

## XỬ LÝ NƯỚC THẢI DỆT NHUỘM BẰNG CHẤT HẤP PHỤ TỪ TÍNH CÓ NGUỒN GỐC TỰ NHIÊN

Nước thải dệt nhuộm từ lâu đã được đề nghị xử lý bằng các chất hấp phụ, trong đó vật liệu hấp phụ có từ tính là đối tượng nghiên cứu mới hấp dẫn các nhà khoa học trên thế giới. Tuy nhiên, giá thành cao và quá trình sản xuất phức tạp đang là trở ngại lớn đối với loại vật liệu này. Gần đây, các nhà nghiên cứu thuộc Khoa Khoa học cuộc sống, Đại học Nông nghiệp Anhui (Trung Quốc), dẫn đầu bởi Tiến sĩ Huan Ma đã đề nghị sử dụng phương pháp carbon hóa thủy nhiệt để tổng hợp vật liệu hấp phụ có từ tính từ lõi ngô, một loại phế thải trong nông nghiệp. Sản phẩm này hứa hẹn có thể khắc phục những hạn chế của các vật liệu hấp phụ trước đó khi vừa có giá thành rẻ, vừa có khả năng hấp phụ tốt các phẩm nhuộm hữu cơ (cả phẩm nhuộm anion và cation), đồng thời có thể dễ dàng thu hồi sau xử lý bằng nam châm.

### Xử lý nước thải dệt nhuộm bằng các vật liệu hấp phụ

Ngày nay, phẩm nhuộm hữu cơ đã trở thành một trong những nguồn ô nhiễm chính đối với nước thải công nghiệp. Với đặc điểm chứa các vòng hữu cơ hương phượng không thể phân hủy, chúng đang được xem là những tác nhân không chỉ độc hại đối với sức khỏe con người, thậm chí gây ung thư mà còn gây ra những ảnh hưởng tiêu cực đến môi trường sinh thái (hình 1). Vì vậy xử lý nước thải dệt nhuộm luôn là nhu cầu cấp thiết, được quan tâm trên toàn thế giới. Một trong những kỹ thuật loại bỏ phẩm nhuộm trong nước thải hiệu quả nhất là sử dụng chất hấp phụ, nhờ vào tính đơn giản trong vận hành của kỹ thuật này, tính hiệu quả cao và dễ dàng thích ứng với các đối tượng xử lý khác nhau [1, 2].



Hình 1: ô nhiễm nước thải dệt nhuộm -  
vấn nạn môi trường của nền công nghiệp hiện đại

Mặc dù một số lượng lớn chất hấp phụ đã được phát triển [3, 4], nhưng các chất hấp phụ này đều có nhược điểm chung: chúng tồn tại dưới dạng bột, vì vậy cần phải trải qua một hoặc nhiều quá trình ly tách phức tạp như lọc, ly tâm để thu hồi sau giai đoạn xử lý. Gần đây, “từ hóa chất hấp phụ” đang là hướng nghiên cứu mới cho phép khắc phục dễ dàng các vấn đề ly tách của chất hấp phụ truyền thống. Những chất hấp phụ có từ tính có thể dễ dàng được tách ra khỏi dung dịch xử lý bằng cách áp một từ trường ngoài thích hợp vào, chẳng hạn như nam châm [5, 6]. Tuy nhiên, giá thành cao lại là một trở ngại lớn cho việc ứng dụng các vật liệu hấp phụ này vào thực tế. Rõ ràng, việc tìm ra một chất hấp phụ từ tính mới có hiệu quả trong hấp phụ phẩm nhuộm, đồng thời kinh tế và thuận tiện hơn chắc chắn sẽ tạo ra bước đột phá lớn đối với các nghiên cứu trong lĩnh vực xử lý nước.

### Chất hấp phụ từ tính có nguồn gốc tự nhiên

Trong bối cảnh đó, nhiều nhà khoa học đã hướng chú ý của họ đến chất thải nông nghiệp, vốn là một tiền chất hấp dẫn cho việc tổng hợp các vật liệu carbon nhờ vào tính phong phú, giá thành thấp, đồng thời sở hữu các cấu trúc cũng như tính chất đặc biệt [7]. Theo đó, rất nhiều vật liệu carbon trích xuất từ các nguồn sinh khối tái tạo đã được nghiên cứu và công bố, một trong số đó hoàn toàn có thể áp dụng vào lĩnh vực xử lý nước [8, 9]. Tuy nhiên, cho đến hiện tại, gần như chưa có nghiên cứu nào về việc chế tạo vật liệu hấp phụ từ tính xuất phát từ chất thải nông nghiệp tự nhiên. Bên cạnh đó là sự thiếu vắng những nghiên cứu về các chất hấp phụ từ tính đa năng xử

lý đồng thời chất ô nhiễm cation và anion [10]. Hơn nữa, hầu hết các chất hấp phụ từ tính đều được tổng hợp trong những điều kiện khắc nghiệt, như nhiệt độ cao, sử dụng những chất độc hại, khiến cho quá trình tổng hợp vừa có giá thành cao, vừa không thân thiện môi trường.

Gần đây, phương pháp carbon hóa thủy nhiệt đang thu hút sự chú ý như một phương pháp tổng hợp chuyển hóa mới có khả năng thực hiện các phản ứng điều chế vật liệu carbon ở điều kiện ôn hòa hơn (khoảng 523 K). Không giống như phương pháp nhiệt phân, carbon hóa thủy nhiệt cho phép thực hiện phản ứng với các nguồn sinh khối ướt, vì vậy tránh được chi phí phụ thêm của công đoạn sấy nguyên liệu [11]. Nhiều nghiên cứu đã tiến hành quá trình thủy nhiệt với các nguồn nguyên liệu khác nhau như glucose, tinh bột và cellulose, tuy nhiên vẫn chưa có tác giả nào tiến hành thủy nhiệt với sinh khối lignocellulose, vốn là thành phần cấu trúc chính của thực vật thân gỗ và các thực vật khác như cỏ, lúa, ngô, có rất nhiều trong tự nhiên. Nguyên nhân chính là do tính phức tạp trong cấu trúc của lignocellulose, cũng như hầu hết sinh khối lignocellulose không thể bị carbon hóa dưới điều kiện nhiệt độ tương đối thấp (khoảng 453 K). Kết quả của một vài nghiên cứu chỉ ra rằng phải ở hơn 523 K, quá trình carbon hóa thủy nhiệt của lignocellulose trong môi trường nước mới diễn ra [12]. Thực tế, môi trường muối tỏ ra ưu thế hơn nước trong phản ứng thủy nhiệt carbon hóa, nhờ chứa các ion ái nước có thể giúp hạ áp suất riêng phần của nước [13], vì vậy phản ứng thủy nhiệt có thể diễn ra dễ dàng hơn.

Xuất phát từ những ghi nhận trên, nhóm nghiên cứu thuộc Khoa Khoa học cuộc sống, Đại học Nông nghiệp Anhui (Trung Quốc), dẫn đầu bởi Tiến sĩ Huan Ma [14] đã đề nghị phát triển một phương pháp đơn giản và rẻ tiền để tổng hợp chất hấp phụ từ tính chứa carbon từ lõi ngô, một sản phẩm sinh khối thải chứa nhiều lignocellulose (hình 2) dưới điều kiện thủy nhiệt nhiệt độ thấp. Phương pháp này dựa trên quá trình carbon hóa thủy nhiệt lõi ngô trong môi trường muối để sản xuất vật liệu carbon. Sản phẩm sau đó được trải qua giai đoạn từ hóa thủy nhiệt bằng cách sử dụng muối sắt (III) để thu được chất hấp phụ có từ tính.



Hình 2: lõi ngô có thể được dùng để tổng hợp vật liệu hấp phụ chất ô nhiễm hiệu quả

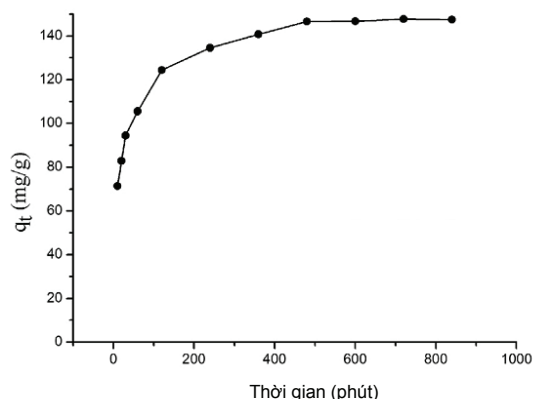
### Tổng hợp chất hấp phụ từ tính bằng quy trình thủy nhiệt

Cụ thể, quá trình tổng hợp vật liệu có thể chia ra làm 2 giai đoạn. Ban đầu, tiền chất carbon được tổng hợp thông qua quá trình carbon hóa thủy nhiệt lõi ngô trong môi trường muối. Theo đó, 6 g bột lõi ngô được hòa với 9 gam  $\text{ZnCl}_2$  trong 30 ml nước cất, rồi cho vào bình autoclave Teflon, gia nhiệt ở 453 K trong 6 giờ. Hệ sau đó được làm nguội đến nhiệt độ phòng, sản phẩm rắn được lọc trong chân không, rửa với nước cất để loại bỏ  $\text{ZnCl}_2$  dư và sấy khô.

Trong giai đoạn 2, vật liệu hấp phụ từ tính được tổng hợp thông qua quy trình từ hóa thủy nhiệt. 4 g sản phẩm carbon hóa trong giai đoạn 1 được trộn với 2 g  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  rồi hòa trong 50 ml nước cất, khuấy liên tục trong 30 phút để thu được một hệ dung dịch đồng nhất. Tiếp theo, 20 ml dung dịch NaOH 2,5 M được nhỏ chậm vào trong dung dịch. Hỗn hợp này sau đó được chuyển vào trong autoclave Teflon và gia nhiệt ở 453 K trong 6 giờ. Khi hệ được làm nguội đến nhiệt độ phòng, nhóm tác giả sử dụng nam châm để tuyển từ những hạt vật liệu có từ tính vừa được hình thành, rửa với nước cất và sấy khô để thu được sản phẩm cuối cùng.

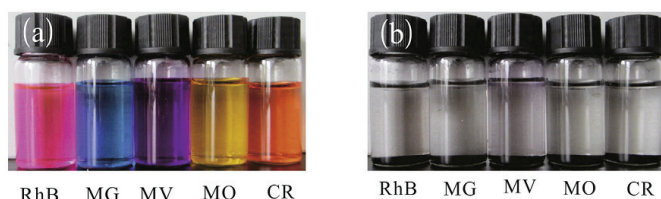
### Khả năng xử lý phẩm nhuộm của vật liệu hấp phụ từ tính từ lõi ngô

Sản phẩm nêu trên sau đó được nhóm tác giả khảo sát khả năng hấp phụ đối với các loại phẩm nhuộm khác nhau. Đối với methylene xanh (MB), quá trình hấp phụ được thực hiện trong một bình thủy tinh chứa vật liệu hấp phụ (1 g/l) cùng MB với nồng độ thay đổi từ 51,12 đến 510,36 g/ml. Hệ dung dịch được khuấy đều và cứ sau mỗi khoảng thời gian bằng nhau, 10 ml dung dịch được rút ra để kiểm tra nồng độ MB còn lại trong dung dịch bằng phương pháp trắc quang ở bước sóng 662 nm. Hình 3 trình bày giản đồ đẳng nhiệt hấp phụ của vật liệu từ tính điều chế từ lõi ngô đối với MB. Khi nồng độ MB thấp, dung lượng hấp phụ của vật liệu tăng nhanh theo hàm lượng MB. Nhưng khi nồng độ đầu MB vượt quá 150 mg/l, dung lượng hấp phụ bắt đầu tăng chậm và tiến tới giá trị bão hòa. Theo đó dung lượng hấp phụ cực đại của vật liệu hấp phụ từ tính từ lõi ngô có thể đạt tới 163,93 mg MB/g vật liệu. Khi so sánh với dung lượng hấp phụ cực đại của các vật liệu carbon có từ tính khác như ống nano carbon từ tính (61,92 mg/g [15]), hydrotalcite từ tính (110,05 mg/g [16]) và graphene từ tính (43,82 mg/g [17]), vật liệu trong nghiên cứu của Huan Ma thể hiện khả năng hấp phụ vượt trội. Điều này có thể đến từ cấu trúc rỗng xốp, diện tích bề mặt riêng lớn cùng số lượng lớn tâm hoạt tính, và nhất là đến từ  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , pha tinh thể có thể làm gia tăng khả năng hấp phụ MB của vật liệu [18].



Hình 3: đường đẳng nhiệt hấp phụ MB của vật liệu hấp phụ từ tính điều chế từ lõi ngô

Trong giai đoạn tiếp theo, lần lượt methyl tím (MV), malachite xanh (MG), rhodamine B (RhB), methyl cam (MO) và congo đỏ (CR) được nhóm tác giả chọn làm các đối tượng phẩm nhuộm cần xử lý trong nước để kiểm tra khả năng thích ứng của vật liệu hấp phụ đối với các phẩm nhuộm anion và cation khác nhau. Kết quả trong hình 4 cho thấy, chỉ sau khoảng 20 phút, tất cả các phẩm nhuộm đều bị hấp phụ hoàn toàn, dung dịch trở nên trong suốt không màu. Đặc biệt, vật liệu hấp phụ này dễ dàng được tách ra khỏi môi trường xử lý chỉ bằng một từ trường ngoài đơn giản như nam châm, nhờ vào thành phần từ tính  $Fe_3O_4$  có trong vật liệu.



Hình 4: hình ảnh các dung dịch phẩm nhuộm anion và cation khác nhau trước (a) và sau khi (b) được xử lý bởi chất hấp phụ từ lõi ngô trong 20 phút

Những kết quả này cho thấy nhóm nghiên cứu của Huan Ma đã thành công trong việc tạo ra một vật liệu hấp phụ từ tính mới dựa trên các nguyên liệu nông nghiệp rẻ tiền nhưng có khả năng hấp phụ tốt nhiều phẩm nhuộm khác nhau (cả cation và anion), đồng thời dễ dàng thu hồi sau xử lý bằng nam châm. Nghiên cứu này vì vậy đã ngay lập tức gây được sự chú ý của cộng đồng khoa học trên thế giới, hứa hẹn sẽ tiếp tục được phát triển nhiều trong tương lai gần.

LTK (tổng hợp)

## Tài liệu tham khảo

- [1] Y.X Huang, A.A Keller (2013), "Magnetic nanoparticle adsorbents for emerging organic contaminants", *ACS Sustainable Chem, Eng*, **1**, 731-736.
- [2] D Mohan, A Sarswat, Y.S Ok, C.U Pittman (2014), "Organic and

inorganic contaminants removal from water with biochar, a renewable, low cost and sustainable adsorbent - a critical review", *Bioresour Technol*, **160**, 191-202.

[3] W.C Chang, J.R Deka, H.Y Wu, F.K Shieh, S.Y Huang, H.M Kao (2013), "Synthesis and characterization of large pore cubic mesoporous silicas functionalized with high contents of carboxylic acid groups and their use as adsorbents", *Appl Catal*, **B 142**, 817-827.

[4] G.D Yang, L Tang, X.X Lei, G.M Zeng, Y Cai, X Wei, Y.Y Zhou, S.S Lia, Y Fang, Y Zhang (2014), "Cd(II) removal form queous solution by adsorption on  $\alpha$ -ketoglutaric acid-modified magnetic chitosan", *Appl Surf. Sci*, **292**, 710-716.

[5] P Devi, A.K Saroha (2014), "Synthesis of the magnetic biochar composites for use as an adsorbent for the removal of pentachlorophenol from the effluent", *Bioresour Technol*, **169**, 525-531.

[6] W.S Lu, Y.H Shen, A.J Xie, W.Q Zhang (2013), "Preparation and protein immobilization of magnetic dialdehyde starch nanoparticles", *J Phys Chem*, **B 117**, 3720-3725.

[7] R.L Liu, Y Liu, X.Y Zhou, Z.Q Zhang, J Zhang, F.Q Dang (2014), "Biomass-derived highly porous functional carbon fabricated by using a free-standing template for efficient removal of methylene blue", *Bioresour Technol*, **154**, 138-147.

[8] K.Y Foo, L.K Lee, B.H Hameed (2013), "Preparation of activated carbon from sugarcane bagasse by microwave assisted activation for the remediation of semi-aerobic landfill leachate", *Bioresour Technol*, **134**, 166-172.

[9] H Mittal, S.B Mishra (2014), "Gum ghatti and  $Fe_3O_4$  magnetic nanoparticles based nanocomposites for the effective adsorption of rhodamine B", *Carbohydr Polym*, **101**, 1255-1264.

[10] Y.F Lin, H.W Chen, P.S Chien, C.S Chiou, C.C Liu (2011), "Application of bifunctional magnetic adsorbent to adsorb metal cations and anionic dyes in aqueous solution", *J Hazard Mater*, **185**, 1124-1130.

[11] J.D Mao, K.M Holtman, D Franqui-Villanueva (2010), "Chemical structures of corn stover and its residue after dilute acid prehydrolysis and enzymatic hydrolysis: insight into factors limiting enzymatic hydrolysis", *J Agric Food Chem*, **58**, 11680-11687.

[12] C Falco, N Baccile, M.M Titirici (2011), "Morphological and structural differences between glucose, cellulose and lignocellulosic biomass derived hydrothermal carbons", *Green Chem*, **13**, 3273-3281.

[13] N Fechner, S.A Wohlgemuth, P Jäker, M Antonietti (2013), "Salt and sugar: direct synthesis of high surface area carbon materials at low temperatures via hydrothermal carbonization of glucose under hypersaline conditions", *J Math Chem*, **A 1**, 9418-9421

[14] H Ma, J.B Li, W.W Liu, M Miao, B.J Cheng, S.W Zhu (2015), "Novel synthesis of a versatile magnetic adsorbent derived from corncob for dye removal", *Bioresour Technol*, **190**, 13-20.

[15] L Yan, P.R Chang, P.W Zheng, X.F Ma (2012), "Characterization of magnetic guar gum-grafted carbon nanotubes and the adsorption of the dyes", *Carbohydr Polym*, **87**, 1919-1924.

[16] L.D.L Miranda, C.R Bellato, M.P.F Fontes, M.F de Almeida, J.L Milagres, L.A Minim (2014), "Preparation and evaluation of hydrotalcite-iron oxide magnetic organocomposite intercalated with surfactants for cationic methylene blue dye removal", *Chem Eng J*, **254**, 88-97.

[17] L.H Ai, C.Y Zhang, Z.L Chen (2011), "Removal of methylene blue from aqueous solution by a solvothermal-synthesized graphene/magnetite composite", *J Hazard Mater*, **192**, 1515-1524.

[18] S Nethaji, A Sivasamy, A.B Mandal (2013), "Preparation and characterization of corn cob activated carbon coated with nano-sized magnetite particles for the removal of Cr(VI)", *Bioresour Technol*, **134**, 94-100.