

ĐÁNH GIÁ KHẢ NĂNG LOẠI BỎ XANH METHYLENE TRONG DUNG DỊCH NƯỚC BẰNG HẠT NANO NICKEL OXIDE

TRẦN ĐỨC SỸ¹, NGUYỄN MẬU THÀNH¹
DƯƠNG VIẾT QUẢNG²; NGUYỄN THANH BÌNH³

¹Trường Đại học Quảng Bình

²Trung tâm Kiểm soát bệnh tật tỉnh Quảng Trị

³Viện Nghiên cứu Hạt nhân Đà Lạt

1. Đặt vấn đề

Sự phát triển mạnh mẽ của các ngành công nghiệp sử dụng thuốc nhuộm tổng hợp như dệt nhuộm, in ấn, giấy, mỹ phẩm và dược phẩm đã làm gia tăng đáng kể lượng nước thải chứa các hợp chất màu hữu cơ độc hại vào môi trường nước [1]. Trong số đó, xanh methylene (Methylene Blue - MB) là một thuốc nhuộm cation thuộc nhóm phenothiazin, được sử dụng phổ biến nhờ độ bền màu cao và giá thành thấp. Tuy nhiên, MB có khả năng tồn tại lâu trong môi trường nước, gây cản trở quá trình quang hợp của thủy sinh vật, đồng thời ảnh hưởng tiêu cực đến sức khỏe con người như kích ứng da, tổn thương mắt, rối loạn hô hấp và độc tính sinh học khi tích lũy lâu dài [2]. Việc phát triển các vật liệu và phương pháp có khả năng xử lý hiệu quả xanh methylene trong nước thải đang thu hút sự quan tâm đáng kể trong lĩnh vực công nghệ môi trường [3]. Hiện nay, có nhiều phương pháp xử lý thuốc nhuộm đã được nghiên cứu như keo tụ, oxy hóa nâng cao, màng lọc, phân hủy sinh học và hấp phụ. Trong đó, phương pháp hấp phụ được đánh giá là có nhiều ưu điểm nổi bật như hiệu suất xử lý cao, thao tác đơn giản, chi phí vận hành thấp và hạn chế tạo ra sản phẩm phụ độc hại [4]. Tuy nhiên, hiệu quả hấp phụ phụ thuộc lớn vào bản chất và đặc tính bề mặt của vật liệu hấp phụ. Do đó, việc phát triển các vật liệu nano có diện tích bề mặt lớn, hoạt tính cao và khả năng tái sử dụng tốt đang thu hút sự quan tâm của nhiều nhà khoa học [3]. Trong số các vật liệu nano oxide kim loại, thì nano nickel oxide được xem là vật liệu tiềm năng nhờ có cấu trúc bán dẫn ổn định, diện tích bề mặt riêng lớn, độ bền hóa học cao, độc tính thấp, tốc độ phân tán cao và khả

năng tương tác mạnh với các hợp chất hữu cơ mang điện tích [5]. Ngoài ra, nano nickel oxide còn thể hiện hoạt tính xúc tác và quang xúc tác tốt trong quá trình phân hủy các chất màu hữu cơ. Một số nghiên cứu cho thấy, kích thước nano của nickel oxide giúp gia tăng số lượng tâm hoạt động trên bề mặt, từ đó cải thiện đáng kể khả năng hấp phụ MB so với vật liệu kích thước micromet truyền thống [6], [7]. Vì vậy, việc nghiên cứu ảnh hưởng của các hạt nano nickel oxide đến khả năng hấp phụ xanh methylene không chỉ có ý nghĩa khoa học trong lĩnh vực vật liệu nano và hóa môi trường mà còn mở ra tiềm năng ứng dụng thực tiễn trong xử lý nước thải.

2. Thực nghiệm

2.1. Hóa chất và thiết bị

Các hóa chất sử dụng trong nghiên cứu là các hóa chất tinh khiết được mua từ hãng Merck, Đức là nickel(II) chloride hexahydrate ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$); Còn sodium hydroxit (NaOH), ethanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), xanh methylene ($\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{SCl}$) được mua từ hãng Guangzhou, Trung Quốc. Nước cất hai lần (cất trên thiết bị cất nước Fistream Cyclon, England) được sử dụng để pha chế hóa chất và tráng, rửa các dụng cụ thủy tinh. Cốc thủy tinh chịu nhiệt 100ml, 250ml, 500ml, micropipet các loại, cân phân tích, máy khuấy từ gia nhiệt, cối chày mã não, lò nung, tủ sấy, bình thủy nhiệt (bộ Autoclave). Độ hấp thụ cực đại của xanh methylene trong dung dịch lọc được xác định bằng máy quang phổ hấp thụ phân tử UV-vis (UV-1800, Nhật Bản).

2.2. Tổng hợp nano nickel oxide

Theo nghiên cứu mà nhóm đã được công bố [8], nano nickel oxide được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt như sau: Cho 9,508g

$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ vào một cốc thủy tinh 250ml, thêm 180ml nước cất, dùng máy khuấy từ khuấy đều thu được dung dịch A. Hòa tan 3,199g NaOH vào 20ml nước cất, sau đó nhỏ từng giọt dung dịch NaOH vào cốc thủy tinh chứa dung dịch A tiếp tục khuấy đều bằng máy khuấy từ, giữ dung dịch ở nhiệt độ phòng trong thời gian 15 phút, xuất hiện kết tủa màu xanh nhạt (B). Cho hỗn hợp B vào bình teflon 250ml đậy nắp rồi đưa vào bộ Autoclave, vặn chặt. Thủy phân hỗn hợp trên bằng cách cho bộ Autoclave có chứa dung dịch B vào tủ sấy. Tiến hành gia nhiệt ở các nhiệt độ 170°C với thời gian 10 giờ [9], sau đó để nguội bình thủy nhiệt đến nhiệt độ phòng, thu được dung dịch chứa kết tủa và các chất hòa tan. Gạn lấy kết tủa rồi rửa bằng ethanol và nước cất nhiều lần đến khi pH 7. Cuối cùng sản phẩm được sấy khô ở 60°C trong vòng 12 giờ, nghiền mịn ta được các hạt nano nickel oxide có màu trắng xanh.

2.3. Thí nghiệm phân hủy xanh methylene bằng nano nickel oxide

Khả năng loại bỏ xanh methylene (MB) của vật liệu nano nickel oxide được đánh giá thông qua sự thay đổi phổ hấp thụ UV-Vis của dung dịch MB trước và sau khi bổ sung vật liệu nano. Thí nghiệm được mô tả qua Hình 1 và tiến hành với hai hệ khảo sát như sau: (1) dung dịch MB không bổ sung nano nickel oxide (mẫu đối chứng) và (2) dung dịch MB có bổ sung nano nickel oxide. Cụ thể, mỗi mẫu được chuẩn bị với 1.000ml dung dịch MB nồng độ 5 mg/L và điều chỉnh đến pH 7,0 bằng dung dịch HCl 0,1 M và NaOH 0,1 M [10]. Đối với mẫu thí nghiệm, cần 30mg nano nickel oxide rồi bổ sung vào dung dịch MB, trong khi mẫu đối chứng không bổ sung vật liệu nano. Các thí nghiệm được thực hiện ở nhiệt độ phòng, khuấy trên máy khuấy từ trong cùng điều kiện và thời gian là 3 giờ nhằm đảm bảo tính đồng nhất giữa các mẫu khảo sát. Sau quá trình xử lý, dung dịch được thu hồi bằng cách lọc qua màng lọc $0,2\mu\text{m}$ để loại bỏ các hạt vật liệu phân tán. Giá trị hấp thụ của các mẫu được xác định bằng máy quang phổ UV-Vis trong vùng bước sóng 560 - 800nm nhằm theo dõi sự thay đổi cường độ hấp thụ đặc trưng của MB. Để đảm bảo độ tin cậy và độ lặp lại của kết



Hình 1. Thí nghiệm phân hủy xanh methylene

quả, mỗi thí nghiệm được thực hiện ba lần và giá trị trung bình được sử dụng để xử lý số liệu.

3. Kết quả và thảo luận

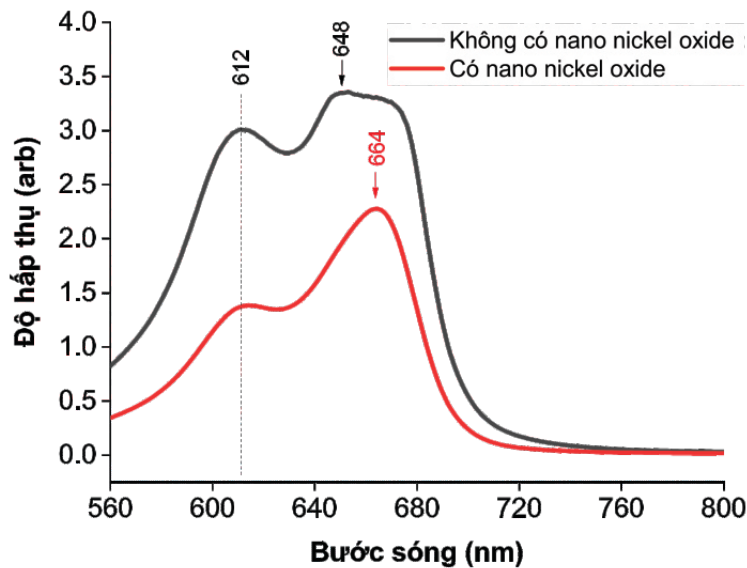
3.1. Các yếu tố ảnh hưởng tới hình thái, cấu trúc của vật liệu

Kết quả nghiên cứu hình thái, cấu trúc, độ tinh khiết cũng như tính ổn định của các tấm nano nickel oxide đã được trình bày chi tiết trong bài báo “*Tổng hợp nano nickel oxide và khảo sát khả năng kháng khuẩn staphylococcus aureus của chúng*” mà nhóm nghiên cứu đã công bố trên Tạp chí Hóa học và Ứng dụng, số 3 (78)/9 năm 2025, tr. 21-25 [8].

3.2. Khả năng phân hủy xanh methylene bằng nano nickel oxide

Thí nghiệm phân hủy dung dịch xanh methylene (MB) được thực hiện ở mục 2.3 và sau khi kết thúc quá trình thí nghiệm, các mẫu dung dịch MB được gửi phân tích phổ hấp thụ UV-Vis tại phòng thí nghiệm thuộc Trung tâm Kiểm soát bệnh tật tỉnh Quảng Trị. Phép đo được thực hiện nhằm theo dõi sự thay đổi cường độ hấp thụ đặc trưng của MB, qua đó đánh giá hiệu quả loại bỏ màu trong các điều kiện khảo sát khác nhau. Kết quả thu được thể hiện qua Hình 2.

Hình 2 thể hiện phổ hấp thụ UV-Vis của dung dịch xanh methylene (MB) trong hai trường



Hình 2. Phổ hấp thụ UV-Vis của xanh methylene
(Điều kiện thí nghiệm: $C_0 = 5 \text{ mg/L}$, $V = .1000\text{ml}$, $m = 0,03 \text{ g}$, $\text{pH} = 7$)

hợp: không có nano nickel oxide và có bổ sung nano nickel oxide. Kết quả cho thấy cả hai mẫu đều xuất hiện đỉnh hấp thụ đặc trưng của MB trong vùng bước sóng khoảng 645 - 670nm, phù hợp với bản chất của thuốc nhuộm cation này trong môi trường nước [11]. Đối với mẫu không chứa nano nickel oxide, đỉnh hấp thụ cực đại xuất hiện tại khoảng 648nm với cường độ hấp thụ cao (khoảng 3,3 arb), trong khi mẫu có nano nickel oxide xuất hiện đỉnh tại khoảng 664nm nhưng cường độ hấp thụ giảm đáng kể xuống còn khoảng 2,2 arb. Sự suy giảm rõ rệt cường độ hấp thụ cho thấy nồng độ MB trong dung dịch đã giảm sau khi tiếp xúc với vật liệu nano nickel oxide, chứng tỏ đã xảy ra quá trình hấp phụ MB trên bề mặt vật liệu. Bởi theo định luật Beer-Lambert thì cường độ hấp thụ UV-Vis tỉ lệ thuận với nồng độ chất hấp thụ trong dung dịch. Do đó, sự giảm giá trị hấp thụ cực đại của MB sau khi bổ sung nano nickel oxide phản ánh khả năng loại bỏ thuốc nhuộm khỏi pha lỏng của vật liệu [12]. Bên cạnh sự suy giảm cường độ hấp thụ, phổ UV-Vis còn cho thấy sự dịch chuyển nhẹ vị trí đỉnh hấp thụ từ 648nm sang 664nm khi có mặt nano nickel oxide. Hiện tượng này có thể liên quan đến sự tương tác giữa phân tử MB với bề mặt nano

nickel oxide thông qua lực hút tĩnh điện, liên kết hydro hoặc tương tác bề mặt giữa các nhóm chức của thuốc nhuộm với các tâm hoạt động trên vật liệu nano [13]. Sự tương tác này làm thay đổi môi trường điện tử xung quanh phân tử MB, gây ra hiện tượng dịch chuyển bước sóng, tương ứng với chuyển dời điện tử $\pi \rightarrow \pi^*$ trong hệ liên hợp của phân tử thuốc nhuộm, dẫn đến sự thay đổi nhỏ về bước sóng hấp thụ cực đại [14]. Do đó, hiệu quả hấp phụ của nano nickel oxide có thể được giải thích bởi đặc tính kích thước nano của vật liệu. Khi kích thước hạt giảm xuống vùng nano, diện tích bề mặt riêng tăng mạnh, kéo theo sự gia tăng số lượng tâm hoạt động trên bề mặt vật liệu. Hơn nữa, kết quả đặc trưng vật liệu cho thấy trong hệ tổng hợp không chỉ tồn tại pha nano NiO mà còn có sự hiện diện của nano Ni_2O_3 [8]. Sự tồn tại đồng thời của hai oxide nickel này có thể tạo ra nhiều tâm hoạt động bề mặt và các trạng thái hóa trị khác nhau của $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$, góp phần tăng cường tương tác với phân tử MB. Điều này tạo điều kiện thuận lợi cho các phân tử MB tiếp cận và gắn lên bề mặt hấp phụ, từ đó nâng cao khả năng loại bỏ thuốc nhuộm khỏi dung dịch. Ngoài ra, cấu trúc nano còn giúp rút ngắn khoảng cách khuếch tán của phân tử thuốc nhuộm đến các tâm

hấp phụ, góp phần cải thiện động học hấp phụ của hệ vật liệu [15].

Bên cạnh đó, ngoài đỉnh hấp phụ cực đại của MB trong vùng 648 - 664nm, thì phổ UV-Vis còn xuất hiện vai phỗ (shoulder peak) tại bước sóng khoảng 610 - 615nm, nó đặc trưng cho trạng thái dimer của phân tử MB trong dung dịch nước [11]. Sau khi bổ sung vật liệu nano nickel oxide, cường độ hấp thụ tại vùng này đều giảm đáng kể, tuy nhiên vị trí các đỉnh hấp thụ hầu như không thay đổi (612nm) và không xuất hiện thêm tín hiệu hấp thụ mới. Điều này cho thấy cấu trúc điện tử đặc trưng của MB vẫn được duy trì và không xảy ra sự biến đổi hóa học đáng kể của thuốc nhuộm trong quá trình thí nghiệm [16]. Hay nói cách khác, nano nickel oxide chủ yếu đóng vai trò là vật liệu hấp phụ giúp làm giảm nồng độ MB trong dung dịch thông qua sự gắn kết các phân tử thuốc nhuộm lên bề mặt vật liệu NiO/Ni₂O₃, thay vì phá hủy hay biến đổi cấu trúc phân tử của MB. Điều này phù hợp với cơ chế loại bỏ thuốc nhuộm bằng vật liệu oxide kim loại trong điều kiện không có chiếu xạ quang xúc tác. Vật liệu nano nickel oxide cho thấy, có tiềm năng

ứng dụng trong xử lý nước thải chứa thuốc nhuộm hữu cơ nhờ khả năng loại bỏ MB khá hiệu quả, quy trình thực hiện đơn giản và tương tác tốt với phân tử thuốc nhuộm trong môi trường nước.

4. Kết luận

Công trình nghiên cứu đã đánh giá khả năng loại bỏ xanh methylene (MB) trong dung dịch nước bằng vật liệu nano nickel oxide tổng hợp theo phương pháp thủy nhiệt. Kết quả phổ UV-Vis cho thấy, sau khi bổ sung nano nickel oxide thì cường độ hấp thụ đặc trưng của MB giảm đáng kể, chứng tỏ nồng độ thuốc nhuộm trong dung dịch suy giảm rõ rệt. Đồng thời, đỉnh hấp thụ cực đại của MB dịch chuyển từ khoảng 648nm lên 664nm, cho thấy có sự tương tác giữa phân tử MB với bề mặt vật liệu nano NiO/Ni₂O₃. Trong khi đó, vai phỗ khoảng 612nm hầu như không thay đổi ở cả hai mẫu nên trạng thái dimer và cấu trúc điện tử đặc trưng của MB vẫn được duy trì. Quá trình loại bỏ MB chủ yếu xảy ra thông qua cơ chế hấp phụ trên bề mặt vật liệu nano nickel oxide. Do đó, vật liệu này có tiềm năng ứng dụng trong xử lý nước thải chứa thuốc nhuộm hữu cơ, đặc biệt là xanh methylene ■

Tài liệu tham khảo:

1. Yaseen D and M Scholz, (2019), "Textile dye wastewater characteristics and constituents of synthetic effluents: a critical review". International journal of environmental science technology, vol. 16, no. 2, pp. 1193-1226.
2. Jack Clifton I and J B Leikin, (2003), "Methylene blue". American journal of therapeutics, vol. 10, no. 4, pp. 289-291.
3. Doan L, (2023), "Modifying superparamagnetic iron oxide nanoparticles as methylene blue adsorbents: a review". ChemEngineering, vol. 7, no. 5, pp. 77.
4. Rashid R, I Shafiq, P Akhter, M J Iqbal and M Hussain, (2021), "A state-of-the-art review on wastewater treatment techniques: the effectiveness of adsorption method". Environmental Science Pollution Research, vol. 28, no. 8, pp. 9050-9066.
5. Patil S B, T Ravishankar, K Lingaraju, G Raghu and G Nagaraju, (2018), "Multiple applications of combustion derived nickel oxide nanoparticles". Journal of Materials Science: Materials in Electronics, vol. 29, no. pp. 277-287.
6. Xiao X, F Zhang, Z Feng, S Deng and Y Wang, (2015), "Adsorptive removal and kinetics of methylene blue from aqueous solution using NiO/MCM-41 composite". Physica E: Low-dimensional Systems Nanostructures, vol. 65, no. pp. 4-12.
7. Dolas H, (2025), "Effective removal of methylene blue from wastewater using NiO and triethanolamine-modified electrospun polyacrylonitrile nanofiber". Processes, vol. 13, no. 7, pp. 2032.
8. D S Tran, N D Nguyen, M T Nguyen (2025), "Tổng hợp nano nickel oxide và khảo sát khả năng kháng khuẩn staphylococcus aureus của chúng". Tạp chí Hoá học và Ứng dụng, số 3 (78)/9 năm 2025, pp. 21-25.

9. Nguyen G N, T B Nguyen, T K L Tran and M T Nguyen, (2025), “Tổng hợp nano zinc oxide bằng phương pháp thủy nhiệt và ảnh hưởng của nó đến khả năng nảy mầm hạt giống cây dẻ (*Castanea mollissima*)”. Hue University Journal of Science: Natural Science, vol. 134, no. 1A, pp. 31-41.
10. Jb M and R P, (2019), “Equilibrium and kinetic studies on methylene blue adsorption by simple polyol assisted wet hydroxyl route of NiFe₂O₄ nanoparticles”. Journal of Environmental Health Science Engineering, vol. 17, no. pp. 539-547.
11. Khan I, K Saeed, I Zekker, B Zhang, A H Hendi, A Ahmad, S Ahmad, N Zada, H Ahmad and L A Shah, (2022), “Review on methylene blue: its properties, uses, toxicity and photodegradation”. Water, vol. 14, no. 2, pp. 242.
12. Bawazeer S, (2025), “Catalytic Degradation of Methylene Blue Using Cellulose Acetate Composite Membrane Fabricated with Nickel Nanoparticles”. Catalysts, vol. 15, no. 7, pp. 642.
13. Geetha R, (2026), “Hybrid Synthesis Strategies of NiO Nanostructures for Photocatalytic Dye Removal from Contaminated Water Sources: A Critical Review”. Hybrid Advances, vol. 12, no. pp. 100601.
14. Ostaszewski P, O Długosz and M Banach, (2022), “Analysis of measuring methods of the concentration of methylene blue in the sorption process in fixed-bed column”. International Journal of Environmental Science Technology, vol. 19, no. 1, pp. 1-8.
15. Ramesh M, M P C Rao, S Anandan and H Nagaraja, (2018), “Adsorption and photocatalytic properties of NiO nanoparticles synthesized via a thermal decomposition process”. Journal of Materials Research, vol. 33, no. 5, pp. 601-610.
16. Bollinger J-C, E C Lima, L Mouni, S Salvestrini and H N Tran, (2025), “Molecular properties of methylene blue, a common probe in sorption and degradation studies: a review”. Environmental Chemistry Letters, vol. 23, no. 5, pp. 1403-1424.

ỨNG DỤNG TIẾN BỘ... (Tiếp theo trang 14)

phương khác để trao đổi kinh nghiệm, học tập những cách làm hay, hiện đại và tiết kiệm.

Bốn là, đảm bảo cơ sở vật chất để các lò sản xuất cá hấp hoạt động ổn định. Theo ước tính, mỗi thôn tại địa phương có 5-7 lò cá, việc sử dụng lượng điện tiêu thụ hàng ngày khá lớn, chính vì vậy để đảm bảo an toàn trong sản xuất, cần đầu tư thiết kế các đường dây lớn để đảm bảo ổn định, tránh các trường hợp cháy nổ xảy ra.

Năm là, tổ chức tập huấn hướng dẫn cho bà con tiếp cận với các công nghệ mới trong sản xuất. Phát động các cuộc thi giữa các lò hấp, tổ chức đánh giá, biểu dương, khen thưởng những công nhân, những lò hấp có thành tích vượt trội trong ứng dụng công nghệ vào sản xuất, nhân rộng những điển hình tiên tiến.

Sáu là, ứng dụng công nghệ trong việc xử lý các nguồn nước thải sau khi hấp cá. Chính quyền địa phương cần thường xuyên tiến hành kiểm tra hoạt động tại các lò hấp, kiểm tra nguồn nước

thải từ các lò ra môi trường để hướng dẫn các lò hấp thực hiện xả thải theo đúng quy định.

Bảy là, ứng dụng công nghệ hướng đến xây dựng thương hiệu đạt chuẩn OCOP trong các khâu của quy trình sản xuất (tự động hóa, công nghệ vô trùng, truy xuất nguồn gốc) đến quản lý, quảng bá (chuyển đổi số, bao bì thông minh), giúp nâng cao chất lượng sản phẩm cá hấp, giảm chi phí, đáp ứng tiêu chuẩn cao, tăng năng suất và mở rộng thị trường xuất khẩu, tạo lợi thế cạnh tranh mạnh mẽ cho sản phẩm.

Có thể thấy, việc ứng dụng KH&CN vào chế biến, bảo quản sản phẩm không chỉ nâng cao giá trị sản phẩm mà còn góp phần bảo vệ môi trường và nâng cao sức khỏe người tiêu dùng. Đầu tư công nghệ sẽ giúp các lò cá hấp duy trì, nâng cao khả năng cạnh tranh trên thị trường. Hướng đi này hoàn toàn đúng đắn và phù hợp với địa phương vùng biển như xã Cửa Việt, qua đó góp phần rất lớn vào sự phát triển kinh tế của tỉnh nhà ■