

ỨNG DỤNG VẬT LIỆU CELLULOSE/TiO₂ ĐƯỢC TỔNG HỢP TỪ PHÉ PHẨM CỦA CHUỐI ĐỂ PHÂN TÍCH MALACHITE GREEN TRONG MẪU NƯỚC VÀ TÔM

TRẦN THỊ THANH THÚY*, ĐẶNG PHÚ THỊNH, LÊ HOÀI ÂN

Khoa Công nghệ Hóa học, Trường Đại học Công nghiệp thành phố Hồ Chí Minh

*Tác giả liên hệ: tranthithanhthuy@iuh.edu.vn

DOIs: <https://www.doi.org/10.46242/jstiuh.v74i2.5137>

Tóm tắt. Vật liệu cellulose/TiO₂ được tổng hợp từ củ chuối và tính chất của phân tích bằng các phương pháp SEM, FTIR, XRD. Vật liệu được áp dụng để hấp phụ làm giàu malachite green với các điều kiện chiết pha rắn như pH, khối lượng của vật liệu, thời gian hấp phụ, chất giải hấp phụ được lần lượt khảo sát để đạt hiệu suất hấp phụ và giải hấp phụ cao nhất. Kết quả cho thấy khi sử dụng 100 mg chất hấp phụ trong 60 phút ở pH 7 thì hiệu suất hấp phụ đạt 94,64% với dung lượng hấp phụ tối đa của vật liệu là khoảng 79,42 mg/g. Ethanol/HCl 1M (8:2) là dung dịch giải hấp phụ malachite green với hiệu suất giải hấp phụ đạt 100% với nồng độ ban đầu của malachite green là 100 mg/L. Với các điều kiện tối ưu, malachite green được xác định bằng phương pháp quang phổ UV-VIS trong khoảng tuyến tính 0,1 ÷ 20,0 mg/L ($r^2 = 0,9977$) với giới hạn xác định và giới hạn định lượng lần lượt là 0,023 mg/L và 0,068 mg/L; hiệu suất thu hồi của phương pháp khoảng $(96,28 \pm 1,58)$ %. Phương pháp được ứng dụng để xác định malachite green trong mẫu nước nuôi tôm và tôm.

Từ khóa. Cellulose/TiO₂, chiết pha rắn, Malachite Green, UV-VIS.

1. MỞ ĐẦU

Trong những năm gần đây, ngành nuôi trồng thủy sản đã trở thành một trong những ngành sản xuất lương thực rất quan trọng và là ngành kinh tế mũi nhọn của nước ta. Hiện nay, ngành nuôi trồng thủy sản ngày càng phát triển với đa dạng loại hình nuôi trồng khác nhau từ quy mô nhỏ đến quy mô lớn, nuôi trồng thủy sản nước ngọt, nước lợ, nước mặn. Cùng với sự gia tăng về sản lượng thủy sản thì việc sử dụng ngày càng tăng các loại thuốc để phòng bệnh và chữa bệnh thủy sản. Bên cạnh những loại thuốc cho phép sử dụng trong nuôi trồng thủy sản thì một số loại chất cấm vẫn đang được sử dụng không công khai bởi tính kinh tế và hiệu quả phòng, chữa bệnh của chúng. Trong số đó, malachite green là chất có khả năng diệt khuẩn, chống nấm, xử lý bệnh nhiễm trùng và xử lý môi trường ao nuôi được sạch sẽ. Tuy nhiên, sự tồn dư green malachite trong môi trường nước thủy sản và sản phẩm thủy sản, nhất là tôm nuôi sẽ ảnh hưởng trực tiếp đến sức khỏe của con người. malachite green và chất chuyển hóa của nó là leucomalachite green có thể gây tổn thương gan, ảnh hưởng đến chức năng tuyến giáp, gây thiếu máu, và có khả năng gây ung thư. Chính vì vậy, theo Viện kiểm nghiệm an toàn vệ sinh thực phẩm Quốc gia, malachite green là một chất cấm sử dụng trong sản xuất, nuôi trồng thủy hải sản. Vì những tác hại nghiêm trọng của malachite green đến môi trường nước và sức khỏe con người mà việc kiểm soát và xác định hàm lượng malachite green trong các mẫu nước thủy sản và sản phẩm thủy sản, đặc biệt là mẫu tôm là rất cần thiết.

Nhiều phương pháp xác định malachite green như phương pháp sắc ký lỏng [1,2], phương pháp quang phổ UV-Vis [3, 4], phương pháp điện hóa [5] ... Bên cạnh đó, có vài công bố về việc kết hợp vật liệu để chiết làm giàu malachite green trước khi phân tích [6, 7]. Các phương pháp hấp phụ malachite green này mặc dù có độ chọn lọc cao nhưng việc tổng hợp vật liệu in dấu phân tử khá phức tạp và tốn kém. Hiện nay, chưa có công bố nào về ứng dụng vật liệu cellulose/TiO₂ để hấp phụ làm giàu và xác định malachite green trong mẫu nước nuôi thủy sản và tôm.

Sự kết hợp giữa cellulose và TiO₂ làm tăng hiệu quả hấp phụ malachite green dựa vào tương tác, liên kết giữa các nhóm chức của cellulose và phân tử malachite green; đồng thời, trong môi trường pH phù hợp, bề mặt TiO₂ mang điện tích âm dễ dàng hấp phụ chất màu cation malachite green, từ đó hiệu suất hấp phụ tăng lên. Hơn nữa, vật liệu cellulose/TiO₂ được tổng hợp từ nguyên liệu từ chuối (củ chuối-một loại phế phẩm nông nghiệp cần xử lý tránh ảnh hưởng đến môi trường) ít tốn kém kinh phí thực nghiệm mà mang lại hiệu quả hấp phụ malachite green rất cao. Chính vì vậy, trong bài nghiên cứu này vật liệu cellulose/TiO₂ được tổng hợp và ứng dụng làm chất hấp phụ malachite green. malachite green sau đó được xác định bằng phương

ỨNG DỤNG VẬT LIỆU CELLULOSE/TiO₂ ĐƯỢC TỔNG HỢP TỪ PHÉ PHẨM CỦA CHUỐI...

pháp UV-VIS. Phương pháp nghiên cứu được ứng dụng để xác định hàm lượng malachite green trong mẫu nước thủy sản ở một số tỉnh miền tây và mẫu tôm tại một số chợ truyền thống tại TPHCM.

2. THỰC NGHIỆM

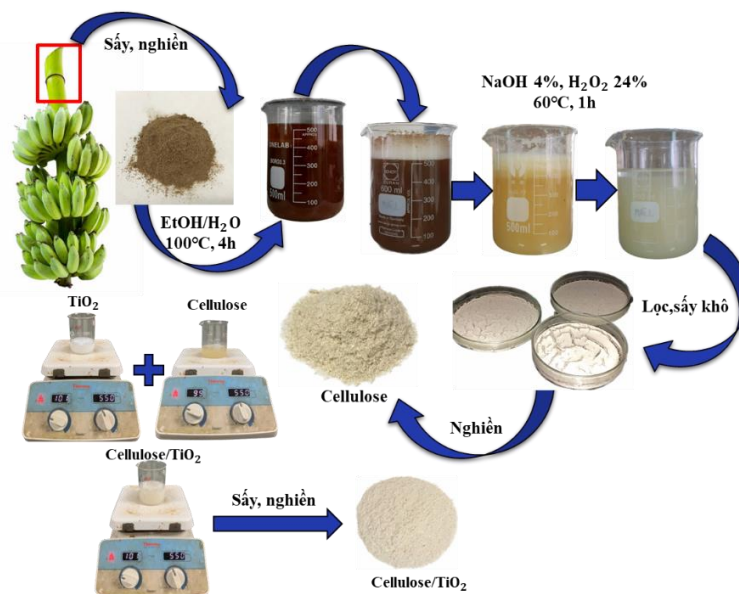
2.1. Hóa chất và thiết bị

Tất cả hóa chất là loại tinh khiết phân tích gồm có titanium dioxide degussa P25 (TiO₂ P25, Sigma Aldrich >99,9%); malachite green của Merk Company, acid và một số loại hóa chất tinh khiết khác. Dung dịch thí nghiệm được pha bằng nước khử ion.

Máy quang phổ UV-Vis Cary 3500 Compact (Agilent, Hoa Kỳ) được sử dụng để đo độ hấp thụ của malachite green. Cân phân tích Mettler Toledo ME204 (Thụy sỹ), tủ sấy và các dụng cụ thủy tinh trong phòng thí nghiệm.

2.2. Tổng hợp và phân tích tính chất của vật liệu cellulose/TiO₂

Vật liệu cellulose/TiO₂ được tổng hợp theo quy trình như **Hình 1**.



Hình 1. Quy trình tổng hợp vật liệu cellulose/TiO₂ từ củ chuối

Cellulose được chuẩn bị theo quy trình sau: Cân 20,0 g bột củ chuối đã sấy khô cho vào cốc thủy tinh chứa 500 mL hỗn hợp ethanol:H₂SO₄ 5 % (1:1), khuấy trong 4 giờ ở 100 °C. Rửa thu phần chất rắn rồi tiếp tục thêm 400 mL hỗn hợp NaOH 4 %: H₂O₂ 24 %, khuấy ở 60 °C trong 1 giờ. Lọc, rửa bằng nước cất đến trung tính, sấy khô ở 80 °C trong 2 giờ và nghiền mịn để thu được cellulose [8].

Cellulose/TiO₂ được tổng hợp theo quy trình: Cân 1,0 cellulose vừa chuẩn bị ở trên cho vào cốc thủy tinh chứa 50 mL nước cất, khuấy trong 1 giờ để phân tán đều cellulose trong nước (phần 1). Tương tự, cân 0,333 g TiO₂ anatas cho vào cốc thủy tinh chứa 50 mL nước cất, khuấy trong 1 giờ để phân tán đều TiO₂ trong nước (phần 2). Trộn 2 phần vào nhau rồi tiếp tục khuấy trong 2 giờ ở 100 °C. Lọc rồi sấy khô ở 80 °C trong 1 giờ, nghiền mịn để thu được vật liệu cellulose/TiO₂ [9].

Hình thái bề mặt của vật liệu cellulose/TiO₂ được đặc trưng bằng kính hiển vi điện tử quét - Field Emission Scanning Electron Microscopy S-4800 system (Hitachi, Japan). Cấu trúc tinh thể của vật liệu được phân tích bằng thiết bị nhiễu xạ tia X-X-ray powder diffraction D2 Phaser diffractometer (Bruker, Germany). Liên kết hóa học của vật liệu cellulose/TiO₂ được phân tích bằng phương pháp quang phổ hồng ngoại biến đổi Fourier-Fourier transform infrared (FTIR) (Bruker ALPHA spectrometer).

2.3. Kỹ thuật chiết pha rắn và phương pháp xác định malachite green

Kỹ thuật chiết pha rắn được áp dụng để hấp phụ làm giàu malachite green được thực hiện theo quy trình sau: 100 mg vật liệu cho vào becher chứa 5 mL dung dịch malachite green 100 mg/L, chỉnh pH = 7, khuấy trong thời gian 60 phút với tốc độ 250 vòng/phút. Vật liệu sau quá trình hấp phụ được tách ra bằng cách ly

tâm, rửa bằng nước cất nhiều lần rồi đem sấy khô ở 70 °C. Thêm 25 mL dung môi EtOH/HCl 1M (8:2) vào vật liệu, lắc trong 60 phút, ly tâm để thu được dung dịch sau giải hấp phụ. Dung dịch sau giải hấp phụ được đo độ hấp thụ quang ở bước sóng 617 nm. Mẫu trắng được thực hiện tương tự trong cùng điều kiện mà không chứa dung dịch chuẩn Malachite Green.

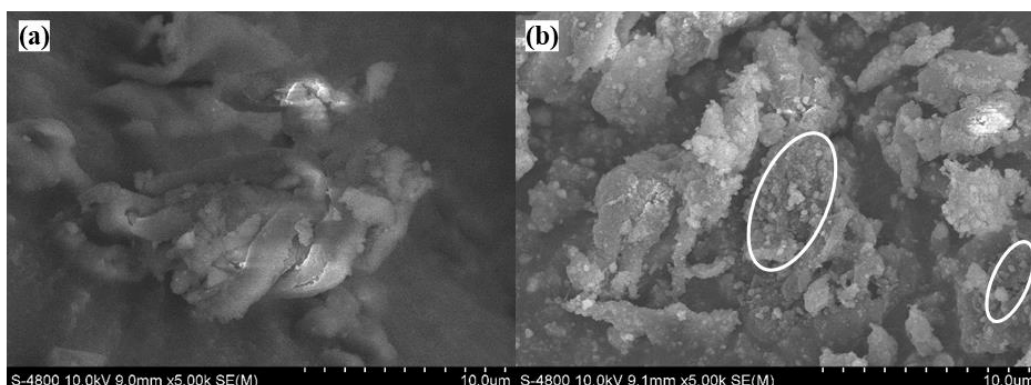
Mẫu nước nuôi thủy sản ở các địa điểm ở Đồng Tháp, Tiền Giang, Long An, Hóc Môn, Củ Chi được lấy và đựng trong chai thủy tinh tối màu. Mẫu được lọc qua màng 0,22 μm và điều chỉnh về pH ≤ 7 trước khi phân tích.

Mẫu tôm được lấy từ chợ Gò Vấp, chợ Hóc Môn, chợ Bà Chiểu, chợ Trung Chánh, chợ Tân Bình, chợ Tân Chánh Hiệp. Mẫu được bảo quản trong túi zip đựng thực phẩm, tiến hành xử lý và phân tích mẫu trong 24 giờ sau khi lấy mẫu. Tôm được loại bỏ vỏ, chân và đầu trước khi xay nhuyễn. Cân 10 g mẫu đã đồng hóa vào becher, thêm 25 mL dung môi chiết Ethanol: HCl 1M (9:1), khuấy đều, siêu âm trong 60 phút. Sau đó, hỗn hợp được đem ly tâm để loại bỏ cặn, lấy dung dịch phía trên đem cô cạn còn khoảng 10 mL, điều chỉnh pH 7 bằng NaOH 3M, định mức đến 100 mL bằng nước cất, để yên trong 30 phút, lọc để thu được dịch lọc.

Quá trình hấp phụ làm giàu malachite green bằng kỹ thuật chiết pha rắn, giải hấp phụ và xác định malachite green trong mẫu nước và mẫu tôm được thực hiện theo quy trình trên.

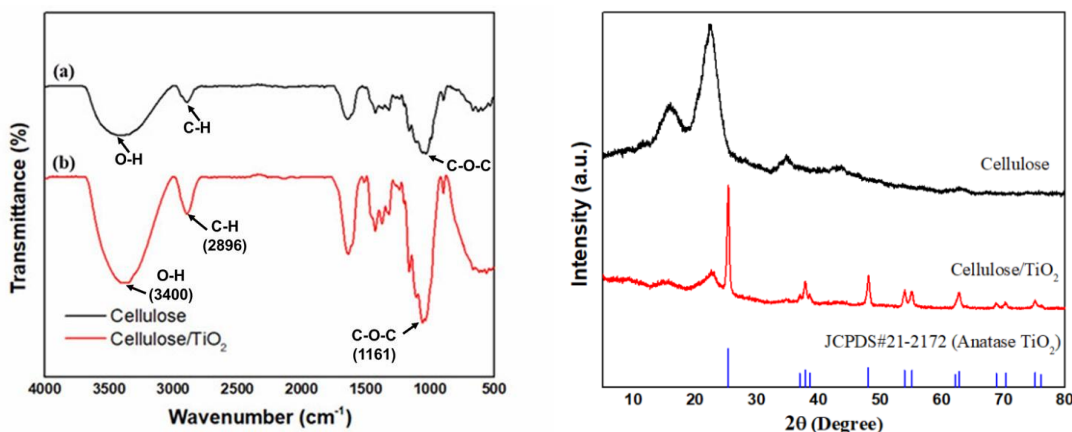
3. KẾT QUẢ VÀ BÀN LUẬN

3.1. Tính chất của vật liệu cellulose/TiO₂



Hình 2. SEM của vật liệu cellulose (a) và cellulose/TiO₂ (b)

Hình 2 thể hiện trạng thái bề mặt của vật liệu cellulose/TiO₂. Bề mặt của cellulose được quan sát với dạng không đều (**Hình 2a**). **Hình 2b** cho thấy trên bề mặt vật liệu cellulose xuất hiện các hạt nano TiO₂. Hình thái bề mặt của vật liệu cellulose/TiO₂ được quan sát rõ ràng với bề mặt khá nhám và không đồng đều, có nhiều lỗ xốp, thể hiện rằng một lượng TiO₂ đã được đưa lên bề mặt cellulose, cũng như xen kẽ vào các lỗ trống của cellulose. Điều này có thể cho thấy vật liệu có bề mặt nhiều lỗ xốp thuận lợi cho việc hấp phụ Malachite Green.



Hình 3. (a) Phổ FT-IR, (b) giản đồ XRD của vật liệu cellulose/TiO₂

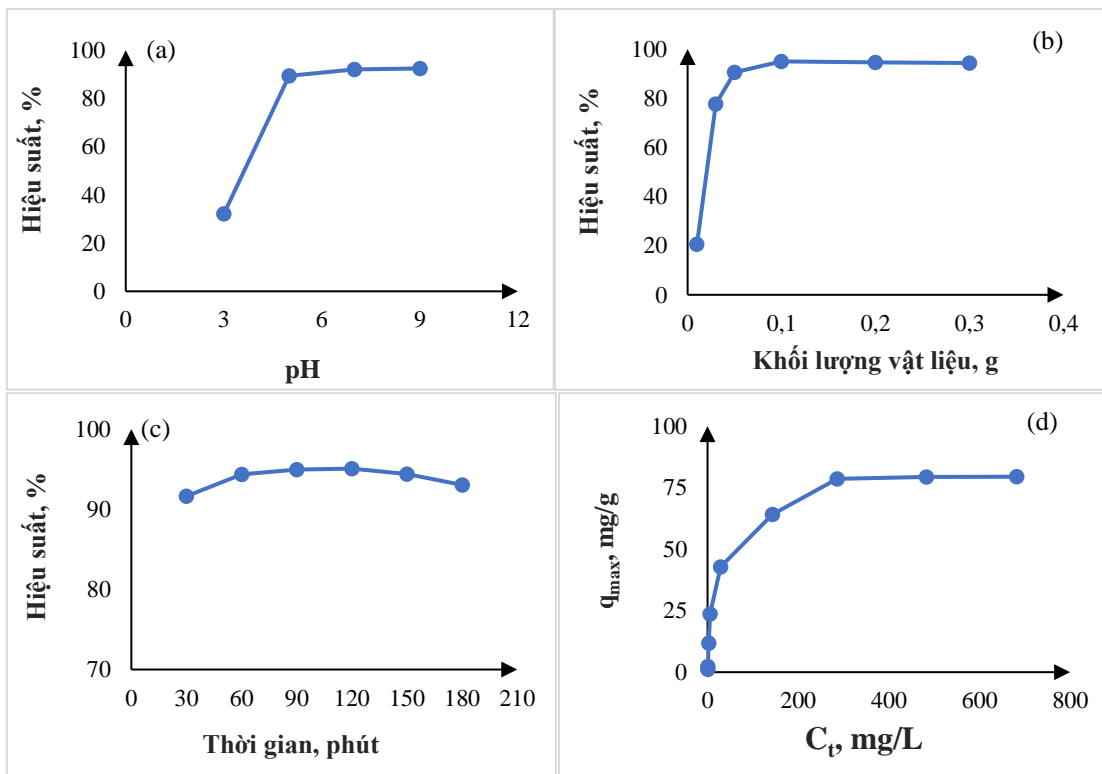
Phổ FT-IR của vật liệu cellulose/TiO₂ (**Hình 3.a**) cho thấy dao động kéo dài O–H tự do của các nhóm OH trong phân tử cellulose ở vùng 3400 cm⁻¹ [10], dao động C–H đặc trưng của nhóm -CH₂ xuất hiện ở khoảng 2896 cm⁻¹ [11], dao động tại 1161 cm⁻¹ tương ứng với dao động kéo dài không đối xứng C–O–C tại liên kết β-(1→4)-glycosid trong chuỗi cellulose [12]. Khi có sự xuất hiện của TiO₂, vị trí số sóng cũng như cường độ dao động của các nhóm chức có thay đổi, dao động của Ti–O–Ti đặc trưng ở 533 cm⁻¹ cũng xuất hiện [13]. Điều đó cho thấy vật liệu cellulose/TiO₂ đã tổng hợp được có đầy đủ các peak đặc trưng của thành phần TiO₂ và cellulose.

Giản đồ XRD (**Hình 3.b**) cho thấy peak đại diện cellulose thể hiện ở góc 2θ = 15,8°; 16,8° và 22,4° kết quả này cho thấy một sự phù hợp với phổ XRD của cellulose đã được công bố trước đây [14]. Peak đại diện của TiO₂ xuất hiện ở các góc 2θ lần lượt tại 25,4°; 37,0°; 37,9°; 38,7°; 48,0°; 53,9°; 55,1°; 62,7°; 68,9°; 70,2°; 75,1° và 76,2° có sự tương đồng với kết quả đã được công bố trước đây cũng như dữ liệu phổ chuẩn: JCPDS cards #21-2172 [15]. Kết quả ở hình 3.b cho thấy vật liệu cellulose/TiO₂ đã được tổng hợp thành công có đầy đủ các peak đặc trưng của thành phần TiO₂ và cellulose.

3.2. Các yếu tố ảnh hưởng đến kỹ thuật chiết pha rắn

3.2.1. Ảnh hưởng của pH

pH có vai trò quan trọng trong việc hấp phụ malachite green lên bề mặt của vật liệu cellulose/TiO₂. Trong dung dịch, điện tích của cellulose/TiO₂ là âm nếu pH > pH_{pzc} (điểm đẳng điện) và dương nếu pH < pH_{pzc} [16]. Do đó, ở pH > pH_{pzc} khi có sự tồn tại của bất kỳ cation nào trong pha nước, chúng có thể được hấp phụ trên bề mặt vật liệu. Theo F. Loosli, P. L. Coustumer, and S. J. S. T. E. Stoll [17], pH_{pzc} của TiO₂ khoảng 6,2, điều này có nghĩa là khi pH > 6,2 bề mặt vật liệu TiO₂ mang điện tích âm, dễ dàng hấp phụ ion malachite green (là một chất màu cation). Dựa vào pH_{pzc} của TiO₂, trong nghiên cứu này, pH được khảo sát trong khoảng 3 ÷ 9. Kết quả ở **Hình 4a** cho thấy hiệu suất hấp phụ malachite green tăng mạnh khi pH tăng từ 3 đến 7, và thay đổi không nhiều khi tiếp tục tăng pH lên 9. Ở pH=7, hiệu suất hấp phụ đạt 92,07%, do đó pH 7 được chọn cho các khảo sát tiếp theo.



Hình 4. Ảnh hưởng của pH (a); khối lượng vật liệu (b); thời gian hấp phụ (c); dung lượng hấp phụ (d)

3.2.2. Ảnh hưởng của khối lượng vật liệu

Khối lượng của vật liệu cellulose/TiO₂ cũng là một yếu tố quan trọng đối với sự hấp phụ làm giàu malachite green trong dung dịch nước. Ảnh hưởng của khối lượng vật liệu ở pH tối ưu được khảo sát trong khoảng 10 ÷ 300 mg. Như có thể thấy trong **Hình 4b**, hiệu suất hấp phụ cao nhất khi sử dụng 100 mg vật liệu với nồng độ của malachite green là 100 mg/L. Khi khối lượng vật liệu tăng lên, hiệu suất hấp phụ malachite green không thay đổi, điều đó có thể do sự che phủ lẫn nhau giữa các hạt vật liệu làm khả năng tiếp xúc của vật liệu với malachite green không thay đổi. Do đó, khối lượng 100 mg vật liệu cellulose/TiO₂ được chọn cho các khảo sát tiếp theo.

3.2.3. Ảnh hưởng của thời gian hấp phụ

Thời gian hấp phụ cũng đóng một vai trò quan trọng trong quá trình vật liệu cellulose/TiO₂ hấp phụ malachite green. Trong nghiên cứu này, thời gian được khảo sát từ 30 ÷ 180 phút. Kết quả cho thấy hiệu suất hấp phụ đạt cao nhất 95,07% sau 120 phút (**Hình 4c**). Tuy nhiên, hiệu suất này tăng không đáng kể so với thời điểm hấp phụ được 60 phút (hiệu suất đạt 94,34%). Chính vì vậy, 60 phút là thời gian được chọn cho những khảo sát tiếp theo.

3.2.4. Dung lượng hấp phụ của vật liệu cellulose/TiO₂

Dung lượng hấp phụ của vật liệu cho thấy vật liệu có khả năng vật liệu có thể hấp phụ malachite green ở mức nồng độ bao nhiêu để ứng dụng phù hợp vật liệu trong việc hấp phụ làm giàu malachite green trong những mẫu có hàm lượng malachite green khác nhau.

Dung lượng hấp phụ của vật liệu cellulose/TiO₂ được khảo sát với nồng độ malachite green khác nhau trong khoảng 5 ÷ 1000 mg/L. Kết quả ở **Hình 4d** cho thấy dung lượng hấp phụ của vật liệu đạt tối đa là 79,42 mg/g. Vật liệu cellulose/TiO₂ đang nghiên cứu có dung lượng hấp phụ cao hơn dung lượng hấp phụ của một số công bố có liên quan được trình bày ở **Bảng 1**.

Bảng 1. Dung lượng hấp phụ của một số vật liệu

Stt	Vật liệu	Dung lượng hấp phụ	Tham khảo
1	Graphene/carboxymethyl cellulose/TiO ₂	66,67 (mg/g)	[18]
2	TiO ₂ nanoparticles	6,30 (mg/g)	[19]
3	Cellulose/TiO ₂	79,42 (mg/g)	Nghiên cứu này

3.2.5. So sánh khả năng hấp phụ của cellulose và cellulose/TiO₂

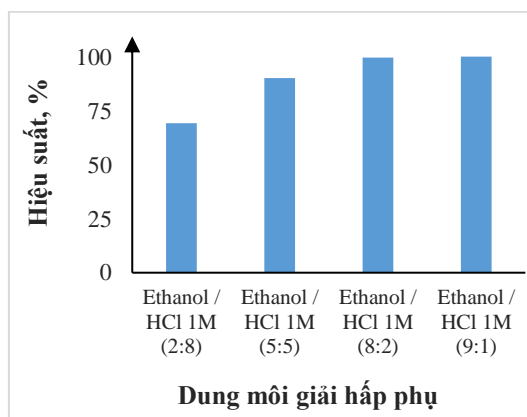
Kết quả ở **Bảng 2** cho thấy khả năng hấp phụ của vật liệu cellulose/TiO₂ (94,74%) cao hơn so với vật liệu TiO₂ (86,42%) với nồng độ của malachite green là 100 mg/L. Điều này cho thấy khả năng vật liệu cellulose/TiO₂ được tổng hợp từ cùi chuối có khả năng hấp phụ làm giàu malachite green rất hiệu quả.

Bảng 2. So sánh hiệu suất hấp phụ giữa các vật liệu

Vật liệu	TiO ₂	Cellulose	Cellulose/TiO ₂
C ₀ , mg/L	100		
H%	86,42	85,89	94,74

3.2.6. Ảnh hưởng của dung môi giải hấp phụ

Thí nghiệm khảo sát ảnh hưởng của chất giải hấp phụ được thực hiện ở nhiệt độ phòng bằng cách sử dụng các dung môi rửa giải khác nhau lần lượt là HCl 1M, ethanol, ethanol: nước, ethanol: HCl 1M. Kết quả khảo sát cho thấy dung môi rửa giải ethanol: HCl 1M có hiệu suất rửa giải malachite green đạt cao nhất. Chính vì vậy, tỉ lệ dung môi ethanol: HCl 1M tiếp tục được khảo sát để hiệu suất rửa giải malachite green tối ưu nhất. Kết quả ở **Hình 5** cho thấy hiệu suất rửa giải đạt 100,16% khi sử dụng dung dịch rửa giải ethanol: HCl 1M với tỉ lệ 8:2. Vì vậy, dung môi giải hấp phụ ethanol: HCl 1M với tỉ lệ 8:2 được chọn cho những khảo sát tiếp theo.



Hình 5. Ảnh hưởng của dung môi giải hấp phụ.

3.2.5. Hiệu suất hấp phụ và hiệu suất giải hấp phụ

Thí nghiệm đánh giá hiệu suất hấp phụ và hiệu suất giải hấp phụ được thực hiện với các điều kiện tối ưu ở trên, nồng độ malachite green là 100 mg/L. Kết quả được thể hiện ở **Bảng 3** cho thấy vật liệu cellulose/TiO₂ có hiệu suất hấp phụ 94,37% và hiệu suất giải hấp phụ 100%. Điều này có thể cho thấy vật liệu cellulose/TiO₂ hoàn toàn có khả năng ứng dụng để hấp phụ làm giàu và xác định malachite green trong mẫu nước nuôi thủy sản và mẫu tôm.

Bảng 3. Hiệu suất hấp phụ và giải hấp phụ

Stt	C ₀ , mg/L	H hấp phụ, %	H _{tb} hấp phụ, %	C _{gh} , mg/L	H giải hấp, %	H _{tb} giải hấp, %
1	100	94,38	94,37	94,08	99,68	100,00
2		94,29		94,36	100,08	
3		94,40		94,64	100,26	

3.2.6. Khả năng tái sử dụng của vật liệu

Kết quả khả năng tái sử dụng của vật liệu cellulose/TiO₂ được trình bày trong **Bảng 4**.

Bảng 4. Khả năng tái sử dụng của vật liệu

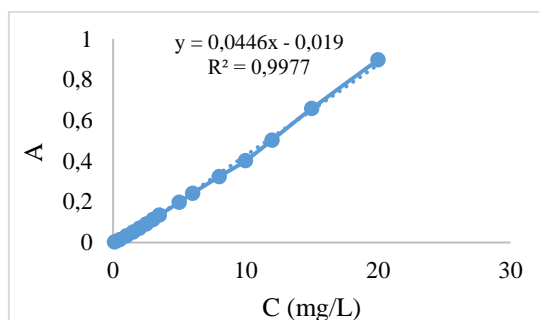
Số lần	Khả năng hấp phụ		Khả năng giải hấp phụ		Khối lượng vật liệu sau tái sử dụng, mg
	C ₀ , mg/L	H%	C _{gh} , mg/L	H%	
1	100	94,29	94,36	100,08	89,3
2		89,28	89,54	100,30	88,2
3		85,54	85,29	99,71	82,5
4		82,50	80,47	97,54	81,2

Khả năng tái sử dụng của vật liệu cellulose/TiO₂ rất cao. Sau 4 lần sử dụng, vật liệu vẫn đạt hiệu suất khoảng 82,50%. Điều này có thể là do vật liệu đã bị mất trong quá trình thử nghiệm nhiều lần.

3.3. Phân tích hàm lượng malachite green trong mẫu

3.3.1. Đường chuẩn

Với các điều kiện tối ưu, đường chuẩn được xây dựng với nồng độ malachite green tuyến tính trong khoảng 0,1 ÷ 20,0 mg/L với hệ số $r^2 = 0,9977$ (**Hình 6**). Malachite green được xác định bằng phương pháp UV-VIS với giới hạn phát hiện là 0,023 mg/L và giới hạn định lượng là 0,068 mg/L. Hiệu suất thu hồi của phương pháp đạt khoảng $(96,28 \pm 1,58)$ %.



Hình 6. Đường chuẩn định lượng malachite green

3.3.2. Phân tích mẫu

Kết quả phân tích mẫu được trình bày ở **Bảng 5** và **Bảng 6**.

Bảng 5. Xác định malachite green trong mẫu nước thủy sản

Địa điểm	C _{mẫu+chuẩn} , mg/L	Kết quả mg/L	LOD, mg/L	H%
Đồng Tháp	9,5597	*KPH	0,023	94,12 ± 0,94
Tiền Giang	9,5670			94,20 ± 0,61
Long An	9,4460			93,00 ± 1,54
Củ Chi	9,5063			93,60 ± 0,94
Hóc Môn	9,4233			92,78 ± 0,94

Bảng 6. Xác định malachite green trong mẫu tôm

Địa điểm	C _{mẫu+chuẩn} , mg/L	Kết quả mg/L	LOD, mg/L	H%
Chợ Gò Vấp	5,7947	*KPH	0,023	107,14 ± 0,25
Chợ Hóc Môn	5,7740			106,77 ± 0,10
Chợ Bà Chiểu	5,5100			101,87 ± 0,26
Chợ Trung Chánh	5,7133			105,63 ± 0,75
Chợ Tân Bình	5,5303			102,25 ± 0,37

*KPH: Không phát hiện

4. KẾT LUẬN

Vật liệu cellulose/TiO₂ được tổng hợp và ứng dụng thành công để hấp phụ làm giàu malachite green, malachite green sau đó được phân tích bằng phương pháp UV-VIS. Các điều kiện chiết làm giàu tối ưu được khảo sát để hiệu suất chiết malachite green (100 mg/L) đạt cao nhất với pH hấp phụ 7; 100 mg vật liệu; thời gian hấp phụ 60 phút và dung môi rửa giải ethanol: HCl 1M với tỉ lệ 8:2. Phương pháp nghiên cứu được thực hiện đơn giản, sử dụng nguồn nguyên liệu phế phẩm để giảm thiểu ô nhiễm môi trường, độ chính xác cao và giới hạn phát hiện thấp. Phương pháp đã được áp dụng để xử lý mẫu và phân tích malachite green trong mẫu nước nuôi trồng thủy sản và mẫu tôm ở một số chợ truyền thống ở Thành phố Hồ Chí Minh.

LỜI CẢM ƠN

Chúng tôi chân thành cảm ơn Khoa Công nghệ Hóa học, Đại học Công nghiệp TP HCM đã hỗ trợ cơ sở vật chất và thiết bị để chúng tôi hoàn tất nghiên cứu này. Chúng tôi cũng chân thành cảm ơn Ban biên tập và phản biện đã giúp chúng tôi hoàn thiện bài báo này.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] K. Mitrowska, A. Posyniak, and J. Zmudzki, Determination of malachite green and leucomalachite green residues in water using liquid chromatography with visible and fluorescence detection and confirmation by tandem mass spectrometry, *J Chromatogr A*, vol. 1207, no. 1–2, pp. 94–100, 2008.
- [2] A. A. Bergwerff and P. Scherpenisse, Determination of residues of malachite green in aquatic animals, *J. of Chromo B*, vol. 788, no. 2, pp. 351–359, 2003.
- [3] N. A. Gavrilenko, T. N. Volgina, E. V Pugachev, and M. A. Gavrilenko, Visual determination of malachite green in sea fish samples, *Food Chem*, vol. 274, pp. 242–245, 2019.
- [4] R. Sahraei, A. Farmany, S. S. Mortazavi, and H. Noorizadeh, A nanosilver-based spectrophotometric method for determination of malachite green in surface water samples, *Envir Monit Assess*, vol. 185, pp. 5817–5822, 2013.
- [5] K. I. A. Almonem, N. M. El-Ashgar, and A. A. Gahal, Applications of potentiometric sensors for the determination of malachite green dye in real samples, *Sens. Inter.*, vol. 3, pp. 100186, 2022.
- [6] Z. Lin, H. Zhang, A. Peng, Y. Lin, L. Li, and Z. Huang, Determination of malachite green in aquatic products based on magnetic molecularly imprinted polymers, *Food Chem*, vol. 200, pp. 32–37, 2016.
- [7] M. J. M. Bueno *et al.*, Determination of malachite green residues in fish using molecularly imprinted solid-phase extraction followed by liquid chromatography–linear ion trap mass spectrometry, *Anal Chim Acta*, vol. 665, no. 1, pp. 47–54, 2010.
- [8] K. Plermjai, K. Boonyarattanakalin, W. Mekprasart, S. Pavasupree, W. Phoohinkong, and W. Pecharapa, Extraction and characterization of nanocellulose from sugarcane bagasse by ball-milling-assisted acid hydrolysis, in *AIP conf proceed*, AIP Publishing, 2018.
- [9] A. Allwar, M. N. Fatima, and B. Wiyantoko, Synthesis and characterization of TiO₂ nanoparticles doping on cellulose as adsorbent for removal of rhodamine B in aqueous solution, *EKSAKTA: J. of Sci. and Data Anal*, pp. 45–54, 2021.
- [10] J. Li *et al.*, Homogeneous isolation of nanocelluloses by controlling the shearing force and pressure in microenvironment, *Carb. Polym*, vol. 113, pp. 388–393, 2014.
- [11] H. P. S. A. Khalil, H. Ismail, H. D. Rozman, and M. N. Ahmad, The effect of acetylation on interfacial shear strength between plant fibres and various matrices, *Eur Polym J*, vol. 37, no. 5, pp. 1037–1045, 2001.
- [12] M. Åkerholm and L. Salmén, Interactions between wood polymers studied by dynamic FT-IR spectroscopy, *Polymer (Guildf)*, vol. 42, no. 3, pp. 963–969, 2001.
- [13] P. Tao *et al.*, TiO₂ nanocomposites with high refractive index and transparency, *J Mater Chem*, vol. 21, no. 46, pp. 18623–18629, 2011.
- [14] C. Zhang, T. Uchikoshi, I. Ichinose, and L. Liu, Surface modification on cellulose nanofibers by TiO₂ coating for achieving high capture efficiency of nanoparticles, *Coatings*, vol. 9, no. 2, pp. 139, 2019.
- [15] J. Zhang, F. Liu, J. Gao, Y. Chen, and X. Hao, Ordered mesoporous TiO₂/activated carbon for adsorption and photocatalysis of acid red 18 solution, *Bioresources*, vol. 12, no. 4, pp. 9086–9102, 2017.
- [16] N. Pourreza and T. Naghdi, Combined cloud point-solid phase extraction by dispersion of TiO₂ nanoparticles in micellar media followed by semi-microvolume UV–vis spectrophotometric detection of zinc, *Talanta*, vol. 128, pp. 164–169, 2014.
- [17] F. Loosli, P. Le Coustumer, and S. Stoll, Effect of electrolyte valency, alginate concentration and pH on engineered TiO₂ nanoparticle stability in aqueous solution, *Sci. of the Total Envir*, vol. 535, pp. 28–34, 2015.
- [18] Y. J. Yuan JunJie, L. Y. Li Yang, Q. F. Qiu FengXian, Z. T. Zhang Tao, X. J. Xu JiCheng, and L. P. Li PingPing, Preparation of graphene/carboxymethyl cellulose/TiO₂ composites for the removal of malachite green, *Fres. Envir. Bull.*, vol. 26, no. 8, pp.4969-4979, 2017.
- [19] Z. M. Abou-Gamra and M. A. Ahmed, TiO₂ nanoparticles for removal of malachite green dye from wastewater, *Adv Chem. Eng. and sci.*, vol. 5, no. 03, pp. 373, 2015.

APPLICATION OF CELLULOSE/TiO₂ MATERIALS SYNTHESIZED FROM BANANA WASTE FOR ANALYZING MALACHITE GREEN IN WATER AND SHRIMP SAMPLES

TRAN THI THANH THUY^{1*}, DANG PHU THINH¹, LE HOAI AN¹

¹*Faculty of Chemical Engineering, Industrial University of Ho Chi Minh City, Vietnam*

**Corresponding author: tranthithanhthuy@iuh.edu.vn*

Abstract.

The cellulose/TiO₂ material was synthesized from banana peels, and its properties were characterized using SEM, FTIR, XRD methods. The material was applied for adsorption to enrich malachite green under solid-phase extraction conditions such as pH, material mass, adsorption time, and desorption solvent, respectively investigated to achieve the highest adsorption and desorption efficiency. The results showed that using 100 mg of adsorbent material for 60 minutes at pH 7 resulted in an adsorption efficiency of 94.64% with a maximum adsorption capacity of about 79.42 mg/g of material. Ethanol/HCl 1M (8:2) was the desorption solvent for malachite green with a desorption efficiency of 100% at an initial concentration of 100 mg/L. Under optimal conditions, malachite green was determined by UV-VIS spectrophotometry in the linear range of 0.1 ÷ 20.0 mg/L ($r^2 = 0.9977$) with detection and quantification limits of 0.023 mg/L and 0.068 mg/L, respectively; the recovery efficiency of the method was about (96.28 ± 1.58) %. The method was applied to determine malachite green in shrimp aquaculture water and shrimp samples.

Keywords. Cellulose/TiO₂, solid phase extraction, malachite green, UV-VIS

Ngày nhận bài: 26/7/2024

Ngày nhận đăng: 24/2/2025