

NGHIÊN CỨU KHẢ NĂNG HẤP PHỤ THUỐC NHUỘM METHYLEN XANH CỦA VẬT LIỆU HẤP PHỤ CHẾ TẠO TỪ LỖI NGÔ VÀ VỎ NGÔ

Dương Thị Bích Ngọc¹, Nguyễn Thị Mai Lương², Nguyễn Thị Thành²

¹ThS. Trường Đại học Lâm nghiệp

²SV. K55 KHMT, Trường Đại học Lâm nghiệp

TÓM TẮT

Nghiên cứu tiến hành thí nghiệm khả năng hấp phụ methylen xanh của vật liệu hấp phụ (VLHP) được chế tạo từ 1 g lõi ngô, 1 g vỏ ngô trong các điều kiện thay đổi về thời gian, pH và nồng độ ô nhiễm methylen xanh. Theo thời gian, sau 20 phút hiệu suất hấp phụ methylen xanh của lõi ngô và vỏ ngô đã lên tới gần 98%. Quá trình hấp phụ methylen xanh đều đạt trên 96% trong khoảng pH rất rộng từ axit mạnh đến kiềm mạnh: lõi ngô từ 3 đến 11; vỏ ngô từ 3 đến 8,8. Khả năng hấp phụ của lõi ngô và vỏ ngô có xu hướng giảm nhẹ khi nồng độ methylen xanh tăng từ 200 mg/l đến 350 mg/l nhưng hiệu suất vẫn đạt trên 97%. Trong tất cả các điều kiện thí nghiệm của nghiên cứu, lõi ngô luôn cho dung lượng hấp phụ cân bằng cao hơn gần 2 lần so với vỏ ngô. Nghiên cứu đã bước đầu khẳng định VLHP từ lõi ngô và vỏ ngô, hai phế phẩm nông nghiệp phổ biến ở Việt Nam, có tiềm năng rất lớn trong xử lý ô nhiễm nước thải do thuốc nhuộm methylen xanh.

Từ khoá: Hấp phụ, lõi ngô, methylen xanh, phế phẩm nông nghiệp, vật liệu hấp phụ, vỏ ngô

I. ĐẶT VẤN ĐỀ

Ô nhiễm môi trường do nước thải nói chung và nước thải dệt nhuộm nói riêng là một vấn đề môi trường “nóng” ở Việt Nam trong những năm gần đây. Nước thải dệt nhuộm thường bị ô nhiễm màu do sự có mặt hàm lượng lớn các chất nhuộm. Việc xử lý nước thải dệt nhuộm thường gặp nhiều khó khăn do thuốc nhuộm có tính chất rất bền, cấu tạo phức tạp dẫn đến chi phí xử lý thường rất cao. Do đó nghiên cứu để xử lý ô nhiễm do thuốc nhuộm trong nước thải bằng các VLHP có giá thành thấp, thân thiện với môi trường như lõi ngô và vỏ ngô là việc làm rất cần thiết.

Methylen xanh là một loại thuốc nhuộm được sử dụng khá phổ biến trong công nghiệp dệt nhuộm, thường được sử dụng trực tiếp để nhuộm màu vải, sợi bông hay dùng để nhuộm giấy; nhuộm các sản phẩm từ tre nứa, mảnh trúc, da và chế mực viết. Methylen xanh có thể gây ra các bệnh về mắt, da, đường hô hấp, đường tiêu hóa và thậm chí gây ung thư. Nồng độ methylen xanh trong nước quá cao sẽ cản trở sự hấp thụ oxy vào nước từ không khí do

đó làm cản trở sự sinh trưởng của các động thực vật, gây ra hiện tượng xáo trộn hoạt động của vi sinh vật và ảnh hưởng đến quá trình tự làm sạch của nước.

Nghiên cứu trình bày khả năng xử lý methylen xanh nhờ quá trình hấp phụ của hai VLHP được chế tạo từ lõi ngô và vỏ ngô trong các điều kiện thí nghiệm khác nhau về thời gian hấp phụ, khoảng pH và nồng độ ô nhiễm methylen xanh. Nghiên cứu nhằm tìm kiếm giải pháp xử lý thuốc nhuộm methylen xanh với chi phí thấp, khả thi và thân thiện với môi trường.

II. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Phương pháp bố trí thí nghiệm

2.1.1 Vật liệu nghiên cứu

- Lõi ngô: Lõi ngô được thu gom và loại bỏ hết các tạp chất, sau đó được rửa sạch bằng nước cất, tiếp theo phơi lõi ngô cho khô tự nhiên; sau đó đem lõi ngô đi nghiền cỡ hạt từ 0,1-0,4 mm và sấy khô bằng tủ sấy ở 105°C trong 30 phút.

- Vỏ ngô: Vỏ ngô được thu gom và loại bỏ

hết tạp chất, rửa sạch bằng nước cất, phơi vò ngô cho khô tự nhiên; cắt hoặc nghiền vò ngô đến kích thước 0,2-0,5 mm, sau đó sấy khô trong tủ sấy ở 105⁰C thời gian 30 phút.

2.1.2. Khả năng hấp phụ methylen xanh của vỏ ngô và lõi ngô theo thời gian

• Lõi ngô: Lấy 5 bình nón dung tích 50 ml chứa 20 ml methylen xanh với nồng độ 300 mg/l có pH=7 và tại nhiệt độ phòng. Cân 1g vật liệu cho vào mỗi bình dung dịch, lắc trong các khoảng thời gian khác nhau là 20 phút, 30 phút, 40 phút, 60 phút, 80 phút. Sau đó lọc bỏ bã rắn bằng giấy lọc, giữ lại dung dịch sau khi lọc. Lấy chính xác 10ml dịch lọc cho vào các bình định mức 50 ml. Định mức tới vạch bằng nước cất và đem đi đo màu, thu được kết quả nồng độ methylen xanh trong dung dịch sau hấp phụ.

• Vỏ ngô: Cách thực hiện tương tự như lõi ngô nhưng dùng methylen xanh nồng độ 200 mg/l.

2.1.3 Khảo sát ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ methylen xanh của lõi ngô và vỏ ngô

• Lõi ngô: Lấy 4 bình nón dung tích 50 ml chứa 20 ml methylen xanh nồng độ 300 mg/l. Dùng NaOH 2M và HCl 1M để tạo môi trường có nồng độ pH lần lượt là: 3,1; 5,0; 8,8; 11,4. Cho vào mỗi bình 1g vật liệu, sau đó khuấy trong 40 phút ở điều kiện nhiệt độ phòng. Lọc bỏ bã rắn bằng giấy lọc, giữ lại dung dịch sau khi lọc. Lấy chính xác 10 ml dịch lọc cho vào các bình định mức 50 ml. Định mức tới vạch bằng nước cất và đem đi đo màu. Thu được kết quả nồng độ methylen xanh trong dung dịch sau khi lọc.

• Vỏ ngô: Cách thực hiện tương tự như lõi ngô nhưng dùng methylen xanh nồng độ 200 mg/l.

2.1.4. Khảo sát ảnh hưởng của nồng độ methylen xanh đến khả năng hấp phụ methylen xanh của lõi ngô và vỏ ngô

• Lõi ngô: Lấy 5 bình nón dung tích 50 ml chứa 20 ml methylen xanh với nồng độ lần lượt là: 200; 250; 300; 350 mg/l; ở cùng điều kiện môi trường pH=7. Cân 1g VLHP vào dung dịch, khuấy các bình trong khoảng thời gian hấp phụ là 40 phút. Lọc bỏ bã rắn bằng giấy lọc, giữ lại dung dịch sau khi lọc. Lấy chính xác 10 ml dịch lọc cho vào các bình định mức 50 ml. Định mức tới vạch bằng nước cất và đem đi đo màu. Thu được kết quả nồng độ methylen xanh trong dung dịch sau khi lọc.

• Vỏ ngô: Cách thực hiện tương tự như lõi ngô.

2.2. Phương pháp so màu

Đường chuẩn methylen xanh được xây dựng từ các nồng độ 2; 4; 6; 8; 10; 12; 14 mg/l và tại bước sóng cực đại $\lambda_{\max} = 664$ nm bằng máy đo quang UV-VIS. Sau đó nồng độ dung dịch methylen xanh sau quá trình hấp phụ được xác định nhờ được chuẩn trên.

2.3. Phương pháp xử lý số liệu

Để so sánh khả năng hấp phụ của lõi ngô và vỏ ngô, nghiên cứu sử dụng hai công thức sau:

Hiệu suất hấp phụ:

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

Dung lượng hấp phụ cân bằng:

$$q = \frac{C_0 - C_{cb}}{m} \times V \left(\frac{mg}{g} \right) \quad (2)$$

Trong đó: H: hiệu suất hấp phụ (%); q: dung lượng hấp phụ cân bằng (mg/g); C₀: nồng độ dung dịch ban đầu (mg/l); C_{cb}: nồng độ dung dịch đạt cân bằng hấp phụ (mg/l); V: thể tích dung dịch chất bị hấp phụ (l); m: khối lượng VLHP (g).

III. KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU VÀ THẢO LUẬN

3.1. Khả năng hấp phụ methylen xanh của lõi ngô và vỏ ngô theo thời gian

Kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của thời gian tới khả năng hấp phụ methylen xanh của lõi ngô và vỏ ngô được trình bày ở bảng 3.1.

Bảng 3.1. Thời gian và khả năng hấp phụ methylen xanh của lõi ngô và vỏ ngô

Thời gian (phút)	Lõi ngô		Vỏ ngô	
	H (%)	q (mg/g)	H (%)	q (mg/g)
20	97,8	5,842	97,6	3,902
30	98,1	5,854	99,0	3,950
40	98,4	5,877	98,8	3,950
60	99,2	5,920	99,3	3,947
80	99,2	5,924	99,5	3,963

Kết quả nghiên cứu cho thấy hiệu suất hấp phụ H (%) của cả hai VLHP đều rất cao và xấp xỉ trên 97%. Sau ngay 20 phút đầu, cả hai loại vật liệu đều hấp phụ được một lượng lớn methylen xanh với hiệu suất lần lượt là 97,8% và 97,6%. Trong khoảng thời gian từ 20-80 phút, hiệu suất hấp phụ khác biệt không thật rõ ràng. Tuy nhiên có thể thấy lượng hấp phụ methylen xanh đạt hiệu quả tối đa của lõi ngô là 60phút (99,2%); còn vỏ ngô là 80 phút (99,5%). Hấp phụ của các vật liệu thường xảy ra hai pha: hấp phụ bề mặt và hấp phụ mao dẫn, methylen xanh chủ yếu được hấp phụ ở dạng pha đầu nên ngay trong khoảng thời gian đầu 20 phút, khả năng hấp phụ đã tăng mạnh. Sau khi bề mặt vật liệu đã no chất bị hấp phụ, hiệu suất tăng rất chậm và thậm chí không tăng hoặc giảm dần do quá trình giải hấp.

Kết quả ở bảng 3.1 cũng cho thấy hiệu suất hấp phụ của hai VLHP không có sự khác biệt lớn nhưng dung lượng hấp phụ cân bằng (q) lại cho thấy sự khác biệt lớn. Với cùng khối lượng VLHP 1g trong 80 phút hấp phụ thì lõi ngô cho giá trị q là 5,924 mg/g lớn hơn gần 50% so với vỏ ngô (3,963). Trong khoảng thời gian từ 20 phút đến 80 phút dung lượng hấp phụ cân bằng của hai vật liệu không có sự biến đổi lớn. Tại mọi thời điểm nghiên cứu, dung lượng hấp phụ cân bằng của lõi ngô luôn lớn hơn vỏ ngô. Như vậy có thể thấy lõi ngô có khả năng hấp phụ methylen xanh với thời gian đạt hấp phụ tối đa

ngắn hơn vỏ ngô. Điều này có thể giải thích là do hàm lượng chất xơ của lõi ngô cao hơn của vỏ ngô (gần 30%) và hàm lượng mỡ của lõi ngô thấp hơn vỏ ngô nên khi tiếp xúc với lõi ngô ta thường thấy bề mặt của lõi ngô thô ráp, sần sùi hơn so với vỏ ngô, do đó diện tích tiếp xúc bề mặt của lõi ngô sẽ lớn hơn vỏ ngô. Đây là một trong những nhân tố dẫn đến khả năng hấp phụ của lõi ngô lớn hơn vỏ ngô.

3.2. Ảnh hưởng của pH tới khả năng hấp phụ methylen xanh của lõi ngô và vỏ ngô

Môi trường pH có ảnh hưởng đến cấu trúc bề mặt của VLHP nên có thể ảnh hưởng đến khả năng hấp phụ methylen xanh của VLHP là lõi ngô và vỏ ngô. Tuy nhiên kết quả tại bảng 3.2 cho thấy pH không ảnh hưởng nhiều đến khả năng xử lý methylen xanh của lõi ngô và vỏ ngô.

Bảng 3.2. Ảnh hưởng của pH tới khả năng hấp phụ methylen xanh của lõi ngô và vỏ ngô

pH	Lõi ngô		Vỏ ngô	
	H (%)	q (mg/g)	H (%)	q (mg/g)
3,1	96,9	5,788	97,9	3,913
5,0	98,9	5,921	98,9	3,925
7,0	98,4	5,877	98,8	3,950
8,8	98,7	5,901	99,2	3,968
11,4	99,1	5,930		

Đối với cả hai VLHP, khi thay đổi pH từ 3.1 đến 11.4 và vỏ ngô từ 3 đến 8.7 hiệu suất hấp phụ vẫn rất cao (trên 97%). Như vậy bước đầu có thể kết luận đây là một thuận lợi cho quá trình xử lý vì VLHP vẫn hoạt động tốt trong khoảng pH rộng. Đây là một ưu điểm và tiềm năng rất lớn để áp dụng vào thực tế vì nguồn nước ô nhiễm thường ở nhiều môi trường pH khác nhau.

3.3. Ảnh hưởng của nồng độ methyl xanh đến khả năng hấp phụ của lõi ngô và vỏ ngô.

Bảng 3.3 cho thấy nồng độ methylen xanh

càng tăng thì khả năng hấp phụ của lõi ngô và vỏ ngô có xu hướng càng giảm.

Bảng 3.3. Ảnh hưởng của nồng độ methylen xanh đến khả năng hấp phụ của lõi ngô và vỏ ngô

C_0 (mg/l)	$H_{\text{lõi ngô}} (\%)$	$H_{\text{vỏ ngô}} (\%)$
200	99,6	99,8
250	99,2	97,8
300	98,4	97,7
350	98,5	97,4

Kết quả ở bảng 3.3 cho thấy, khi nồng độ methylen xanh tăng lên 2,5 lần thì hiệu suất hấp phụ của lõi ngô giảm 3% (từ 99,6 xuống 96,6%), vỏ ngô cũng tương tự khi nồng độ tăng từ 150-350 mg/l (2,3 lần) thì hiệu suất giảm gần 2% (từ 99,2 xuống còn 97,4%). Điều này có thể được giải thích là do sự chiếm vị trí hấp phụ của methylen xanh. Khi các vị trí hấp phụ bị đầy thì sẽ diễn ra quá trình giải hấp, do quá trình hấp phụ là quá trình cân bằng động nên lượng methylen xanh không được tiếp tục hấp phụ mà một phần methylen xanh bị giải hấp, vì vậy hiệu quả giảm dần khi nồng độ tăng.

3.4. Thảo luận

Theo nghiên cứu của Dhuha D.Salman et al., (2012) khi xác định điều kiện tối ưu để hấp phụ methylen xanh của màng tế bào trứng gà thì hiệu suất xử lý đạt gần 67%. Hay Velmurugan. P et al., (2011) đã chỉ ra khả năng hấp phụ methylen xanh của vỏ cam tương đối lớn (gần 97%) tại pH = 10. Như vậy nếu so sánh với kết quả nghiên cứu của tác giả thì khả năng hấp phụ của lõi ngô và vỏ ngô cho hiệu suất rất cao có thể lên tới gần 99%, hơn nữa VLHP lõi ngô và vỏ ngô được chế tạo rất đơn giản và chi phí thấp.

So sánh với một số nghiên cứu trong nước như theo tác giả Nguyễn Trúc Linh et al.,

(2010) thì lớp phủ TiO_2 trên nền phosphate hấp phụ tốt nhất methylen xanh phải mất khoảng 2 giờ nhưng hiệu suất cũng chỉ khoảng 77%. Tuy nhiên lõi ngô và vỏ ngô trong nghiên cứu của tác giả thì với thời gian rất ngắn (khoảng 60 phút) đã đạt được hiệu suất trên 99%. Tương tự như vậy theo nghiên cứu của Nguyễn Thị Hà, Hồ Thị Hòa (2008), cùng 1g VLHP tại nồng độ methylen xanh xử lý từ 50-100mg/l ở điều kiện pH tối ưu thì bụi bông hoạt hóa hấp phụ đạt hiệu suất 98% trong 30 phút. Trong khi lõi ngô xử lý methylen xanh ở nồng độ 300 mg/l (cao gấp 3-6 lần) tại pH=7 trong 30phút thì đạt hiệu suất đã lên tới 98,1%; hay với vỏ ngô ở nồng độ 200 mg/l cũng đạt tới 99%. Như vậy dung lượng hấp phụ methylen xanh của lõi ngô và vỏ ngô lớn hơn so với bụi bông hoạt hóa.

Lõi ngô và vỏ ngô là hai dạng phế phẩm nông nghiệp tương đối phổ biến ở Việt Nam; phân bố nhiều nhất ở Tây Bắc, Tây Nguyên và Đông Nam Bộ nên có thể dễ dàng áp dụng tập trung thu mua với số lượng lớn để xử lý môi trường ô nhiễm do methylen xanh trong nước thải. Các VLHP khác như màng tế bào trứng gà, vỏ cam, bụi bông hoạt tính không phổ biến ở Việt Nam, đặc biệt là hấp phụ bằng lớp phủ TiO_2 rất khó tìm, khó chế tạo và chi phí cao nên tính khả thi để xử lý methylen xanh không cao bằng lõi ngô và vỏ ngô. Như vậy, bước đầu có thể khẳng định lõi ngô và vỏ ngô hấp phụ methylen xanh ưu việt hơn hẳn so với các loại VLHP đã được nghiên cứu trước đó.

IV. KẾT LUẬN

Vỏ ngô và lõi ngô được xử lý một cách đơn giản thành VLHP, hấp phụ được methylen xanh với hiệu suất rất cao - lên tới trên 97%. Hấp phụ được một lượng lớn methylen xanh trong thời gian ngắn và trong khoảng pH rộng là những ưu điểm nổi bật của hai loại vật liệu này. Với lõi ngô sau 60 phút, và vỏ ngô sau 80 phút thu được hiệu suất cao nhất tương ứng là 99,2 và 99,5%. Methylen xanh được hấp phụ trong khoảng pH rất rộng với lõi ngô: từ 3 đến 11, vỏ

ngô: từ 3 đến 8,8. Khi tăng nồng độ methylen xanh đến 350 mg/l, khả năng hấp phụ của cả lõi ngô và vỏ ngô có xu hướng giảm. Trong mọi điều kiện thí nghiệm của nghiên cứu này, lõi ngô luôn có dung lượng hấp phụ cân bằng lớn hơn gần 2 lần so với vỏ ngô.

Lõi ngô và vỏ ngô có tính khả thi cao trong xử lý ô nhiễm nước thải do thuốc nhuộm methylen xanh. Đặc biệt đây là hai dạng phế phẩm nông nghiệp rất dồi dào ở Việt Nam, do đó tiềm năng ứng dụng của hai loại VLHP này là rất lớn.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Dhuha D. Salman, Wisam S. Ulaiwi and N.M. Tariq (2012), *Determination the Optimal Conditions of Methylene Blue Adsorption by the Chicken Egg Shell Membrane*, International Journal of Poultry Science, volume 11, page 391-396
2. Đặng Xuân Việt (2007), *Nghiên cứu phương pháp thích hợp để khử màu thuốc nhuộm hoạt tính trong nước thải dệt nhuộm*, luận án tiến sĩ kỹ thuật, Đại học Bách Khoa Hà Nội
3. Nguyễn Thị Hà, Hồ Thị Hòa (2008), *Nghiên cứu hấp phụ màu/xử lý COD trong nước thải nhuộm bằng cacbon hoạt hóa chế tạo từ bụi bông*, Tạp chí Khoa học Đại học Quốc gia Hà Hà Nội, Khoa học Tự nhiên và Công Nghệ, 24: 18-22
4. Nguyễn Thị Trúc Linh, Nguyễn Hữu Trí, Nguyễn Văn Dũng (2010), *Ảnh hưởng của nhiệt độ ủ đến cấu trúc và hoạt tính quang xúc tác của lớp phủ TiO₂ trên nền phosphate*, Science and Technology Development, 13: 10-16
5. Velmurugan. P, Rathina kumar. V, Dhinakaran. G (2011), *Dye removal from aqueous solution using low cost absorbent*, International journal of environmental sciences, volume 1, page 1492-1503

METHYLENE BLUE ADSORPTION BY COB AND CORN HUSK

Duong Thi Bich Ngoc, Nguyen Thi Mai Luong, Nguyen Thi Thanh

SUMMARY

Research conducted experiments of adsorption capacity of methylene blue by 1gram cob and 1gram corn husk in the different conditions of adsorbing time, pH and concentrations of methylene blue. After 20 minutes the adsorption process of methylene blue by cob and corn husk had up approximately 98%. The process of adsorption reached over 96% in wide range pH from strong acids to strong alkalis: for cob from 3 to 11; for corn husk from 3 to 8.8. The adsorption process tended to decrease lightly, but still achieved about 97%, while concentrations of methylene blue increasing from 200mg/l to 350mg/l. In the experiments cob always showed that its equilibrium adsorption was almost 2 times higher compared with corn husk. The research revealed that cob and corn husk, two of the low cost absorbents in Vietnam, could be high potential for treating polluted wastewater by methylene blue.

Keywords: *Absorbent, adsorption, agricultural waste, cob, corn husk, methylene blue*

Người phản biện: PGS. TS. Bế Minh Châu

Ngày nhận bài: 30/5/2013

Ngày phản biện: 02/6/2013

Ngày quyết định đăng: 07/6/2013