vào thời gian như sau.



Hình 3. 6. Đồ thị so sánh khả năng hấp phụ của Chitin và Chitosan phụ thuộc vào thời gian

*Nhận xét:*

- Từ kết quả ở bảng trên (bảng 3.3; bảng 3.4) và đồ thị trên (hình 3.4; hình 3.5) cho thấy trong khoảng thời gian khảo sát (từ 20 ÷ 90 phút) hiệu suất hấp phụ của vật liệu Chitin và Chitosan đều tăng. Điều đó khẳng định thời gian có ảnh hưởng đến khả năng xử lý  $Mn^{2+}$  của cả hai vật liệu. Tuy nhiên từ 60 phút hiệu suất hấp phụ  $Mn^{2+}$  của cả 2 vật liệu tăng tương đối ổn định. Do đó, chọn thời gian tối ưu để hấp phụ đối với 2 vật liệu này là 60 phút.

- Từ đồ thị hình 3.6 cho thấy khả năng hấp phụ phụ thuộc vào thời gian của Chitin kém hơn so với Chitosan.

### **3.3. Kết quả khảo sát ảnh hưởng của khối lượng vật liệu đến quá trình hấp phụ**

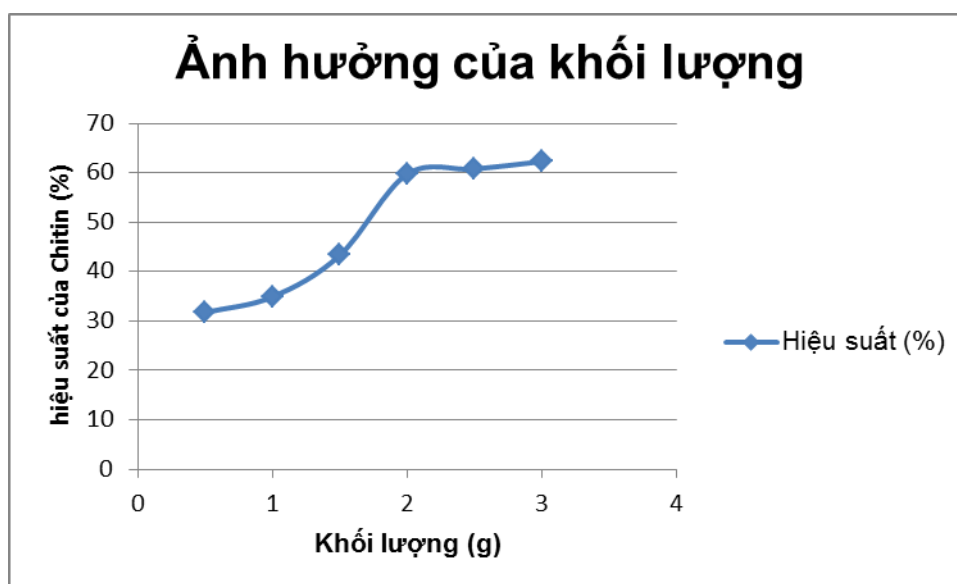
#### **3.3.1. Ảnh hưởng của khối lượng đến quá trình hấp phụ $Mn^{2+}$ của Chitin**

- Kết quả thực nghiệm nghiên cứu sự ảnh hưởng của khối lượng đến khả năng hấp phụ Mn của vật liệu Chitin được trình bày ở bảng 3.5.

**Bảng 3. 5. Ảnh hưởng của khối lượng đến khả năng hấp phụ Mn của vật liệu Chitin**

<b>STT</b>	<b>Khối lượng vật liệu hấp phụ (g)</b>	<b><math>C_f</math> (mg/l)</b>	<b>Hiệu suất (%)</b>
1	0.5	30.72	31.73
2	1	29.30	34.88
3	1.5	25.49	43.33
4	2	18.13	59.72
5	2.5	17.66	60.74
6	3	16.97	62.28

- Từ kết quả trên ta có đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc vào khối lượng đối với khả năng hấp phụ  $Mn^{2+}$  của Chitin trong dung dịch như sau:



**Hình 3. 7. Ảnh hưởng của khối lượng đến khả năng hấp phụ Mn của vật liệu Chitin**

**3.3.2. Ảnh hưởng của khối lượng đến quá trình hấp phụ Mn<sup>2+</sup> của Chitosan**

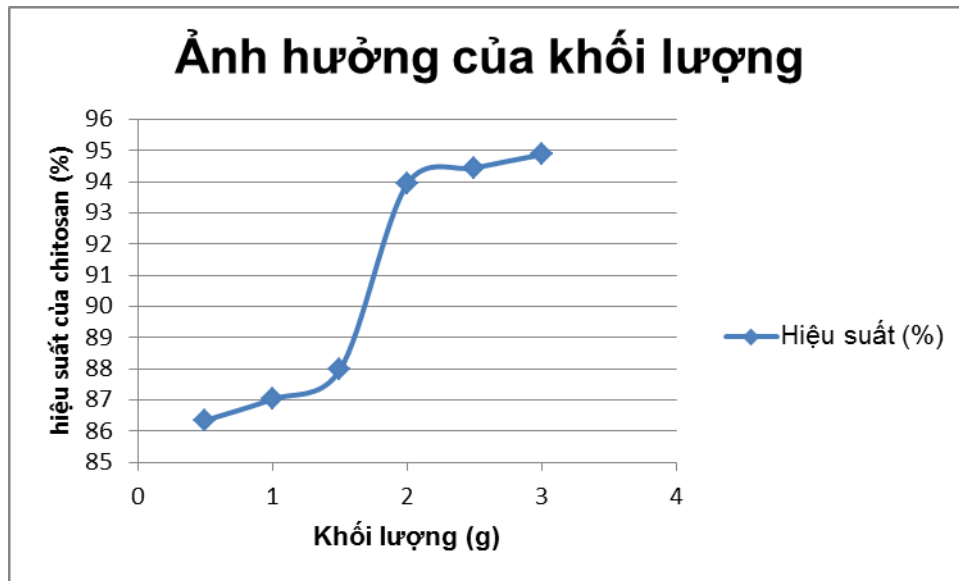
- Kết quả thực nghiệm nghiên cứu sự ảnh hưởng của khối lượng đến khả năng hấp phụ Mn của vật liệu Chitosan được trình bày ở bảng 3.6.

**Bảng 3. 6. Ảnh hưởng của khối lượng đến khả năng hấp phụ Mn của vật liệu Chitosan**

STT	Khối lượng vật liệu hấp phụ (g)	C <sub>f</sub> (mg/l)	Hiệu suất (%)
1	0.5	6.15	86.34
2	1	5.84	87.03
3	1.5	5.41	87.97
4	2	2.73	93.94
5	2.5	2.49	94.45
6	3	2.31	94.88

- Từ kết quả trên ta có đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc vào khối lượng đối với khả năng hấp phụ Mn<sup>2+</sup> của Chitosan trong dung dịch như sau:

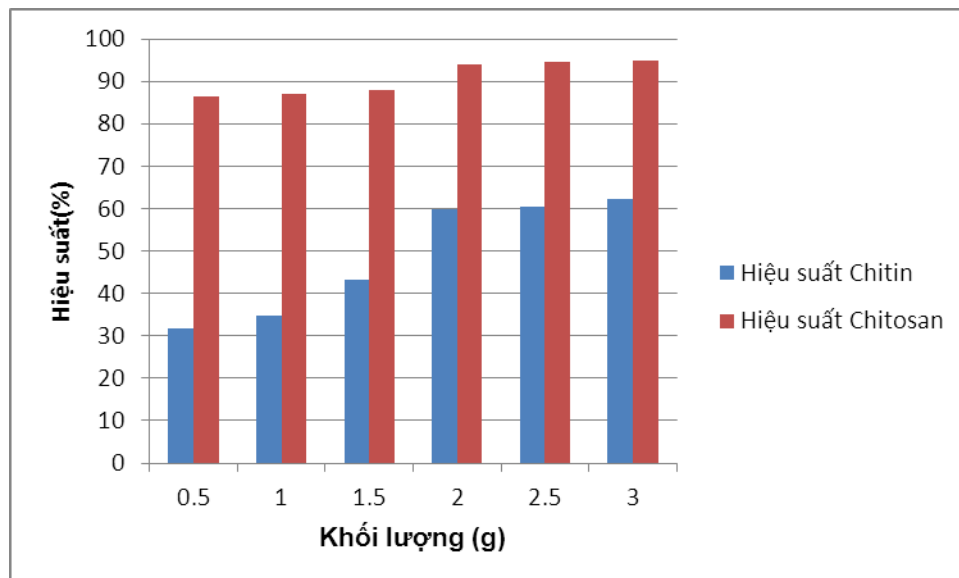




**Hình 3. 8. Ảnh hưởng của khối lượng đến khả năng hấp phụ Mn của vật liệu Chitosan**

**3.3.3. So sánh ảnh hưởng của khối lượng đối với 2 vật liệu hấp phụ Chitin và Chitosan**

- Từ kết quả ở bảng 3.5 và bảng 3.6 ta có đồ thị so sánh khả năng hấp phụ của Chitin và Chitosan phụ thuộc vào khối lượng như sau.



**Hình 3. 9. Đồ thị so sánh khả năng hấp phụ của Chitin và Chitosan phụ thuộc vào khối lượng**

*Nhận xét:*

- Từ kết quả ở bảng trên (bảng 3.5; bảng 3.6) và đồ thị trên (hình 3.7; hình 3.8) cho thấy khi tăng dần khối lượng của vật liệu hấp phụ từ 0,5 ÷ 3g thì hiệu suất hấp phụ của vật liệu Chitin và Chitosan đều tăng. Tuy nhiên từ khối lượng vật liệu bằng 2g hiệu suất hấp phụ  $Mn^{2+}$  của cả 2 vật liệu tăng không nhiều nữa. Do đó, chọn 2g vật liệu là tối ưu dùng để hấp phụ  $Mn^{2+}$ .

- Từ đồ thị hình 3.9 cho thấy khả năng hấp phụ của Chitosan tốt hơn so với Chitin.

### 3.4. Xác định tải trọng hấp phụ

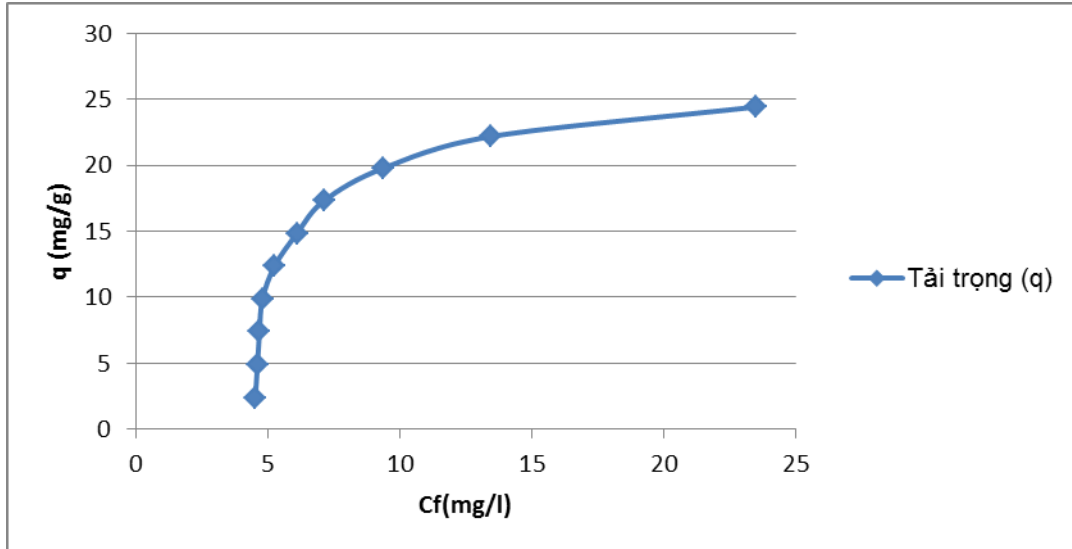
#### 3.4.1. Ảnh hưởng của nồng độ cân bằng hấp phụ đối với vật liệu Chitin

- Kết quả thực nghiệm xác định tải trọng hấp phụ  $Mn^{2+}$  của Chitin được trình bày ở bảng 3.7

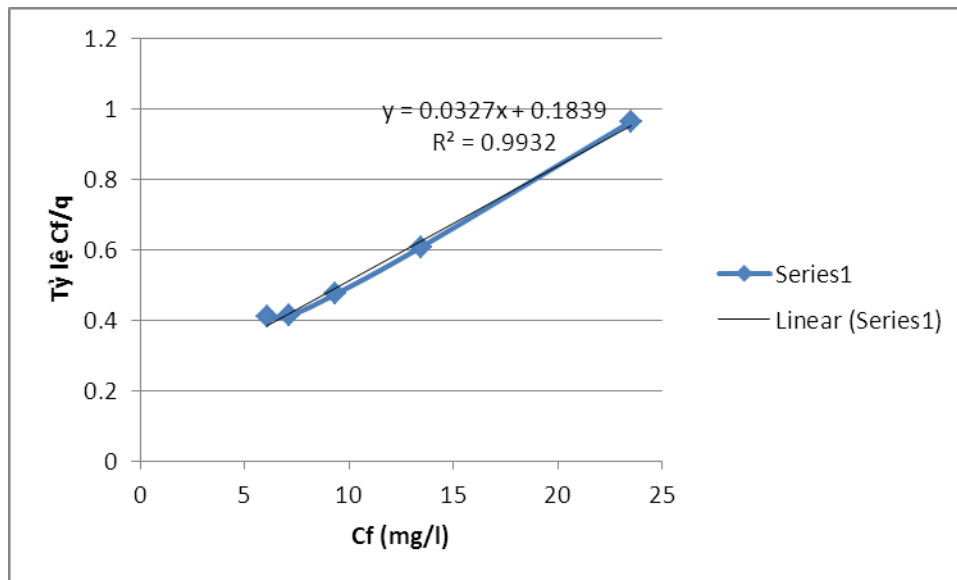
**Bảng 3. 7. Ảnh hưởng của nồng độ cân bằng hấp phụ đối với vật liệu Chitin**

STT	$C_i$ (mg/l)	$C_f$ (mg/l)	Tải trọng q (mg/g)	$C_f/q$
1	100	4.53	2.38	1.8986
2	200	4.61	4.88	0.943
3	300	4.68	7.38	0.634
4	400	4.80	9.88	0.485
5	500	5.26	12.37	0.425
6	600	6.11	14.85	0.4112
7	700	7.14	17.32	0.4123
8	800	9.37	19.76	0.474
9	900	13.44	22.16	0.606
10	1000	23.50	24.41	0.962

- Kết quả thực nghiệm cho thấy khi nồng độ  $Mn^{2+}$  tăng thì tải trọng hấp phụ của vật liệu cũng tăng dần. Từ kết quả trên ta vẽ đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc của tải trọng hấp phụ vào nồng độ cân bằng  $C_f$  của Mangan và đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc của  $C_f/q$  vào nồng độ cân bằng  $C_f$ :



Hình 3. 10. Đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc của tải trọng hấp phụ vào nồng độ cân bằng  $C_f$  đối với vật liệu Chitin.



Hình 3. 11. Đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc của  $C_f/q$  vào nồng độ cân bằng  $C_f$  đối với vật liệu Chitin

Sự phụ thuộc của  $C_f/q$  vào  $C_f$  được mô tả như phương trình:

$$Y = 0,0327x + 0,1839$$

Ta có  $tg\alpha = 1/q_{max} \rightarrow q_{max} = 1/tg\alpha = 1/0,032 = 31,25$  (mg/g)

Như vậy, tải trọng hấp phụ cực đại của vật liệu Chitin đối với  $Mn^{2+}$  là 31,2 (mg/g)

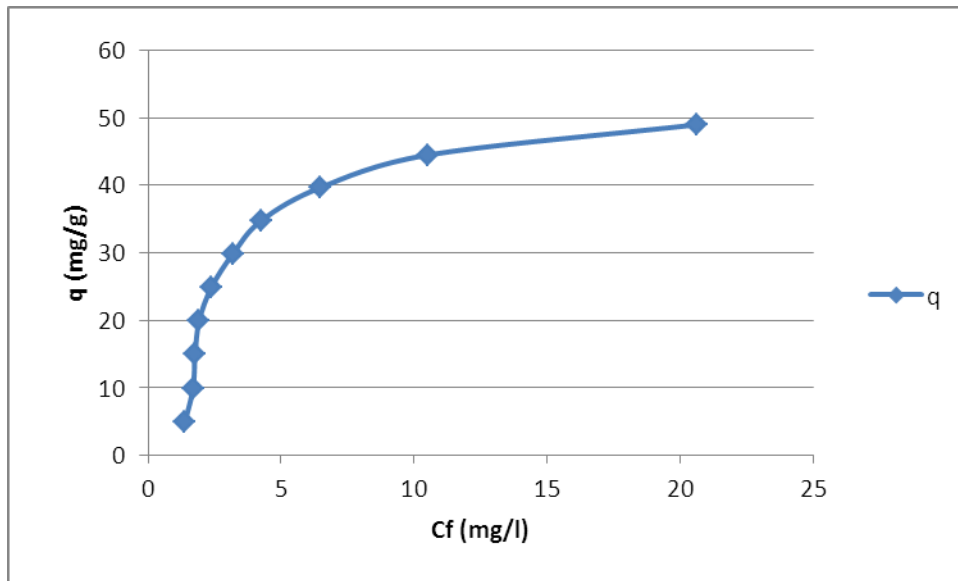
**3.4.2. Ảnh hưởng của nồng độ cân bằng hấp phụ đối với vật liệu Chitosan**

- Kết quả thực nghiệm xác định tải trọng hấp phụ của Chitosan được trình bày ở bảng 3.8

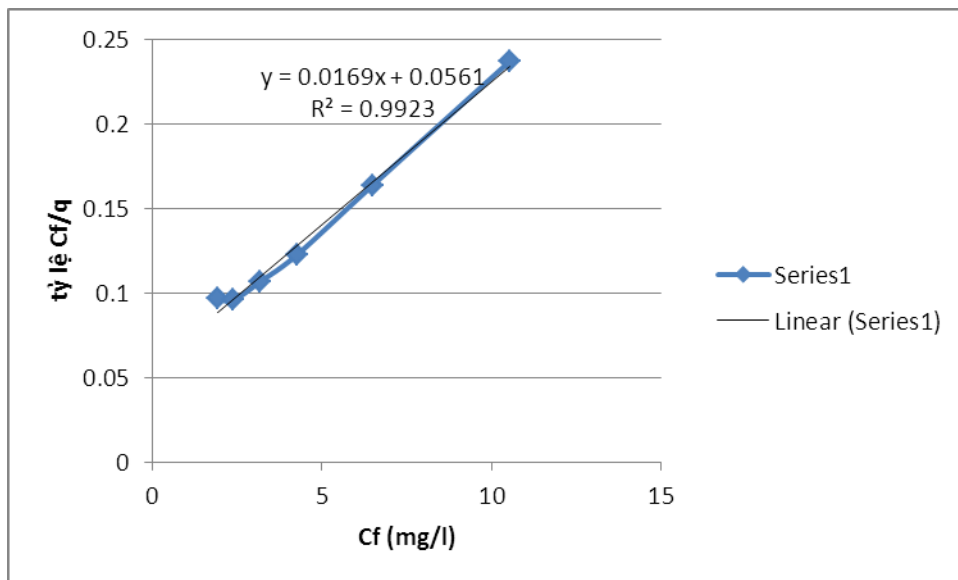
**Bảng 3. 8. Ảnh hưởng của nồng độ đến khả năng hấp phụ  $Mn^{2+}$  của Chitosan**

STT	$C_i$ (mg/l)	$C_f$ (mg/l)	$q$ (mg/g)	$C_f/q$
1	100	1.382	4.931	0.280
2	200	1.690	9.916	0.170
3	300	1.767	14.912	0.118
4	400	1.920	19.904	0.096
5	500	2.381	24.881	0.096
6	600	3.187	29.841	0.107
7	700	4.623	34.787	0.123
8	800	6.490	39.676	0.164
9	900	10.522	44.734	0.237
10	1000	20.622	48.969	0.421

- Kết quả thực nghiệm cho thấy khi nồng độ  $Mn^{2+}$  tăng thì tải trọng hấp phụ của vật liệu cũng tăng dần. Từ kết quả trên ta vẽ đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc của tải trọng hấp phụ vào nồng độ cân bằng  $C_f$  của Mangan và đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc của  $C_f/q$  vào nồng độ cân bằng  $C_f$ :



**Hình 3. 12. Đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc của tải trọng hấp phụ vào nồng độ cân bằng Cf của Mangan đối với vật liệu Chitosan**



**Hình 3. 13. Đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc của Cf/q vào nồng độ cân bằng Cf đối với vật liệu Chitosan**

Sự phụ thuộc của Cf/q vào Cf được mô tả như phương trình :

$$y = 0,016x + 0,056$$

Ta có  $\text{tg}\alpha = 1/q_{\text{max}} \rightarrow q_{\text{max}} = 1/\text{tg}\alpha = 1/0,016 = 62,5 \text{ (mg/g)}$

Như vậy, tải trọng hấp phụ cực đại của vật liệu Chitosan đối với  $\text{Mn}^{2+}$  là 62,5 (mg/g).

### 3.5. Kết quả khảo sát khả năng giải hấp, tái sinh vật liệu hấp phụ

Kết quả hấp phụ Mangan của vật liệu hấp phụ được thể hiện trong bảng 3.9.

**Bảng 3. 9. Kết quả hấp phụ  $Mn^{2+}$  bằng vật liệu hấp phụ trong 30 phút**

Nguyên tố	Vật liệu	Hàm lượng đầu (mg)	Hàm lượng sau (mg)	Hiệu suất (%)
$Mn^{2+}$	Chitin	0.5	0.192	61.6
	Chitosan	0.5	0.0092	98.2

Kết quả giải hấp VLHP bằng NaOH được thể hiện trong bảng 3.10.

**Bảng 3. 10. Kết quả giải hấp VLHP bằng NaOH 1M**

Lần rửa	Vật liệu	Lượng $Mn^{2+}$ hấp phụ trong vật liệu (mg)	Lượng $Mn^{2+}$ được rửa giải (mg)	Hiệu suất (%)
Lần 1	Chitin	0.308	0.246	79.9
	Chitosan	0.491	0.455	92.7
Lần 2	Chitin	0.308	0.262	85.06
	Chitosan	0.491	0.458	93.27
Lần 3	Chitin	0.308	0.275	89.28
	Chitosan	0.491	0.468	95.31

Dựa vào bảng số liệu trên, nhận thấy khả năng rửa giải vật liệu hấp phụ bằng NaOH 1M khá tốt.

- Đối với vật liệu Chitin ban đầu trong vật liệu hấp phụ chứa 0,308 mg  $Mn^{2+}$  sau khi được rửa giải 3 lần thì đã rửa giải được 0,275mg  $Mn^{2+}$ , hiệu suất đạt 89,28%.

- Đối với vật liệu Chitosan ban đầu trong vật liệu hấp phụ chứa 0,491 mg  $Mn^{2+}$  sau khi được rửa giải 3 lần thì đã rửa giải được 0,468mg  $Mn^{2+}$ , hiệu suất đạt 95,31%.

Kết quả tái sinh vật liệu hấp phụ được thể hiện trong bảng 3.11.

**Bảng 3. 11. Kết quả tái sinh VLHP**

<b>VLHP</b>	<b>Hàm lượng ban đầu (mg)</b>	<b>Hàm lượng sau (mg)</b>	<b>Hiệu suất (%)</b>
Chitin	0.5	0.243	51.4
Chitosan	0.5	0.091	81.8

Từ kết quả trên cho thấy khả năng hấp phụ của cả hai loại vật liệu sau khi giải hấp đã giảm so với ban đầu. Tuy nhiên hiệu suất hấp phụ của Chitosan là 81,8 % vẫn là một hiệu suất hấp phụ tốt.

## KẾT LUẬN

Qua quá trình nghiên cứu và kết quả thực nghiệm rút ra các kết luận sau:

1. Đã chế tạo được vật liệu hấp phụ từ phế thải đầu và vỏ tôm thông qua quá trình xử lý hóa học bằng axit HCl và NaOH.

2. Đã khảo sát được một số yếu tố ảnh hưởng đến sự hấp phụ của vật liệu hấp phụ Chitin và Chitosan. Các kết quả thu được:

- Trong khoảng pH khảo sát (2 ÷ 7), khoảng pH để sự hấp phụ  $Mn^{2+}$  của vật liệu hấp phụ Chitin và Chitosan là pH = 7.

- Trong các khoảng thời gian khảo sát (từ 20 ÷ 90 phút), khoảng thời gian đạt cân bằng hấp phụ của vật liệu hấp phụ Chitin và Chitosan là 60 phút.

- Khảo sát được khối lượng tối ưu để hấp phụ  $Mn^{2+}$  của vật liệu hấp phụ Chitin và Chitosan là 2g.

3. So sánh được hiệu suất hấp phụ của Chitin so với Chitosan ở các yếu tố ảnh hưởng như nhau: pH, thời gian, khối lượng.

4. Mô tả quá trình hấp phụ theo mô hình Langmuir của ion  $Mn^{2+}$  và thu được giá trị tải trọng hấp phụ cực đại đối với ion kim loại  $Mn^{2+}$  của Chitin là  $q_{max} = 31,25$  (mg/g) và của Chitosan là  $q_{max} = 62,25$  (mg/g).

5. Khảo sát khả năng giải hấp và tái sinh vật liệu hấp phụ Chitin và Chitosan.

Như vậy việc sử dụng vật liệu hấp phụ Chitin và Chitosan được chế tạo từ đầu và vỏ tôm để hấp phụ  $Mn^{2+}$  có những ưu điểm sau:

- Tận dụng được nguồn phế thải dồi dào của ngành chế biến thủy sản với ưu điểm thân thiện với môi trường, rẻ tiền lại sẵn có.

- Quy trình xử lý đơn giản, đạt hiệu quả xử lý cao đặc biệt đối với vật liệu Chitosan.



## TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Nguyễn Hoàng Hà, Hoàng Lê Sơn. Quy trình sản xuất chitosan từ vỏ tôm, 1993.(Đề cập đến lĩnh vực công nghệ sản xuất biopolyme, cụ thể là đề cập đến quy trình sản xuất chitosan từ vỏ tôm).
2. Nguyễn Thị Đông. Tách chitin từ phế thải thủy sản bằng phương pháp lên men axit lactic. Luận án tiến sĩ.
3. Lê Đức, Trần Khắc Hiệp (2004), “*Một số phương pháp phân tích môi trường*”, NXB ĐHQG Hà Nội.
4. Vương Văn Trường (2004), Khảo sát sự hấp thu các ion  $Mn^{2+}$  và  $Fe^{2+}$  trên bề mặt Bentonit trong dung dịch nước - khóa luận tốt nghiệp, ĐHQG Hà Nội, Trường Đại Học Khoa Học Tự Nhiên.
5. Tạp chí khoa học và công nghệ, tập 45, số 3, 2007 (trang 51÷ 58).
6. Hoàng Nhâm (2003), Hóa học vô cơ, tập 3, NXB Giáo Dục.
7. <http://tainguyenso.vnu.edu.vn/>
8. <http://www.Irc-tnu.edu.vn/>
9. <http://aceis.agr.ca/icar/docs/96000269.html>