

ĐẠI HỌC THÁI NGUYÊN
TRƯỜNG ĐẠI HỌC KỸ THUẬT CÔNG NGHIỆP

BÁO CÁO TỔNG KẾT
ĐỀ TÀI KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ CẤP TRƯỜNG

**NGHIÊN CỨU KHẢ NĂNG HẤP PHỤ MỘT SỐ LOẠI THUỐC NHUỘM
TRONG NƯỚC BẰNG VẬT LIỆU COMPOSITE NANO SPINEL-THAN
HOẠT TÍNH (CoFe₂O₄/AC)**

Mã số: T2019-B27

Xác nhận của tổ chức chủ trì
KT. HIỆU TRƯỞNG
PHÓ HIỆU TRƯỞNG



PGS.TS. Vũ Ngọc Pi

Chủ nhiệm đề tài
(ký, họ tên)



TS. Hoàng Lê Phương

Thái Nguyên, 11/2020

**DANH SÁCH THÀNH VIÊN THAM GIA NGHIÊN CỨU ĐỀ TÀI VÀ ĐƠN
VỊ PHỐI HỢP CHÍNH**

1. Thành viên tham gia nghiên cứu		
TT	Họ và tên	Đơn vị công tác
1	Nguyễn Thị Thủy Hằng	Bộ môn Hóa Lý - Khoa khoa học cơ bản - ĐH Kỹ thuật Công nghiệp Thái Nguyên
2	Vũ Thị Thùy Trang	BM Kỹ thuật Môi trường - Khoa XD&MT - ĐH Kỹ thuật Công nghiệp Thái Nguyên
3	Hoàng Thị Kim Dung	BM Kỹ thuật Môi trường - Khoa XD&MT - ĐH Kỹ thuật Công nghiệp Thái Nguyên
2. Đơn vị phối hợp chính Khoa Tài nguyên và Môi trường - Trường ĐH Khoa học Thái Nguyên		

MỤC LỤC

MỞ ĐẦU	1
CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN	4
1.1. Thuốc nhuộm và các phương pháp xử lý thuốc nhuộm trong nước thải	4
1.1.1. Giới thiệu thuốc nhuộm	4
1.1.2. Các phương pháp xử lý thuốc nhuộm trong nước	7
1.2. Tổng quan về phương pháp hấp phụ xử lý chất ô nhiễm trong nước.....	10
1.2.1. Các khái niệm	10
1.2.2. Cân bằng hấp phụ	11
1.2.3. Kỹ thuật hấp phụ.....	11
1.2.4. Động học và đẳng nhiệt của quá trình hấp phụ	13
1.2.5. Một số yếu tố ảnh hưởng đến quá trình hấp phụ	15
1.3. Tổng quan vật liệu hấp phụ	16
1.3.1. Vật liệu than sinh học	17
1.3.2. Vật liệu spinel.....	20
1.3.3. Một số nghiên cứu về sử dụng vật liệu spinel hấp phụ thuốc nhuộm trong nước trên thế giới và Việt Nam.	21
CHƯƠNG 2. NGHIÊN CỨU THỰC NGHIỆM	24
2.1. Nội dung nghiên cứu thực nghiệm.....	24
2.2. Thiết bị, dụng cụ và hóa chất	24
2.2.1. Thiết bị và dụng cụ	24
2.2.2. Hóa chất	26
2.3. Phương pháp nghiên cứu thực nghiệm	26
2.3.1. Thực nghiệm chế tạo vật liệu hấp phụ	26
2.3.2. Thực nghiệm khảo sát khả năng hấp phụ thuốc nhuộm Rhodamine B của vật liệu hấp phụ.....	27
2.3.3. Phân tích động học hấp phụ và đẳng nhiệt hấp phụ	28

2.3.4. Phương pháp nghiên cứu các đặc tính lý hóa của vật liệu.....	28
2.3.5. Phương pháp xác định Rhodamine B trong nước.....	29
2.3.6. Phương pháp tính toán kết quả, xử lý số liệu	30
CHƯƠNG 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN	31
3.1. Ảnh hưởng của tỷ lệ Co:Fe:AC đến sự hấp phụ Rhodmine B.....	31
3.2. Đặc tính hóa lý của vật liệu composite $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{AC}$	32
3.3. Khảo sát khả năng hấp phụ Rhodamine B của vật liệu composite $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{AC}200$	36
3.3.1. Ảnh hưởng của pH dung dịch hấp phụ	36
3.3.2. Ảnh hưởng của thời gian tiếp xúc.....	37
3.3.3. Ảnh hưởng của nồng độ đầu dung dịch Rhodamine B.....	38
3.3.4. Ảnh hưởng của liều lượng chất hấp phụ.....	39
3.3.5. Động học hấp phụ	40
3.3.6. Đẳng nhiệt hấp phụ	41
KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ.....	44
TÀI LIỆU THAM KHẢO	45

DANH MỤC BẢNG BIỂU

Bảng 1.3. Các phương pháp biến tính than sinh học, than hoạt tính [8].....	18
Bảng 3.1. Diện tích bề mặt BET và thể tích rỗng xốp của vật liệu.....	32
Bảng 3.2. Thông số mô hình động học hấp phụ Rhodamine B của vật liệu CoFe ₂ O ₄ /AC200	41
Bảng 3.3. Thông số đẳng nhiệt hấp phụ Rhodamine B lên vật liệu CoFe ₂ O ₄ /AC200	42

DANH MỤC HÌNH

Hình 2.1. Một số thiết bị phân tích trong phòng thí nghiệm.....	25
Hình 3.1. Ảnh hưởng của tỷ lệ Co:Fe:AC đến dung lượng và hiệu suất hấp phụ Rhodamine B.....	31
Hình 3.2. Kết quả phân tích SEM và EDS của một số loại vật liệu	33
Hình 3.3. Phổ FTIR của (a) AC, (b) CoFe ₂ O ₄ /AC200, (c) CoFe ₂ O ₄ /AC200-RhB...	34
Hình 3.4. Kết quả phân tích XRD của (a) AC, (b) CoFe ₂ O ₄ /AC200, (c) CoFe ₂ O ₄ /AC200-RhB	35
Hình 3.5. (a) Ảnh hưởng của pH dung dịch đến sự hấp phụ Rhodamine B của CoFe ₂ O ₄ /AC200; (b) pHPZC của CoFe ₂ O ₄ /AC200.....	36
Hình 3.6. Ảnh hưởng của thời gian tiếp xúc đến sự hấp phụ Rhodamine B của CoFe ₂ O ₄ /AC200	37
Hình 3.7. Ảnh hưởng của nồng độ đầu dung dịch Rhodamine B đến khả năng hấp phụ của vật liệu CoFe ₂ O ₄ /AC200	39
Hình 3.8. Ảnh hưởng của lượng chất hấp phụ đến khả năng hấp phụ Rhodamine B	40
Hình 3.9. Mô hình động học hấp phụ Rhodamine B của vật liệu CoFe ₂ O ₄ /AC200.	41
Hình 3.10 Đẳng nhiệt hấp phụ của Rhodamine B lên CoFe ₂ O ₄ /AC200.....	42

DANH MỤC CÁC CHỮ VIẾT TẮT

AC	Vật liệu than hoạt tính
CoFe ₂ O ₄ /AC200	Vật liệu composite spinel-than hoạt tính
NXB	Nhà xuất bản
QCVN	Quy chuẩn Việt Nam
TCVN	Tiêu chuẩn Việt Nam

ĐẠI HỌC THÁI NGUYÊN

Đơn vị: TRƯỜNG ĐH KỸ THUẬT CÔNG NGHIỆP

THÔNG TIN KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU

1. Thông tin chung:

- Tên đề tài: Nghiên cứu khả năng xử lý một số loại thuốc nhuộm trong nước bằng vật liệu composite nano Spinel - than hoạt tính ($\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{AC}$)

- Mã số: T2019-B27

- Chủ nhiệm đề tài: TS. Hoàng Lê Phương

- Tổ chức chủ trì: Trường ĐH Kỹ thuật Công Nghiệp Thái Nguyên

- Thời gian thực hiện: 01/07/2019 đến 01/07/2020

2. Mục tiêu:

- Đưa ra giải pháp chế tạo vật liệu hấp phụ composite nano Spinel - than hoạt tính ($\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{AC}$)

- Đánh giá được đặc trưng vật lý và hóa học của vật liệu hấp phụ composite nano Spinel - than hoạt tính ($\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{AC}$)

- Nghiên cứu sử dụng vật liệu hấp phụ một số thuốc nhuộm trong nước

3. Tính mới và sáng tạo:

- Nghiên cứu đã tổng hợp được vật liệu hấp phụ composite nano Spinel - than hoạt tính ($\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{AC}$) bằng phương pháp đơn giản ứng dụng trong hấp phụ xử lý Rhodamine B trong nước,

- Nghiên cứu đã xác định được một số tính chất hóa lý quan trọng của vật liệu như: diện tích bề mặt BET, cấu trúc bề mặt SEM, thành phần nguyên tố EDS, phân tích XRD và các nhóm chức bề mặt FTIR,

- Nghiên cứu đã khảo sát được các yếu tố ảnh hưởng đến sự hấp phụ Rhodamine B của các vật liệu thu được bằng kỹ thuật tĩnh, các mô hình động học và mô hình đẳng nhiệt phù hợp đồng thời xác định được cơ chế hấp phụ.

4. Kết quả nghiên cứu:

Nghiên cứu đã xác định được tỷ lệ Co:Fe:AC: 1:2:200 là phù hợp nhất cho chế tạo vật liệu composite nano Spinel - than hoạt tính ($\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{AC}$) ứng dụng cho hấp phụ Rhodamine B trong nước. Vật liệu thu được ở tỷ lệ này $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{AC}200$ có sự phân bố các hạt CoFe_2O_4 trên bề mặt và có cấu trúc hóa lý phù hợp cho quá trình hấp phụ. Kết quả khảo sát sự hấp phụ Rhodamine B trong nước của vật liệu $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{AC}200$ cho thấy: Vật liệu có khả năng hấp phụ ổn định Rhodamine B trong nước ở pH =4; Dung lượng hấp phụ cực đại có thể đạt 94,08 mg/g; Mô hình động học bậc 2 và mô hình đẳng nhiệt Freundlich và Langmuir phù hợp với quá

trình hấp phụ Rhodamine B lên $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{AC}$. Các hạt CoFe_2O_4 trên bề mặt vật liệu đóng vai trò quan trọng trong quá trình hấp phụ.

5. Sản phẩm:

5.1. Sản phẩm khoa học

01 bài báo khoa học thuộc danh mục SCIE – Q₂:

- Le Phuong Hoang, Huu Tap Van, Thi Thuy Hang Nguyen, Van Quang Nguyen and Phan Quang Thang (2020), “Coconut Shell Activated Carbon/ CoFe_2O_4 Composite for the Removal of Rhodamine B from Aqueous Solution”, *Journal of Chemistry*, Volume 2020, <https://doi.org/10.1155/2020/9187960>

5.2. Sản phẩm đào tạo

Không

6. Phương thức chuyển giao, địa chỉ ứng dụng, tác động và lợi ích mang lại của kết quả nghiên cứu:

- Tác động và lợi ích mang lại đối với lĩnh vực khoa học công nghệ, giáo dục đào tạo:
 - Nâng cao khả năng nghiên cứu khoa học của giảng viên và sinh viên, tiếp cận được với những nghiên cứu mang tính quốc tế
 - Mở rộng kiến thức về tạo vật liệu hấp phụ xử lý thuốc nhuộm trong nước
 - Nghiên cứu là tài liệu tham khảo cho sinh viên, giảng viên chuyên ngành quản lý và kỹ thuật môi trường đặc biệt trong lĩnh vực hấp phụ xử lý chất ô nhiễm trong nước thải
- Tác động và lợi ích mang lại đối với lĩnh vực phát triển kinh tế - xã hội
Giảm thiểu được những tác hại gây ô nhiễm môi trường do sự ô nhiễm thuốc nhuộm trong nước.

Tổ chức chủ trì
KT. HIỆU TRƯỞNG
PHÓ HIỆU TRƯỞNG



PGS.TS. Vũ Ngọc Pi

Ngày 01 tháng 12 năm 2020

Chủ nhiệm đề tài

(ký, họ và tên)



TS. Hoàng Lê Phương

INFORMATION ON RESEARCH RESULTS

1. General information:

Project title: Research the ability to treat dyes in aqueous solution by adsorption process of composite nano Spinel – activated carbon (CoFe₂O₄/AC)

Code number: T2019-B27

Coordinator: TS. Hoang Le Phuong

Implementing institution: Thai Nguyen University of Technology

Duration: from 07/2019 to 07/2020

2. Objective(s):

- Provide the simple method for producing composite nano Spinel – activated carbon (CoFe₂O₄/AC)
- Evaluate the physical and chemical characteristics of composite nano Spinel – activated carbon (CoFe₂O₄/AC).
- Investigate the Rhodamine B adsorption in aqueous solution using CoFe₂O₄/AC

3. Creativeness and innovativeness:

- Research has developed the simple method to produce composite nano Spinel – activated carbon (CoFe₂O₄/AC) for adsorption Rhodamine B in wastewater,
- Research has identified some important physical and chemical characteristics of the adsorbent such as BET surface area, SEM and EDS, the crystalline structures XRD and FTIR functional groups in the adsorbents,
- Research has investigated the factors affecting the Rhodamine B adsorption of CoFe₂O₄/AC as well as the Rhodamine B adsorption mechanism.

4. Research results:

Research has identified the ratio Co:Fe:AC: 1:2:200 is suitable for producing composite nano Spinel – activated carbon (CoFe₂O₄/AC) using for removal of Rhodamine B from aqueous solutions. The material obtained at this ratio (CoFe₂O₄/AC200) has the distribution CoFe₂O₄ particles on the surface and physio-chemical properties suitable for the adsorption process. The results illustrated that the maximum adsorption capacity of CoFe₂O₄/AC200 to RhB was 94,08 mg/g. Freundlich, Langmuir and pseudo-second-order models appeared highly feasible to

describe Rhodamine B adsorption onto CoFe₂O₄/AC200. The CoFe₂O₄ particles play a vital role for adsorption process. Finally, it is possible to conclude that the CoFe₂O₄/AC200 is efficient for adsorbing RhB away from aqueous solutions and should be promoted in the future

5. Products:

5.1. Scientific products: 01 SCIE articles – Q2

- Le Phuong Hoang, Huu Tap Van, Thi Thuy Hang Nguyen, Van Quang Nguyen and Phan Quang Thang (2020), "Coconut Shell Activated Carbon/CoFe₂O₄ Composite for the Removal of Rhodamine B from Aqueous Solution", *Journal of Chemistry*, Volume 2020, <https://doi.org/10.1155/2020/9187960>

5.2. Training product

No

6. Transfer alternatives, application institutions, impacts and benefits of research results:

- **Impacts and benefits of science and technology and educational-training**
 - Contribute to expanding knowledge about creating absorbent for removal dyes in wastewater.
 - Improve the scientific research ability of lecturers and students,
 - Research is a reference for students and teachers specialized in environmental management and engineering, especially in the field of waste recovery, recycling, pollutant adsorption in wastewater.
- **Impacts and benefits of socio-economic**
 - Minimizing the harmful effects causing due to dyes pollution in wastewater

MỞ ĐẦU

1. Tính cấp thiết

Cùng với quá trình phát triển công nghiệp hóa và hiện đại hóa Việt Nam đang phải đối mặt với những tác động tiêu cực đến môi trường sinh thái do các khu công nghiệp gây ra. Theo Báo cáo môi trường quốc gia giai đoạn 2011 – 2015 chất lượng nước mặt ở Việt Nam đang bị ô nhiễm cục bộ trên cả nước đặc biệt là môi trường xung quanh các khu công nghiệp, làng nghề [16]. Nhiều loại nước thải từ các cơ sở sản xuất công nghiệp, thủ công đều được thải ra môi trường mà chưa chưa đạt yêu cầu xả thải. Nước thải công nghiệp bị ô nhiễm bởi nhiều loại chất độc hại như kim loại nặng, dầu mỡ, các chất hữu cơ... Trong đó thuốc nhuộm là một trong số các chất hữu cơ được tìm thấy có hàm lượng vượt quá giới hạn cho phép trong nguồn nước. Thuốc nhuộm được sử dụng phổ biến trong nhiều ngành công nghiệp như: công nghiệp tạo màu, công nghiệp nhuộm, công nghiệp in, công nghiệp hóa chất. Thuốc nhuộm là một thành phần khó xử lý của nước thải dệt nhuộm với đặc tính độc hại, có khả năng gây ung thư cao nếu chúng tồn tại trong môi trường nước. Đối với lĩnh vực kỹ thuật môi trường, đây được coi là một mối quan tâm nghiên cứu hàng đầu nhằm loại bỏ chúng ra khỏi môi trường nước mặt. Công nghệ xử lý nước thải dệt nhuộm nói chung hiện nay thường là: keo tụ, fenton đồng thể, sinh học hiếu khí và hấp phụ. Trong đó phương pháp hấp phụ là một trong những phương pháp đơn giản, hiệu quả để loại bỏ thuốc nhuộm trong nước. Trong phương pháp này việc nghiên cứu sử dụng vật liệu hấp phụ là yếu tố quyết định lớn đến hiệu quả xử lý. Trong những năm gần đây, xu hướng nghiên cứu phát triển các vật liệu có kích thước nano với diện tích bề mặt riêng lớn, hiệu quả hấp phụ cao làm chất hấp phụ trong xử lý môi trường đang là một xu hướng nghiên cứu và ứng dụng được quan tâm. Trong đó vật liệu composite kết hợp than hoạt tính và các hạt nano Spinel đã được một số tác giả trên thế giới nghiên cứu, chế tạo thành vật liệu hấp phụ ứng dụng để hấp phụ các chất hữu cơ trong nước cho hiệu quả cao đồng thời dễ thu hồi sau quá trình xử lý. Tuy nhiên tại Việt Nam việc nghiên cứu, ứng dụng các vật liệu này trong hấp phụ thuốc nhuộm còn nhiều hạn chế. Do đó, tác giả đã chọn đề tài “Nghiên cứu khả năng xử lý một số loại thuốc nhuộm trong nước bằng vật liệu composite nano Spinel - than hoạt tính ($\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{AC}$)”.

2. Mục tiêu nghiên cứu.

- Đưa ra giải pháp chế tạo vật liệu hấp phụ composite nano Spinel - than hoạt tính ($\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{AC}$)
- Đánh giá được đặc trưng vật lý và hóa học của vật liệu hấp phụ composite nano Spinel - than hoạt tính ($\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{AC}$)
- Nghiên cứu sử dụng vật liệu hấp phụ một số thuốc nhuộm trong nước

3. Đối tượng và phạm vi nghiên cứu

- Đối tượng nghiên cứu:

Vật liệu hấp phụ: composite nano Spinel - than hoạt tính ($\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{AC}$)

Dung dịch nước chứa thuốc nhuộm Rhodamine B tự pha trong phòng thí nghiệm

- Phạm vi nghiên cứu:

Tạo vật liệu composite nano Spinel - than hoạt tính ($\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{AC}$) hấp phụ thuốc nhuộm Rhodamine B trong nước.

4. Phương pháp nghiên cứu

Phương pháp nghiên cứu lý thuyết; Phương pháp kế thừa; Phương pháp khảo sát thực tế; Phương pháp nghiên cứu phân tích thực nghiệm; Phương pháp phân tích thống kê; Phương pháp so sánh; Phương pháp tổng hợp.

5. Nội dung nghiên cứu.

Từ những mục tiêu nghiên cứu trên, đề tài sẽ có những nội dung cụ thể như sau:

- Nghiên cứu Tạo vật liệu composite nano Spinel - than hoạt tính ($\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{AC}$): Khảo sát tỷ lệ Co:Fe:AC thích hợp để tăng khả năng hấp phụ Rhodamine B của vật liệu.
- Xác định đặc trưng, cấu trúc của vật liệu hấp phụ thông qua các phép phân tích (SEM, BET, XRD, FTIR, EDS).

- Khảo sát khả năng xử lý thuốc nhuộm trong nước của vật liệu composite nano Spinel - than hoạt tính ($\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{AC}$).

Nội dung đề tài được bố cục gồm những phần như sau:

Mở đầu

Chương 1: Tổng quan

Chương 2: Nghiên cứu thực nghiệm

Chương 3: Kết quả nghiên cứu

Kết luận và kiến nghị

CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN

1.1. Thuốc nhuộm và các phương pháp xử lý thuốc nhuộm trong nước thải

1.1.1. Giới thiệu thuốc nhuộm

Thuốc nhuộm là những chất hữu cơ có màu, hấp thụ mạnh một phần nhất định của quang phổ ánh sáng nhìn thấy và có khả năng gắn kết vào vật liệu trong những điều kiện quy định (tính gắn màu).

Thuốc nhuộm có thể có nguồn gốc thiên nhiên hoặc tổng hợp. Hiện nay con người hầu như chỉ sử dụng thuốc nhuộm tổng hợp. Đặc điểm nổi bật của các loại thuốc nhuộm là độ bền màu và tính chất không bị phân hủy. Màu sắc của thuốc nhuộm có được là do cấu trúc hóa học: một cách chung nhất, cấu trúc thuốc nhuộm bao gồm nhóm mang màu và nhóm trợ màu. Thuốc nhuộm tổng hợp rất đa dạng về thành phần hoá học, màu sắc, phạm vi sử dụng.

Phân loại thuốc nhuộm:

Thuốc nhuộm tổng hợp rất đa dạng về thành phần hóa học, màu sắc, phạm vi sử dụng. Có hai cách phân loại thuốc nhuộm phổ biến nhất:

- Phân loại theo cấu trúc hoá học gồm có: thuốc nhuộm azo, thuốc nhuộm antraquinon, thuốc nhuộm triarylmethan, thuốc nhuộm phthaloxiamin [1].

- Phân loại theo đặc tính áp dụng gồm có: thuốc nhuộm hoàn nguyên, thuốc nhuộm lưu hoá, thuốc nhuộm trực tiếp, thuốc nhuộm phân tán, thuốc nhuộm bazơ cation, thuốc nhuộm axit, thuốc nhuộm hoạt tính [1].

Trong số các thuốc nhuộm được sử dụng trong công nghiệp thì thuốc nhuộm azo có số lượng lớn nhất, chiếm khoảng 60-70% số lượng các thuốc nhuộm tổng hợp. Đây là các hợp chất có chứa nhóm azo ($-N=N-$) trong phân tử và các nhóm trợ màu tùy theo đặc tính của nhóm trợ màu. Nếu nhóm trợ màu mang tính bazơ có các nhóm đẩy electron mạnh như $-NH_2$, $-NR_2$... gọi là thuốc nhuộm azo-bazơ. Nếu nhóm trợ màu có tính axit do các nhóm thế $-OH$, $-COOH$, $-SO_3H$ gọi là thuốc nhuộm azo-axit. Các hợp chất azo thường là các phẩm nhuộm có màu sắc tươi sáng do sự hiện diện của một hoặc một vài nhóm azo ($-N=N-$) tạo hệ liên hợp với cấu trúc nhân thơm [2]. Ưu điểm của thuốc nhuộm azo là sử dụng đơn giản và giá rẻ.

Tuy nhiên hiện nay phẩm nhuộm azo bị cấm sử dụng ở hầu hết các nước trên thế giới vì khả năng gây ung thư cao.

1.1.2. Thuốc nhuộm Rhodamine B

Rhodamine là thuốc nhuộm được sử dụng chủ yếu để nhuộm len, lụa và làm laser công suất màu. Ngoài ra Rhodamine được dùng để nhuộm tế bào trong công nghệ sinh học [1].

Thuốc nhuộm Rhodamine khá độc, tan nhiều trong nước, methanol, ethanol. Các loại thuốc nhuộm Rhodamine có màu sắc tươi sáng, hấp dẫn nên người ta còn dùng để nhuộm màu thực phẩm không đảm bảo sức khỏe cho người tiêu dùng.

1.1.2.1. Công thức cấu tạo và tính chất hóa lý của thuốc nhuộm Rhodamine

Rhodamine là một hợp chất hóa học, là một thành phần của phẩm màu công nghiệp.

Công thức phân tử: $C_{28}H_{31}ClN_2O_3$; Khối lượng phân tử: 479,02 g/mol

Công thức cấu tạo của Rhodamine B:



Hình 1.1. Công thức cấu tạo của Rhodamine B [3]

Tính chất lý hóa của Rhodamine B:

- Rhodamine B là những tinh thể có màu tối, ánh xanh, ở dạng bột có màu tím đỏ

- Nhiệt độ nóng chảy của Rhodamine B khoảng 210°C đến 211°C . Rhodamine B là thuốc nhuộm lưỡng tính, độc hại, tan tốt trong methanol, ethanol, nước.

- Dung dịch Rhodamine B trong nước và trong ethanol có màu đỏ, ánh xanh, phát quang mạnh, đặc biệt trong các dung dịch loãng.

1.1.2.2. Độc tính của thuốc nhuộm Rhodamine B

Rhodamine B gây độc cấp và mãn tính. Qua tiếp xúc gây dị ứng hoặc làm mẩn ngứa da, mắt... Qua đường hô hấp gây ho, ngứa cổ, khó thở, đau ngực. Qua đường tiêu hóa gây nôn mửa, có hại cho gan thận. Nếu tích tụ dần trong cơ thể gây nhiều tác hại đối với gan, thận, hệ sinh sản, hệ thần kinh cũng như có thể gây ung thư. Thực nghiệm trên chuột cho thấy Rhodamine B gây ung thư với liều lượng 89,5 mg/kg qua đường ống hoặc tiêm vào tĩnh mạch. Khi Rhodamine B đi vào cơ thể có thể chuyển hóa thành amin thơm tương ứng có phần độc hại hơn loại thường, gây ung thư và phát triển khối u dạ dày. Tại đây Rhodamine B và các dẫn xuất của nó tác động mạnh mẽ đến quá trình sinh hóa của tế bào ung thư gan vì gan là cơ quan đầu tiên lọc chất này. Một số thực nghiệm cho thấy Rhodamine B tác động phá vỡ cấu trúc AND và nhiễm sắc thể khi đưa vào nuôi cấy tế bào [1].

1.1.2.3. Ứng dụng và tính hình sử dụng thuốc nhuộm Rhodamine B

Rhodamine B thường được sử dụng như thuốc nhuộm tracer trong nước để xác định tốc độ và hướng của dòng chảy vận chuyển. Được sử dụng rộng rãi trong các ứng dụng công nghệ sinh học như kính hiển vi huỳnh quang đến tế bào dòng chảy, quang phổ huỳnh quang.

Ngoài ra Rhodamine B còn được sử dụng để tạo màu và nhuộm màu trong công nghiệp sợi, nhuộm màu trong phòng thí nghiệm tế bào do tính bền màu. Rhodamine B được sử dụng trong sinh học như là một thuốc nhuộm huỳnh quang [3].

Tại một số nước như Indonesia, Trung Quốc... Rhodamine B được cho vào các loại thực phẩm như: thức ăn snack, tôm, kẹo bông, siro. Tại Việt Nam các loại thực phẩm như hạt dưa, bột ớt cũng chứa phẩm màu Rhodamine B.

Theo ủy ban an toàn thực phẩm châu Âu, nhiều thuốc nhuộm màu thuộc nhóm azo có khả năng gây ung thư. Năm 2005 Ủy ban châu Âu đã quy định rõ các chất nhuộm màu nhóm azo không được dùng trong mỹ phẩm, thực phẩm nên không có giới hạn chấp nhận đối với thuốc nhuộm này. Do độc hại của Rhodamine B nên

các nước thuộc khối EU và hầu hết các nước trên thế giới cấm sử dụng Rhodamine B cho sản xuất và chế biến thực phẩm [4].

1.1.2. Các phương pháp xử lý thuốc nhuộm trong nước

1.1.2.1. Phương pháp hóa học

Ưu điểm nổi bật của phương pháp hóa học so với các phương pháp hóa lý là biến đổi, phân hủy chất ô nhiễm (chất màu) thành các chất dễ phân hủy sinh học hoặc không ô nhiễm chứ không chuyển chúng từ pha này thành pha khác. So với phương pháp vi sinh thì tốc độ xử lý chất thải bằng phương pháp hóa học nhanh hơn nhiều.

Khử hóa học

Được ứng dụng nhiều trong trường hợp nước thải chứa các chất dễ bị khử. Phương pháp khử hóa học hiệu quả với các thuốc nhuộm azo nhờ phân giải liên kết azo tạo thành các amin thơm không màu có khả năng phân giải vi sinh hiệu quả tốt hơn thuốc nhuộm gốc.

Khử hóa học trên cơ sở natri bohidrid, xúc tác bisunfit áp dụng với thuốc nhuộm tan trong nước như thuốc nhuộm trực tiếp, axit, hoạt tính chứa các nhóm azo hoặc các nhóm khử được và thuốc nhuộm phức đồng. Quy trình này có thể khử màu trên 90% [1].

Oxi hóa hóa học

Oxi hóa bằng các tác nhân oxi hóa thông thường:

Các chất oxi hóa thông thường như: clo, clodioxit, natri hipoclorit, kali permanganate, ozon, dicromat, hydropeoxit,... có thể được sử dụng để oxi hóa các chất ô nhiễm nói chung và thuốc nhuộm nói riêng. Quá trình oxi hóa tiêu tốn một lượng lớn tác nhân oxi hóa, do đó quá trình oxi hóa hóa học chỉ được sử dụng trong trường hợp khi chất ô nhiễm không thể loại bỏ bằng các phương pháp khác.

Clo hóa được đánh giá cao về hiệu quả xử lý màu nhưng khi sử dụng ở nồng độ cao để khử màu sẽ để lại dư lượng lớn trong nước thải. Nó có thể khử màu nhanh thuốc nhuộm axit và thuốc nhuộm hoạt tính. Với thuốc nhuộm phân tán và thuốc

nhuộm trực tiếp thì ngay cả ở nồng độ clo cao cũng không thu được hiệu quả đáng kể. Nhìn chung, clo không được ưa dùng trong xử lý nước thải vì sinh ra các hợp chất clo gây ung thư và độc hại với môi trường [5].

Ozon là chất oxi hóa mạnh và có thể oxi hóa thuốc nhuộm trong nước thải mà không sinh ra các hợp chất hữu cơ thứ cấp độc hại pH < 5, ozon tồn tại ở dạng O₃ và oxi hóa chọn lọc nối đôi trong thuốc nhuộm. pH > 8, ozon phân hủy tạo gốc tự do (*OH) phản ứng không chọn lọc với các chất hữu cơ (theo cơ chế của quá trình oxi hóa nâng cao). Ozon có hiệu quả nhất trong loại bỏ thuốc 26 nhuộm hoạt tính. Tuy nhiên, nhược điểm lớn nhất của phương pháp này nằm ở giá thành cao và thời gian tồn tại của ozon ngắn, chi phí cho thiết bị tạo ozon cao [2].

Thuốc tím (KMnO₄), hydroxyl peroxit (H₂O₂) là những chất oxi hóa có thể oxi hóa chưa đủ cao để phân hủy các thuốc nhuộm. Hơn nữa chi phí hóa chất nếu sử dụng hai chất oxi hóa này là khá lớn.

1.1.2.2. Phương pháp điện hóa

Phương pháp này dựa trên cơ sở quá trình oxi hóa/ khử xảy ra trên các điện cực. Ở anode, nước và các ion clorua bị oxi hóa dẫn đến sự hình thành O₂, O₃, Cl₂ và các gốc là tác nhân oxi hóa các chất hữu cơ trong dung dịch. Quá trình khử điện hóa các hợp chất hữu cơ như thuốc nhuộm, ở catot, kết hợp với phản ứng oxi hóa điện hóa và quá trình tuyển nổi, keo tụ điện hóa dẫn đến hiệu suất xử lý màu và khoáng hóa cao. Phương pháp điện hóa với cực nhôm hoặc sắt là công nghệ xử lý hiệu quả độ màu, COD, BOD, TOC, kim loại nặng, chất rắn lơ lửng. Nghiên cứu cho thấy hiệu suất xử lý các loại nước thải từ xưởng nhuộm chứa nhiều loại thuốc nhuộm khác nhau có khả năng đạt tới 90%. Đây là phương pháp được chứng minh hiệu quả đối với việc xử lý độ màu, COD, BOD, TOC, kim loại nặng, chất rắn lơ lửng của nước thải dệt nhuộm. Tuy nhiên phương pháp điện hóa có giá thành cao do tiêu tốn năng lượng và kim loại làm điện cực [6].

1.1.2.3. Phương pháp hóa lý

Các phương pháp hóa lý đơn thuần có đặc điểm chung là chuyển chất ô nhiễm (chất màu) từ pha này sang pha khác mà không làm biến đổi bản chất, cấu trúc chất màu. Do đó, trong xử lý chất màu thì các phương pháp hóa lý có nhược điểm chung

là không xử lý triệt để chất màu để chuyển chúng thành các chất không gây ô nhiễm hoặc các chất dễ phân hủy sinh học hơn.

Phương pháp keo tụ

Keo tụ là hiện tượng các hạt keo cùng loại có khả năng hút nhau tạo thành những tập hợp hạt có kích thước và khối lượng đủ lớn để có thể lắng xuống do trọng lực trong một thời gian ngắn. Phương pháp keo tụ để xử lý chất màu dệt nhuộm là phương pháp tách loại chất màu gây ô nhiễm ra khỏi nước dựa trên hiện tượng keo tụ. Về nguyên tắc, do có độ phân tán lớn, diện tích bề mặt riêng lớn nên các hạt keo có xu hướng hút nhau nhờ các lực bề mặt. Tuy nhiên, do các hạt keo có cùng loại điện tích cùng dấu đặc trưng bằng thế zeta (ξ) nên các hạt keo luôn đẩy nhau bởi lực tĩnh điện, cản trở sự hút nhau tạo các hạt và lắng xuống. Như vậy thế ξ càng lớn hệ keo các bền (khó kết tủa), thế ξ càng nhỏ thì các hạt keo càng dễ bị keo tụ. Trong trường hợp lý tưởng khi thế ξ bằng 0 thì các hạt không tích điện và dễ dàng hút nhau bởi lực bề mặt để tạo thành các hạt có khối lượng lớn và lắng xuống [7].

Phương pháp keo tụ được sử dụng rộng rãi trong xử lý nước thải dệt nhuộm đối với các thuốc nhuộm phân tán và không tan. Đây là phương pháp khả thi về mặt kinh tế, tuy nhiên nó không xử lý được tất cả các loại thuốc nhuộm : thuốc nhuộm axit, thuốc nhuộm trực tiếp; thuốc nhuộm hoàn nguyên keo tụ tốt nhưng không lắng kết dễ dàng, bông cặn chất lượng thấp, thuốc nhuộm hoạt tính rất khó xử lý bằng các tác nhân keo tụ thông thường và còn ít được nghiên cứu. Bên cạnh đó phương pháp keo tụ cũng tạo ra một lượng bùn thải lớn và không làm giảm tổng chất rắn hòa tan nên gây khó khăn cho tuần hoàn nước.

Phương pháp hấp phụ

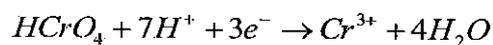
Nguyên lý của phương pháp dựa vào đặc tính bên trong vật rắn thường chứa các nguyên tử (ion hoặc phân tử), giữa chúng có các liên kết cân bằng để tạo ra các mạng liên kết cứng (chất vô định hình) hoặc các mạng tinh thể có qui luật (chất tinh thể). Trong khi đó, các nguyên tử (ion hoặc phân tử) nằm ở bề mặt ngoài không được cân bằng liên kết, do đó khi tiếp xúc với một chất khí (hơi hoặc lỏng), vật rắn luôn có khuynh hướng thu hút các chất này lên bề mặt của nó để cân bằng liên kết. Kết quả là nồng độ của chất bị hấp phụ (khí, lỏng) ở trên pha bề mặt lớn hơn trên

pha thể tích. Vậy, hiện tượng hấp phụ là sự tăng nồng độ của khí (hơi hoặc lỏng) trên bề mặt phân cách pha (rắn-khí hoặc rắn-lỏng). Hấp phụ là phương pháp được nghĩ đến nhiều trong xử lý thuốc nhuộm hoạt tính do tính đơn giản, hiệu quả và dễ vận hành của phương pháp [7].

1.2. Tổng quan về phương pháp hấp phụ xử lý chất ô nhiễm trong nước

Xử lý nước thải bằng phương pháp hấp phụ với nhiều vật liệu đã được nghiên cứu ứng dụng ở nhiều quốc gia trên thế giới. Phương pháp này thực chất là kỹ thuật hấp phụ sử dụng vật liệu hấp phụ làm lớp đệm. Mặc dù còn nhiều ý kiến khác nhau, nhưng cơ chế của quá trình hấp phụ có thể phân thành hai loại: hấp phụ do tương tác tĩnh điện và hấp phụ nội tại [8]

Tương tác tĩnh điện: có thể quan sát được từ quá trình hấp phụ các cation kim loại và các anion trên bề mặt chất hấp phụ. Đối với trường hợp xử lý nước thải mạ crom chứa nhiều ion Cr (VI), ở độ pH thấp chúng thường tồn tại trong dung dịch dưới dạng HCrO_4^- . Khi đó, nếu bề mặt chất hấp phụ tích điện dương chúng sẽ bị hấp dẫn tĩnh điện và bị khử xuống Cr (III) theo phương trình [9]:



Chế độ hấp phụ nội tại: Hấp phụ nội tại là quá trình tương tác bề mặt. Quá trình hấp phụ các ion kim loại lên bề mặt đều chịu tác động của các tính chất bề mặt của vật liệu hấp phụ như bề mặt riêng, độ rỗng, phân bố lỗ xốp và sự phân cực [7].

Ưu điểm: Phương pháp có quá trình xử lý đơn giản, sử dụng các vật liệu hấp phụ giá thành thấp, không tạo nên các chất thải thứ cấp, không gây mùi. Vì có khá nhiều ưu điểm vượt trội so với những phương pháp khác, phương pháp hấp phụ được xem là phương pháp phổ biến và được sử dụng rộng rãi.

1.2.1. Các khái niệm

Hấp phụ là sự tích lũy chất trên bề mặt phân cách các pha (khí - rắn, lỏng-rắn, khí-lỏng, lỏng-lỏng). Chất hấp phụ là chất mà phần tử ở lớp bề mặt có khả năng hút các phần tử của pha khác nằm tiếp xúc với nó. Chất bị hấp phụ là chất bị hút ra khỏi pha thể tích đến tập trung trên bề mặt chất hấp phụ [9].

Hấp phụ vật lý: Gây ra bởi lực tương tác Vanderwaals giữa phân tử chất bị hấp phụ và chất hấp phụ. Lực liên kết này yếu dễ bị phá vỡ. Quá trình hấp phụ vật lý là một quá trình thuận nghịch [10]

Hấp phụ hóa học: gây ra bởi các lực liên kết hóa học giữa phân tử chất bị hấp phụ với phân tử chất hấp phụ. Lực liên kết này bền, khó bị phá vỡ [4]

Trong thực tế sự phân biệt hấp phụ vật lý và hấp phụ hóa học chỉ là tương đối. Trong một số hệ thống phụ, sự hấp phụ xảy ra đồng thời cả hai quá trình hấp phụ vật lý và hấp phụ hóa học [7], [10], [11].

1.2.2. Cân bằng 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 hấp 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 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 [10].

$$q = f(T, P \text{ hoặc } C)$$

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 xây dựng trên cơ sở lý thuyết và kinh nghiệm tùy thuộc vào tiền đề, giả thiết, bản chất và kinh nghiệm xử lý số liệu thực nghiệm.

1.2.3. Kỹ thuật hấp phụ

Kỹ thuật thực hiện phản ứng giữa hai pha rắn - lỏng ở nhiều dạng nhưng phổ biến là hai dạng chính: hấp phụ trong điều kiện tĩnh hoặc hấp phụ trong điều kiện động.

❖ Hấp phụ trong điều kiện tĩnh

Hấp phụ trong điều kiện tĩnh là không có sự dịch chuyển tương đối của phân tử chất lỏng (nước) so với phân tử chất hấp phụ mà chúng cùng chuyển động với

nhau. Biện pháp thực hiện là cho chất hấp phụ vào nước và khuấy trộn trong một thời gian đủ để đạt được trạng thái cân bằng (nồng độ cân bằng). Tiếp theo cho lắng hoặc lọc để giữ chất hấp phụ lại và tách nước ra [7].

Với những điều kiện như nhau, tốc độ của các quá trình thuận nghịch tương ứng với tỷ lệ với nồng độ chất bị hấp phụ trong dung dịch và trên bề mặt chất hấp phụ. Khi nồng độ chất tan trong dung dịch ở giá trị cao nhất thì tốc độ hấp phụ cũng lớn nhất. Khi nồng độ chất tan trên bề mặt chất hấp phụ tăng thì số phân tử (đã bị hấp phụ) sẽ di chuyển trở lại dung dịch cũng càng nhiều hơn.

Trong một đơn vị thời gian, số phân tử bị hấp phụ từ dung dịch trên bề mặt chất hấp phụ bằng số phân tử di chuyển ngược lại từ bề mặt chất hấp phụ vào dung dịch thì nồng độ chất bị hòa tan trong dung dịch sẽ là một đại lượng không đổi. Nồng độ này gọi là *nồng độ cân bằng*. Ở nhiệt độ không đổi, lượng chất bị hấp phụ là một hàm số của nồng độ và gọi là *hấp phụ đẳng nhiệt*. Đại lượng đặc trưng cho quá trình hấp phụ là dung lượng hấp phụ hay hoạt tính hấp phụ tĩnh, là lượng chất tính bằng miligam hay gam, bị hấp phụ trên 1 gam hay 1 cm³ chất hấp phụ. Ngoài ra hoạt tính còn có thể biểu thị bằng tỷ lệ phần trăm theo trọng lượng hoặc thể tích chất hấp phụ [7], [10], [11].

❖ *Hấp phụ trong điều kiện động*

Trong công nghệ xử lý nước và nước thải, một trong những kỹ thuật hay sử dụng là dạng cột hay còn gọi là hấp phụ động. Biện pháp thực hiện là cho nước lọc qua lớp vật liệu hấp phụ được sắp xếp cố định vào một cột theo chiều từ trên xuống hoặc từ dưới lên. Các thông số cấu trúc đặc trưng cho cột gồm [7]:

- Lưu lượng Q , là thể tích nước chảy qua cột trên một đơn vị thời gian.
- Thể tích tầng chất rắn V , gồm cả thể tích tầng chất rắn và không gian rỗng giữa các hạt.
- Tốc độ thẳng bề mặt của dòng chảy F hay tải trọng bề mặt, là tỷ số giữa lưu lượng và tiết diện A của cột, $F = Q/A$.
- Thời gian tiếp xúc theo tầng rỗng là thời gian một lượng thể tích chất lỏng bằng thể tích của chất rắn chảy qua với lưu lượng Q cho trước.

- Cơ chế hấp phụ trong điều kiện động (phương pháp cột) cũng giống như trong điều kiện tĩnh (phương pháp gián đoạn), song hấp phụ động có nhiều ưu điểm hơn về công nghệ và quản lý như:

- Cho hiệu suất xử lý tin cậy và ổn định;
- Khi hoàn nguyên không phải đưa vật liệu hấp phụ ra khỏi bể lọc do đó cho phép dễ dàng tự động hóa và điều khiển từ xa;
- Cho phép sử dụng tối đa dung tích vật liệu hấp phụ khi cho nước chảy qua. Nồng độ chất bị hấp phụ giảm dần từ C_0 ở tiết diện vào tới $C = C_{\min} \sim 0$ ở tiết diện ra.

1.2.4. Động học và đẳng nhiệt của quá trình hấp phụ

Quá trình hấp phụ từ pha lỏng trên bề mặt của chất hấp phụ gồm 3 giai đoạn [10], [12]:

- Chuyển chất bị hấp phụ trong pha lỏng đến bề mặt ngoài của chất hấp phụ: Chất bị hấp phụ trong pha lỏng sẽ được chuyển dần đến bề mặt của các chất hấp phụ nhờ đối lưu. Ở bề mặt hạt luôn có lớp màng giới hạn làm cho sự truyền chất và nhiệt bị chậm lại.
- Khuếch tán vào các mao quản của hạt: Sự chuyển chất bị hấp phụ từ bề mặt ngoài của chất hấp phụ vào bên trong diễn ra phức tạp. Với các mao quản đường kính lớn hơn quãng đường tự do trung bình của phân tử thì diễn ra khuếch tán phân tử. Với các mao quản nhỏ hơn thì khuếch tán Knudsen chiếm ưu thế. Cùng với chúng còn có cơ chế khuếch tán bề mặt, các phân tử dịch chuyển từ bề mặt mao quản vào trong lòng hạt, đôi khi giống như chuyển động trong lớp màng (lớp giới hạn).
- Hấp phụ là bước cuối cùng diễn ra do tương tác bề mặt chất hấp phụ và chất bị hấp phụ. Lực tương tác này là các lực vật lý và khác nhau đối với các phân tử khác nhau, tạo nên một tập hợp bao gồm các lớp phân tử nằm trên bề mặt, như một lớp màng chất lỏng tạo nên trở lực chủ yếu cho giai đoạn hấp phụ. Quá trình hấp phụ làm bão hòa dần từng phần không gian hấp phụ, đồng thời làm giảm độ tự do của các phân tử hấp phụ nên thường kèm theo sự tỏa nhiệt [7].

Động học của quá trình hấp phụ có thể được phân tích theo các mô hình động học. Hai mô hình động học phổ biến là mô hình động học bậc 1 và mô hình động học bậc 2. Mô hình bậc 1 và bậc 2 được mô hình hóa theo công thức 1.1 và 1.2:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (1.1)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (1.2)$$

Trong đó: q_e là dung lượng hấp phụ ở trạng thái cân bằng, mg/g;

q_t là dung lượng hấp phụ ở thời gian t , mg/g;

k_1 hằng số động học bậc 1, min^{-1} ;

k_2 hằng số động học bậc 2, g/mg.min.

Cơ chế hấp phụ giữa chất hấp phụ và chất bị hấp phụ có thể được hiểu qua phân tích đẳng nhiệt hấp phụ. Một số mô hình đẳng nhiệt hấp phụ điển hình như: Mô hình Langmuir; Mô hình Freundlich; Mô hình Sips và Temkin.

Mô hình đẳng nhiệt Langmuir giả thiết rằng năng lượng hấp phụ tại mọi vị trí hoạt động của chất hấp phụ là như nhau và chất hấp phụ có bề mặt đồng thể [13].

Mô hình đẳng nhiệt Langmuir được mô hình hóa bởi công thức 1.3:

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (1.3)$$

Trong đó: q_m : dung lượng hấp phụ cực đại (mg/g);

C_e : nồng độ chất bị hấp phụ ở trạng thái cân bằng (mg/L);

K_L : hằng số hấp phụ Langmuir (L/mg)

Mô hình đẳng nhiệt Freundlich giả thiết chất hấp phụ có bề mặt dị thể gồm những vị trí hấp phụ khác nhau và năng lượng hấp phụ không giống nhau [14]. Mô hình đẳng nhiệt Freundlich được mô hình hóa bởi công thức 1.4:

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (1.4)$$

Trong đó: K_F hằng số hấp phụ Freundlich chỉ dung lượng hấp phụ của chất hấp phụ (mg/g)

n là hệ số thực nghiệm chỉ xu hướng của quá trình hấp phụ.

Mô hình đẳng nhiệt Sips là mô hình kết hợp của mô hình đẳng nhiệt Freundlich và Langmuir [15]. Mô hình đẳng nhiệt Sips được mô hình hóa theo công thức 1.5:

$$q_e = \frac{q_m(bC_e)^{\frac{1}{n}}}{1+(bC_e)^{\frac{1}{n}}} \quad (1.5)$$

Mô hình đẳng nhiệt Temkin xem xét ảnh hưởng của một số yếu tố tương tác giữa chất hấp phụ và chất bị hấp phụ [13]. Mô hình đẳng nhiệt Temkin được mô hình hóa theo công thức 1.6:

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln(A_T C_e) \quad (1.6)$$

Trong đó: A_T : Hằng số liên kết ở trạng thái cân bằng (L/g);

b : Hằng số đẳng nhiệt Temkin

R : Hằng số khí lý tưởng (8.314J/mol/K)

T : Nhiệt độ, °K

1.2.5. Một số yếu tố ảnh hưởng đến quá trình hấp phụ

a. Ảnh hưởng của dung môi

Hấp phụ trong dung dịch là hấp phụ cạnh tranh, nghĩa là khi chất tan bị hấp phụ càng mạnh thì dung môi bị hấp phụ càng yếu.

Dung môi có sức căng bề mặt càng lớn thì chất tan càng dễ bị hấp phụ. Chất tan trong dung môi nước bị hấp phụ tốt hơn so với trong dung môi hữu cơ [7].

b. Tính chất của chất hấp phụ và chất bị hấp phụ

Thông thường, các chất phân cực dễ hấp phụ lên bề mặt phân cực và các chất không phân cực dễ hấp phụ lên bề mặt không phân cực. Ngoài ra, độ xốp của chất hấp phụ cũng ảnh hưởng đến khả năng hấp phụ. Khi giảm kích thước mao quản trong chất hấp phụ xốp thì sự hấp phụ từ dung dịch thường tăng lên. Nhưng đến một giới hạn nào đó, khi kích thước mao quản quá nhỏ sẽ cản trở sự đi vào của chất hấp phụ [7].

c. Ảnh hưởng của nhiệt độ

Khi nhiệt độ tăng, sự hấp phụ trong dung dịch giảm. Tuy nhiên, đối với những cấu tử tan hạn chế, khi tăng nhiệt độ, độ tan tăng làm cho nhiệt độ của nó trong dung dịch tăng lên, do vậy khả năng hấp phụ có thể tăng lên [12].

d. Ảnh hưởng của pH môi trường

Ảnh hưởng nhiều đến tính chất bề mặt của chất hấp phụ và chất bị hấp phụ trong dung dịch nên cũng ảnh hưởng tới quá trình hấp phụ.

Ngoài ra, còn có các yếu tố khác như: nồng độ của chất tan trong dung dịch, áp suất đối với chất khí, quá trình hấp phụ cạnh tranh đối với các chất bị hấp phụ [16].

e. Ảnh hưởng của nồng độ chất bị hấp phụ

Nồng độ chất bị hấp phụ cũng là yếu tố ảnh hưởng trực tiếp đến khả năng hấp phụ. Thông thường theo như nhiều nghiên cứu thì khi nồng độ của chất bị hấp phụ tăng lên thì hiệu suất xử lý thường có xu hướng giảm [17].

f. Ảnh hưởng của khối lượng chất hấp phụ

Khối lượng vật liệu của chất hấp phụ ảnh hưởng nhiều đến diện tích bề mặt tiếp xúc và thông thường thì lượng chất hấp phụ càng tăng thì khả năng hấp phụ càng cao [8].

g. Ảnh hưởng của thời gian đến quá trình hấp phụ

Thời gian là yếu tố ảnh hưởng rất lớn đến rất lớn đến khả năng hấp phụ cũng như thể tích thiết bị phản ứng. Cho thấy được thời gian tiếp xúc giới hạn và thời gian tiếp xúc tối ưu cho quá trình hấp phụ [14].

1.3. Tổng quan vật liệu hấp phụ

Vật liệu hấp phụ thường là các chất rắn xốp, có thể có từ nguồn gốc tự nhiên như: zeolit tự nhiên, diatomit (SiO_2 vô định hình), montmorillonit (bentonit), mordenit, chabazit, có thể có nguồn gốc nhân tạo: than sinh học, than hoạt tính, zeolit, nhôm ôxit, silicagel, các polyme đặc thù. Thành phần chính của các loại chất hấp phụ là các ôxit kim loại, ôxit silic hay hỗn hợp giữa chúng, trừ trường hợp than

sinh học, than hoạt tính thành phần chủ yếu của nó là cacbon [7]. Vật liệu rắn xốp được đặc trưng bởi độ xốp và sự phân bố độ xốp theo kích thước. Độ xốp là thể tích không gian rỗng trong hạt chất hấp phụ so với toàn bộ thể tích của hạt. Độ xốp càng cao diện tích bề mặt riêng của vật liệu càng cao, trong một giới hạn nhất định độ xốp và diện tích bề mặt riêng càng cao thì khả năng hấp phụ của vật liệu càng cao.

1.3.1. Vật liệu than sinh học

Than sinh học có thể được sản xuất từ nhiều loại sinh khối như: các chất hữu cơ thải ra trong quá trình trồng trọt và chế biến nông sản như vỏ trấu, lõi ngô, vỏ cà phê, vỏ dừa, mụn dừa, vỏ đậu phộng, bã mía, vỏ hạt điều, lá cao su đến rác thải hữu cơ đô thị và các loại rác hữu cơ khác. Việt Nam có nền nông nghiệp phát triển do đó tiềm năng sinh khối nông nghiệp của Việt Nam là rất lớn.

a. Phương pháp chế tạo than sinh học

Than sinh học là vật chất rỗng có hàm lượng C lớn, nó được sản xuất bằng phương pháp nhiệt phân trong điều kiện hạn chế oxy và ở nhiệt độ tương đối thấp < 700⁰ C [8]. Nhiệt phân thường được chia ra thành quá trình phân hủy nhanh, trung bình và phân hủy chậm dựa vào nhiệt độ và thời gian tiến hành. Quá trình nhiệt phân chậm và trung bình thường kéo dài từ vài phút đến vài giờ, thậm chí vài ngày với hiệu suất thu hồi chất rắn (than sinh học) cao nhất, khoảng 25 - 35 % [18]. Còn nhiệt phân nhanh chủ yếu tạo ra dầu nhiên liệu (75 %). Do đó quá trình nhiệt phân chậm và trung bình thường được áp dụng để tạo ra sản phẩm là than sinh học. Sản phẩm chính của nhiệt phân trung bình và nhiệt phân chậm là chất rắn (với thành phần chủ yếu là cacbon), có nhiệt trị cao hơn trạng thái ban đầu và khí tổng hợp được phát sinh là hỗn hợp các khí gồm cacbon monoxit, hydro, metan và một loạt các hợp chất hữu cơ dễ bay hơi khác.

Điều kiện để tiến hành quá trình nhiệt phân để tạo thành than sinh học có thể thực hiện dưới các điều kiện như: Trong điều kiện khí trơ như N₂ và Ar; Không khí không lưu thông (ví dụ cốc sứ có đậy nắp); Điều kiện áp suất cao; Hoặc điều kiện hỗ trợ của lò vi sóng [8], [19].

Một trong những cách để tạo điều kiện không khí không lưu thông trong lò là dùng cốc sứ có nắp. Cụm từ “cốc sứ có nắp - a porcelain crucible and covered with lid” để chuẩn bị than ở nhiệt độ và thời gian khác nhau, đã được nhiều tác giả trên thế giới sử dụng [20], [21]. Trong nghiên cứu sử dụng phương pháp nhiệt phân trung bình với điều kiện không khí không lưu thông (dùng cốc sứ có nắp) để tạo than sinh học. Diện tích bề mặt riêng phụ thuộc vào nhiệt độ nhiệt phân, tuy nhiên nếu nhiệt độ nhiệt phân cao $> 800^{\circ}\text{C}$ thì có thể làm giảm năng suất thu hồi của than và phá hủy nhóm chức trên bề mặt như (-COOH, -OH). Do đó, than sinh học ở nhiệt độ thấp thường áp dụng để loại bỏ các chất ô nhiễm vô cơ hay hữu cơ phân cực do các cơ chế hấp phụ bởi các nhóm chức chứa oxy trên bề mặt như trao đổi ion lực hấp dẫn điện từ và cơ chế kết tủa. Nhiệt độ nhiệt phân cao thường được áp dụng để xử lý các chất hữu cơ do diện tích bề mặt riêng lớn, nhiều mao quản nhỏ và tính không phân cực [8].

b. Phương pháp biến tính than sinh học

Để tăng cường khả năng hấp phụ của than sinh học, than hoạt tính, các phương pháp biến tính thường được sử dụng [22]. Các nghiên cứu về biến đổi bề mặt của than hoạt tính, than sinh học đã được nghiên cứu bởi nhiều tác giả trên thế giới, trong đó có các phương pháp thường được sử dụng để biến tính bề mặt than như: biến tính hóa học (phương pháp axit hóa, bazơ hóa, đính kèm vật liệu khác), biến tính vật lý (bằng hơi nước). Bảng 1.3 trình bày các phương pháp biến tính thường được sử dụng.

Bảng 1.3. Các phương pháp biến tính than sinh học, than hoạt tính [8]

Biến tính	Phương pháp xử lý	Ưu điểm	Nhược điểm
Hóa học	Axit hóa	Tăng nhóm chức axit trên bề mặt của than.	Có thể làm giảm thể tích bề mặt riêng. Có thể ảnh hưởng gắn lên than những nhóm SO_2 (khi xử lý với H_2SO_4), hay NO_2 (khi

			xử lý với HNO ₃).
	Bazơ	Tăng nhóm chức bazơ trên bề mặt than	Có thể, trong một vài trường hợp giảm khả năng hấp phụ ion kim loại
	Đính kèm lên các vật liệu khác	Tăng khả năng oxy hóa xúc tác	Có thể làm giảm diện tích bề mặt riêng và thể tích lỗ
Vật lý	Hoạt hóa bằng hơi nước	Tăng diện tích và thể tích bề mặt riêng	Làm giảm nhóm chức oxy có trên bề mặt

Về mặt phương pháp thực hiện, phương pháp biến tính hóa học bao gồm biến tính một bước và biến tính hai bước [23]:

- Biến tính một bước: quá trình nhiệt phân và hoạt hóa diễn ra đồng thời trong sự có mặt của tác nhân hoạt hóa

- Biến tính hai bước: Nhiệt phân nguyên liệu thô và sau đó hoạt hóa than với tác nhân hoạt hóa hoặc ngâm tẩm tác nhân hoạt hóa với nguyên liệu rồi mới nhiệt phân.

Hiện nay phương pháp biến tính hóa học đính kèm các hạt từ tính lên vật liệu đang được chú trọng nghiên cứu. Biến tính từ tính là phương pháp nhiều hứa hẹn do giúp gia tăng khả năng hấp phụ cũng như khả năng phân tách lỏng - rắn là khá tốt. Sự phân tách này giúp thu hồi chất hấp phụ tránh tạo ra bùn thải trong quá trình xử lý nước thải [13]. Phương pháp biến tính từ tính cũng gồm biến tính một bước và biến tính hai bước như đối với biến tính hóa học trình bày ở trên

d. Ứng dụng của than sinh học trong xử lý môi trường

Than sinh học có nhiều ứng dụng, trong đó phải kể đến các ứng dụng rất quan trọng như cải thiện chất lượng đất nông nghiệp, sản xuất năng lượng và làm

vật liệu hấp phụ trong xử lý nước [8]. Trong nông nghiệp, than sinh học cải thiện chất lượng đất thông qua việc làm tăng pH của đất, giảm lượng nhôm di động trong đất chua và nâng cao khả năng trao đổi ion của đất. Bên cạnh đó, nó còn cải thiện khả năng giữ nước và ổn định cấu trúc của đất [24]. Trong xử lý nước, than sinh học còn được ứng dụng làm vật liệu hấp phụ để xử lý các chất ô nhiễm như phenol, thuốc trừ sâu, các chất kháng sinh, kim loại nặng.

1.3.2. Vật liệu spinel

Ferit spinen về mặt hóa học là oxit phức hợp có công thức hóa học chung MFe_2O_4 với M là các ion kim loại hóa trị 2 như: Zn, Cd, Cu, Ni, Co, Mg, Fe, Mn. Các Ferit spinen có cấu trúc tinh thể lập phương tâm mặt xếp chặt bởi các ion oxy. Hằng số mạng của tinh thể khoảng 8,4 Å. Một ô mạng cơ sở của ferit spinen chứa 8 phân tử MFe_2O_4 trong đó có 32 ion oxy tạo nên 64 hốc tứ diện và 32 hốc bát diện [25]. Tùy vào đặc điểm kích thước ion, cấu hình điện tử và năng lượng mạng lưới mà các cation chiếm những hốc bát diện hay tứ diện tạo nên các spinen thuận, spinen trung gian hay spinen đảo.

Coban ferit, niken ferit và mangan ferit là các ferit spinel rất quan trọng trong kỹ thuật. Về mặt cấu trúc, tinh thể coban ferit và niken ferit đặc trưng của nhóm các ferit spinen, cấu trúc lập phương tâm mặt. Chúng là các spinen đảo, vì cấu hình electron của ion Ni^{2+} là $3d^8$, của ion Co^{2+} là $3d^7$ nên số phối trí thuận lợi là 6 nên các ion Ni^{2+} và Co^{2+} nằm trong các hốc bát diện còn ion Fe^{3+} phân bố vào cả hốc bát diện và hốc tứ diện [25].

Theo nhiều nghiên cứu, có hai hướng tiếp cận để tổng hợp vật liệu Ferit spinen: hướng tiếp cận từ trên xuống và từ dưới lên. Hướng tiếp cận từ trên xuống sử dụng các phương pháp vật lý, còn hướng tiếp cận từ dưới lên thường được thực hiện bằng con đường hoá học.

a. Phương pháp vật lý

Một số phương pháp sol - khí (aerosol) vật lý đã được đưa ra để tổng hợp các hạt vật liệu oxit kích thước nano. Các phương pháp này bao gồm công nghệ ngưng tụ từ pha hơi, phương pháp phun nung, lắng đọng hóa nhiệt của tiền chất kim loại - hữu cơ trong các buồng phản ứng ngọn lửa, sử dụng các kỹ thuật laser và các quá trình

aerosol khác được đặt tên theo các nguồn năng lượng được sử dụng để cung cấp nhiệt độ cao trong sự biến đổi khí - hạt [25]. Các phương pháp vật lý có nhiều ưu điểm trong chế tạo vật liệu nano với độ tinh khiết cao và có khả năng ứng dụng rộng rãi. Tuy nhiên các phương pháp vật lý lại gặp nhiều khó khăn trong việc điều khiển và tổng hợp nano tinh thể đơn pha vì đòi hỏi phải có các thiết bị đồng bộ, hiện đại nên giá thành của sản phẩm cao.

b. Phương pháp hóa học

Các phương pháp hóa học tổng hợp các hợp chất trong pha lỏng cũng đã thu hút nhiều nhà nghiên cứu hóa học, khoa học vật liệu và đã được thừa nhận như một con đường tiềm năng trong tổng hợp vật liệu nano. Mặt khác, các phương pháp tổng hợp bằng dung dịch keo hóa học có thể điều khiển được kích thước hạt, các hạt nano thu được có kích thước đồng đều, hình dạng phong phú như nano dạng hạt, dạng thanh, dạng sợi, dạng ống, dạng đĩa, tuy nhiên thường lại chỉ tạo được lượng nhỏ vật liệu chỉ khoảng một vài gram. Các phương pháp hóa học có thể được tổng hợp từ các điều kiện phản ứng rất khác nhau. Các phương pháp hóa học dựa trên hóa học keo trong pha dung dịch, trong những năm qua nhờ sử dụng các phương pháp hóa học người ta có thể tạo ra các hạt nano đồng nhất có kích thước và hình dạng đa dạng. Các phương pháp hóa học tiêu biểu thường được sử dụng bao gồm: kết tủa, khử, cháy nổ, phun nóng phân hủy nhiệt, mixen (đảo), quá trình sol - gel, keo tụ trực tiếp trong dung môi sôi cao, thủy nhiệt. Việc phân chia thành các phương pháp như trên dựa vào cơ chế và điều kiện tiến hành phản ứng hình thành vi hạt bao gồm giai đoạn gây mầm và tăng trưởng kích thước. Hiện nay, nhờ các phương pháp hóa học ta có thể tạo ra các vật liệu đồng nhất, có kích thước và hình dạng đa dạng [25].

1.3.3. Một số nghiên cứu về sử dụng vật liệu spinel hấp phụ thuốc nhuộm trong nước trên thế giới và Việt Nam.

Trên thế giới hiện nay việc nghiên cứu hấp phụ các loại thuốc nhuộm trong nước đang rất được quan tâm do những tác hại của các loại thuốc nhuộm này đối với môi trường, hệ sinh thái và con người. Mục đích của các nghiên cứu là tìm ra loại vật liệu có khả năng hấp phụ cao, độ bền cao và có thể sử dụng nhiều lần. Vật liệu nano Spinel (MFe_2O_4) là một trong những loại vật liệu đang được tập trung

ngiên cứu do có diện tích bề mặt lớn, hiệu quả hấp phụ cao và có thể thu hồi tái sử dụng dễ dàng. Konicki và cộng sự đã nghiên cứu hấp phụ thuốc nhuộm AR88 bằng vật liệu spinel $ZnFe_2O_4$, kết quả cho thấy dung lượng hấp phụ đạt được là 111 mg/g cao hơn hẳn so với vật liệu hấp phụ thông thường như đất sét tự nhiên (Konicki et al, 2013). Theo Khosravi và cộng sự (Khosravi & Eftekhar, 2013) việc sử dụng vật liệu hấp phụ spinel $NiFe_2O_4$ có thể loại bỏ 90% thuốc nhuộm RB5 trong nước. Việc kết hợp Spinel với than hoạt tính (AC) tạo vật liệu hấp phụ giúp giảm giá thành của vật liệu đồng thời vẫn đảm bảo khả năng hấp phụ cao cũng đang rất được quan tâm. Liang và cộng sự (Liang et al, 2019) đã nghiên cứu hấp phụ thuốc nhuộm tím gentian bằng vật liệu Spinel $CoFe_2O_4/AC$, kết quả cho thấy dung lượng hấp phụ đạt 184.2 mg/g ở 303^0 K và quá trình hấp phụ tuân theo phương trình động học bậc 2 [28]. Kết quả nghiên cứu của Peng và cộng sự [29] cũng cho thấy vật liệu Spinel $CoFe_2O_4/AC$ có thể hấp thụ 99% lượng thuốc nhuộm Metylen xanh trong nước ở nhiệt độ thường. Các nghiên cứu này cũng chỉ ra quá trình hấp phụ các loại thuốc nhuộm bởi vật liệu Spinel đều tuân theo phương trình động học bậc 2 và các mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir, Freundlich. Qua các nghiên cứu có thể thấy vật liệu nano Spinel (MFe_2O_4/AC) là loại vật liệu tiềm năng giúp loại bỏ các loại thuốc nhuộm trong nước. Theo Reddy và Yun [30] vẫn cần tiếp tục có những nghiên cứu về vật liệu Spinel/AC trong hấp phụ các loại thuốc nhuộm, phương pháp chế tạo, tỷ lệ giữa Spinel và AC, cơ chế hấp phụ.

Hiện nay tại Việt Nam việc nghiên cứu hấp phụ các loại thuốc nhuộm bằng những vật liệu khác nhau cũng đã được quan tâm nghiên cứu. Một số nghiên cứu điển hình như nghiên cứu của Ngô Thị Mai Việt về khả năng hấp phụ Metylen xanh và Metyl da cam của vật liệu đá ong biến tính. Nguyên liệu đá ong đã được biến tính bằng dung dịch sắt (III) nitrat, dung dịch silicat và quặng apatit kết quả cho thấy vật liệu đá ong biến tính hoàn toàn có thể sử dụng để hấp phụ Metylen xanh và Metyl da cam với dung lượng hấp phụ cực đại có thể đạt 55,56 mg/g và 66,67 mg/g [31]. Nghiên cứu hấp phụ thuốc nhuộm RR195 bằng vật liệu Graphen của Hà Quang Ánh và cộng sự [2], kết quả cho thấy Graphen hoàn toàn có khả năng hấp phụ thuốc nhuộm RR195 với dung lượng có thể đạt 250 mg/g, quá trình hấp phụ tuân theo phương trình động học bậc 2. Vật liệu Spinel cũng đã được nghiên cứu

trong hấp phụ thuốc nhuộm, điển hình nghiên cứu “ Khảo sát khả năng hấp phụ chất màu Xanh Metylen trong môi trường nước của vật liệu $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Bentonit}$ ” của Đoàn Thị Thúy Ái [6]. Ở nghiên cứu này hiệu suất hấp phụ Xanh Metylen của vật liệu tại $\text{pH}=7-8$ có thể đạt 95,0-95,1%, tuy nhiên nghiên cứu chưa đưa ra được động học cũng như cơ chế của quá trình hấp phụ. Như vậy tại Việt Nam đã có một số nghiên cứu hấp phụ một số loại thuốc nhuộm bằng các loại vật liệu khác nhau nhưng số lượng nghiên cứu vẫn còn rất ít. Các nghiên cứu cũng mới chỉ dừng lại ở việc khảo sát một số yếu tố cơ bản ảnh hưởng đến quá trình hấp phụ chưa đưa ra được cơ chế của quá trình do đó sẽ gặp khó khăn khi áp dụng trong thực tế.

Than hoạt tính có độ rỗng xốp, diện tích bề mặt lớn tuy nhiên khó phân tách sau khi hấp phụ. Spinel (CoFe_2O_4) có độ từ tính cao đồng thời tính chất hóa lý tương đối ổn định cho quá trình hấp phụ thuốc nhuộm. Việc tạo vật liệu hấp phụ kết hợp từ than hoạt tính và CoFe_2O_4 sẽ tạo ra vật liệu có khả năng hấp phụ cao, khả năng phân tách cao đồng thời tiết kiệm được chi phí. Nghiên cứu này sẽ tập trung nghiên cứu tạo vật liệu composite nano Spinel - than hoạt tính ($\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{AC}$) ứng dụng trong hấp phụ thuốc nhuộm Rhodamine B.

CHƯƠNG 2. NGHIÊN CỨU THỰC NGHIỆM

2.1. Nội dung nghiên cứu thực nghiệm

Nội dung nghiên cứu:

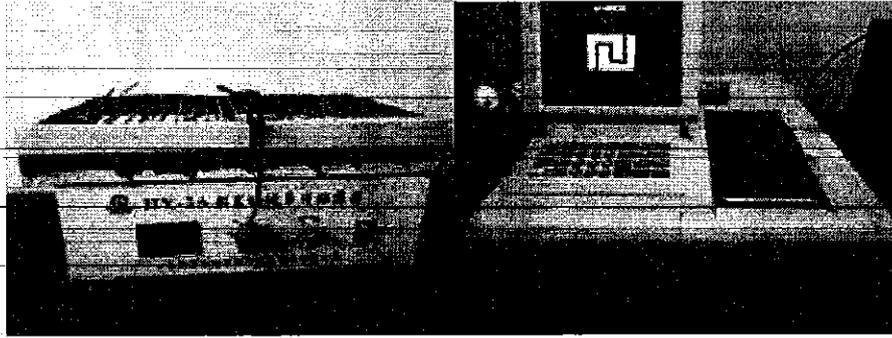
- + Nghiên cứu biến tính tạo vật liệu hấp phụ
- + Nghiên cứu một số yếu tố ảnh hưởng đến khả năng hấp phụ thuốc nhuộm Rhodamine B trong nước của vật liệu composite nano Spinel – than hoạt tính (CoFe₂O₄/AC) như:
 - Ảnh hưởng của pH đến quá trình hấp phụ
 - Ảnh hưởng của thời gian lắc đến quá trình hấp phụ
 - Ảnh hưởng của nồng độ thuốc nhuộm đến quá trình hấp phụ
 - Ảnh hưởng của khối lượng vật liệu hấp phụ đến quá trình hấp phụ

2.2. Thiết bị, dụng cụ và hóa chất

2.2.1. Thiết bị và dụng cụ

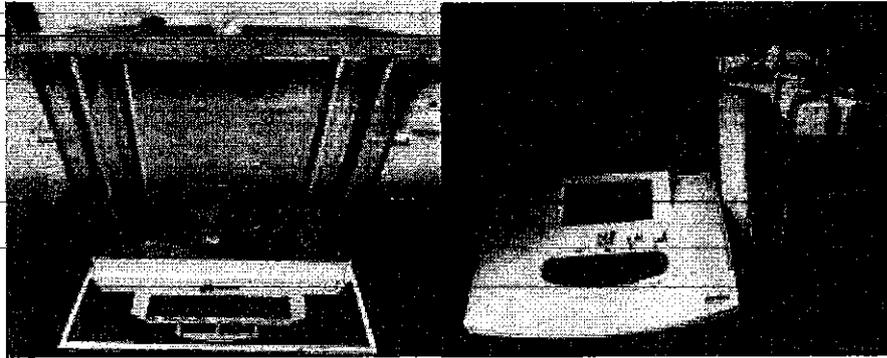
Các thiết bị và dụng cụ được sử dụng trong nghiên cứu như sau:

- Máy lắc HY - 2A nhãn hiệu Trung Quốc. Thiết bị lắc với vận tốc từ 0 – 299 (vòng/phút).
- Cân điện tử 4 số BOECO, Đức, 2014. Có thể cân tối đa là 12g với độ chính xác là 0,0001g, sử dụng nguồn điện 220 V, màn hình số, chấm cách, đèn nền sáng. Cân có kích thước là 335x210x335mm với đĩa cân rộng 85 mm.
- Máy quang phổ hấp thụ U- 2900 Hai chùm tia. Hitachi- Nhật Bản, 2016. Đo với dải bước sóng từ 190- 1100 nm, tốc độ quét từ 106000 nm/giây, độ chính xác của bước sóng là 0,3nm, độ nhiễu < 0,00015nm.
- Một số thiết bị khác: Tủ sấy DZ-2A II (Trung quốc); máy khuấy từ gia nhiệt PC -420D, Mexico; máy đo pH E -201 -C, Đài Loan; Máy cất nước; Lò nung yếm khí.



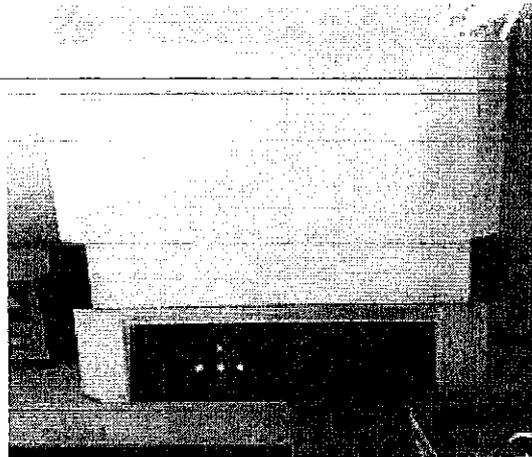
a

b



c

d



e

Hình 2.1. Một số thiết bị phân tích trong phòng thí nghiệm

- (a) Máy lắc HY - 2A;
- (b) Máy quang phổ hấp thụ phân tử U-2900;
- (c) Cân điện tử 4 số BOECO;
- (d) Máy đo pH INESA;

(e) Lò nung yếm khí

Các dụng cụ thủy tinh dùng trong phòng thí nghiệm: Cốc mở, bình tam giác, bình định mức, pipet, cuvet, chụp hút, quả bóp, panh gấp, con từ.

2.2.2. Hóa chất

Nghiên cứu sử dụng các hóa chất như sau:

- Sắt nitrat ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 99%)
- Coban nitrat ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 99%)
- Rhodamine B ($\text{C}_{28}\text{H}_{31}\text{N}_2\text{O}_3\text{Cl}$, >90%)
- Cồn tuyệt đối
- Dung dịch axit H_2SO_4
- Dung dịch axit HCl (loại PA, Trung Quốc)
- Natri hydroxit NaOH (Đức)
- Nước cất.

2.3. Phương pháp nghiên cứu thực nghiệm

2.3.1. Thực nghiệm chế tạo vật liệu hấp phụ

Trong nghiên cứu này tác giả đã tổng hợp vật liệu composite nano Spinel - than hoạt tính ($\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{AC}$) theo phương pháp hồi lưu đơn giản [32], gồm các bước như sau: -

B1: Hòa tan 3.4 g NaOH trong 150 mL nước cất, sau đó thêm một lượng nhất định than hoạt tính (AC) vào và khuấy trộn trong 30 phút để đạt được hỗn hợp huyền phù. Sau đó hỗn hợp huyền phù được đun sôi ở 100°C .

B2: Hòa tan 5,4944 g $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ và 1.9790 g $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ trong 50 mL nước cất và đổ nhanh vào hỗn hợp huyền phù đang sôi ở trên

B3: Hỗn hợp trên được khuấy trộn ở 100°C trong 2 h

B4: Sử dụng nam châm thu composite nano Spinel - than hoạt tính ($\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{AC}$) từ hỗn hợp trên

B5: Composite nano Spinel - than hoạt tính ($\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{AC}$) thu được được sấy khô ở 80°C trong 12 h và được dán nhãn theo các tỷ lệ Co:Fe:AC at 1:2:300;

1:2:250; 1:2:200; 1:2:150 và 1:2:100 tương ứng là $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{AC300}$, $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{AC250}$, $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{AC200}$, $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{AC150}$ và $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{AC100}$

2.3.2. Thực nghiệm khảo sát khả năng hấp phụ thuốc nhuộm Rhodamine B của vật liệu hấp phụ

Nghiên cứu thực hiện khảo sát khả năng hấp phụ Rhodamine B bằng kỹ thuật hấp phụ tĩnh theo nguyên tắc: Một lượng nhất định vật liệu hấp phụ được đưa vào bình tam bình tam giác 50mL chứa 25mL dung dịch Rhodamine B ở nồng độ nhất định. Bình tam giác được đậy kín bằng nút nhám và lắc trong máy lắc ở tốc độ 120 vòng/phút. Sau khoảng thời gian xác định, tiến hành lọc mẫu, xác định nồng độ Rhodamine B trong dung dịch.

Điều kiện thực nghiệm:

- Khảo sát ảnh hưởng của tỷ lệ Co:Fe:AC: Một lượng vật liệu hấp phụ thu được ở các tỷ lệ Co:Fe:AC ở trên được khảo sát khả năng hấp phụ trong dung dịch Rhodamine B nồng độ 50 mg/L và thời gian lắc 60 phút.
- Khảo sát ảnh hưởng của pH: pH dung dịch sẽ được điều chỉnh về các giá trị pH = 2,3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 và 10 (Giá trị pH ban đầu được điều chỉnh bằng dung dịch NaOH 0,1M hoặc HCl 0,1M)
- Khảo sát ảnh hưởng của thời gian tiếp xúc: hỗn hợp vật liệu hấp phụ và dung dịch Rhodamine B sẽ được lắc trong các khoảng thời gian khác nhau 5, 10, 15, 30, 60, 90, 120, 150, 180, và 210 phút.
- Khảo sát ảnh hưởng của hàm lượng Rhodamine B ban đầu, dung dịch Rhodamine B ban đầu được thay đổi ở các giá trị nồng độ 20, 50, 100, 200, 250, 300, 350 và 400 mg/L.
- Khảo sát ảnh hưởng của liều lượng chất hấp phụ, liều lượng chất hấp phụ được thay đổi ở các giá trị 25, 50, 75, 100, 125, 150, 175 và 200 mg/25mL dung dịch.

2.3.3. Phân tích động học hấp phụ và đẳng nhiệt hấp phụ

2.3.3.1. Động học hấp phụ

Nghiên cứu đã sử dụng hai mô hình động học hấp phụ bậc 1 và mô hình động học bậc 2 để phân tích động học hấp phụ Rhodamine B của vật liệu hấp phụ dựa trên kết quả thí nghiệm khảo sát ảnh hưởng của thời gian tiếp xúc đến quá trình hấp phụ.

2.3.3.2. Đẳng nhiệt hấp phụ

Nghiên cứu đã sử dụng các mô hình đẳng nhiệt Langmuir, Freundlich và Temkin để phân tích đẳng nhiệt hấp phụ của Rhodamine B lên vật liệu CAC/CoFe₂O₄200 dựa trên kết quả thí nghiệm khảo sát ảnh hưởng của nồng độ đầu đến quá trình hấp phụ.

2.3.4. Phương pháp nghiên cứu các đặc tính lý hóa của vật liệu

2.3.4.1. Phương pháp đẳng nhiệt hấp phụ - khử hấp phụ N₂ (BET)

Bề mặt riêng của vật liệu trước và sau biến tính được xác định theo phương pháp đẳng nhiệt hấp phụ đa lớp BET (từ đây gọi là phương pháp BET). Diện tích bề mặt của than được xác định dựa vào đường đẳng nhiệt hấp phụ - khử hấp phụ Nitơ, diện tích bề mặt riêng được tính từ phần tuyến tính trong phương trình BET, phương pháp t-plot được dùng để phân tích thể tích lỗ mao quản micro. Mẫu được đo trên máy đo TriStar 3000 V6.07 A tại Khoa Hóa học, Trường Đại học Sư phạm Hà Nội

2.3.4.2. Phương pháp hiển vi điện tử quét SEM và EDS

Cấu trúc, hình thái học và thành phần nguyên tố của vật liệu trước và sau biến tính được quan sát trên kính hiển vi điện tử quét bức xạ trường FE – SEM Hitachi S – 4800 (HI-9022-0003 - Nhật), tại Viện Khoa học Vật liệu – Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

2.3.4.3. Phương pháp nhiễu xạ tia X - XRD

Cấu trúc tinh thể của vật liệu trước và sau biến tính được xác định bằng phương pháp nhiễu xạ tia X với bước sóng $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$, dưới góc 2θ từ 10° đến 70° ở

tốc độ 3°/phút. Mẫu được đo trên máy XRD-D8 ADVANCE tại Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học tự nhiên – Đại học Quốc gia Hà Nội

2.3.4.4. Phương pháp phổ hồng ngoại biến đổi Fourier-FTIR

Các nhóm chức trên bề mặt của vật liệu trước và sau biến tính được đánh giá dựa trên phương pháp đo phổ hồng ngoại biến đổi Fourier FTIR, với vùng phổ đo từ 4000 đến 400 cm^{-1} . Mẫu được đo trên máy đo FTIR-6300 tại Viện Kỹ thuật Nhiệt Đới, Viện Hàn Lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

2.3.4.5. Phương pháp xác định pH điểm đẳng điện (pH_{PZC})

Giá trị pH mà ở đó các hạt trung hoà về điện gọi là điểm trung hoà điện tích (point of zero charge-PZC). Tại $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PZC}}$ phương trình $\text{M-OH} + \text{OH}^- \rightarrow \text{MO}^- + \text{H}_2\text{O}$ chiếm ưu thế và bề mặt các hạt mang điện tích âm, kết quả hấp phụ các cation tốt hơn. Trong khi đó, tại $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PZC}}$, phương trình $\text{M-OH} + \text{H}^+ \rightarrow \text{M-OH}_2^+$ chiếm ưu thế, tạo các hạt mang điện tích dương, kết quả hấp phụ các anion tốt hơn.

Để xác định điểm điện tích không của vật liệu nghiên cứu, dùng phương pháp chuẩn độ đo pH với chất điện ly là dung dịch muối KCl 0,1M ở 25°C để xác định pH_{PZC} của vật liệu [33]. Cách tiến hành gồm các bước như sau:

- Tiến hành pha dung dịch KCl với nồng độ 0,1 M. Chuẩn bị các bình tam giác và hút lấy 100ml dung dịch chứa KCl
- Điều chỉnh pH mỗi bình bằng dung dịch HCl hoặc NaOH 0,1M về các giá trị tương ứng là: 2, 4, 6, 8, 10, 12 (pH_i)
- Cân 1 gam vật liệu hấp phụ vào các bình tam giác rồi đậy kín, khuấy trộn, đem lắc trong 24h. Để lắng, lọc và đo giá trị pH thu được là pH_f

Lập đồ thị sự phụ thuộc $\Delta\text{pH}_i = \text{pH}_i - \text{pH}_f$ đồ thị này cắt trục hoành tại $\Delta\text{pH}_i = 0$ thì chính là pH_{PZC}

2.3.5. Phương pháp xác định Rhodamine B trong nước

Hàm lượng Rhodamine B trong nước được xác định bằng phương pháp trắc quang. Đo độ hấp thụ quang của dung dịch màu tại bước sóng 554 nm trên thiết bị so màu UV-Vis.

2.3.6. Phương pháp tính toán kết quả, xử lý số liệu

2.3.6.1. Tính toán dung lượng và hiệu suất hấp phụ tĩnh

Dung lượng hấp phụ Rhodamine B tại điểm cân bằng (q_e , mg/g) và tại thời gian t (q_t , mg/g) được tính toán theo công thức (2.7) và (2.8):

$$q_e = \frac{(C_o - C_e)V}{W} \quad (2.7)$$

$$q_t = \frac{(C_o - C_t)V}{W} \quad (2.8)$$

Hiệu suất hấp phụ tại thời điểm t được tính theo công thức (2.9):

$$H = \frac{C_o - C_t}{C_o} \times 100\% \quad (2.9)$$

Trong đó: + C_o , C_t và C_e : nồng độ Rhodamine B ban đầu, tại thời gian t và tại cân bằng, mg/L

+ V : thể tích dung dịch hấp phụ, L

+ W : khối lượng vật liệu hấp phụ, mg

2.3.6.2. Xử lý số liệu

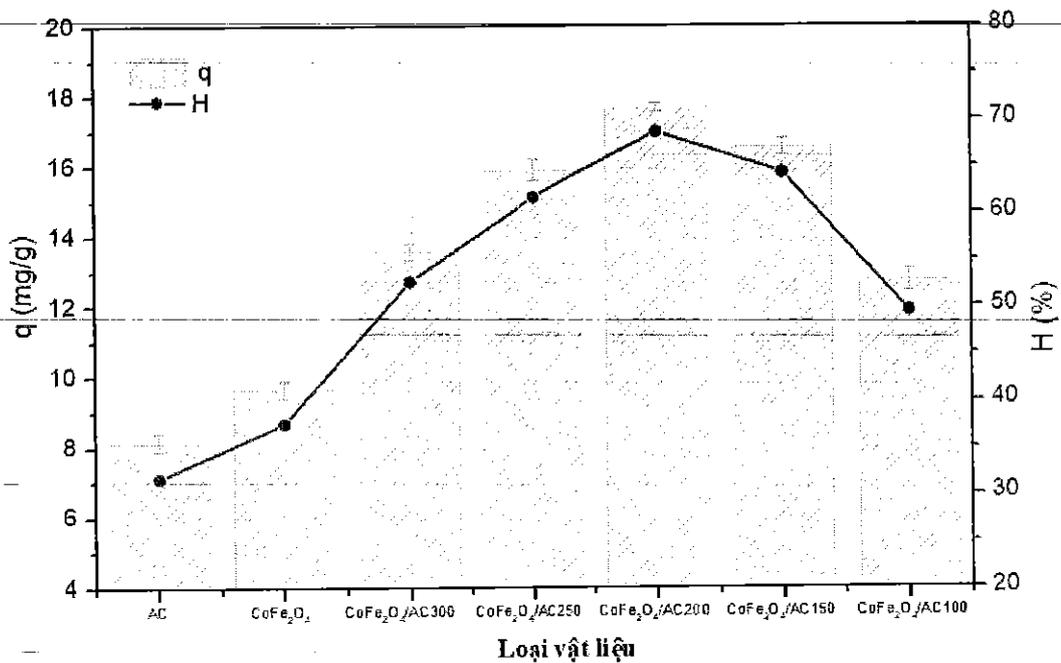
Tất cả các thí nghiệm đều được làm lặp lại 3 lần được thể hiện qua độ lệch chuẩn ở kết quả nghiên cứu. Dữ liệu thí nghiệm được phân tích bằng phần mềm Origin 8.5.1.

CHƯƠNG 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Ảnh hưởng của tỷ lệ Co:Fe:AC đến sự hấp phụ Rhodamine B

Nghiên cứu được tiến hành để đánh giá khả năng hấp phụ của than hoạt tính ban đầu, spinel CoFe_2O_4 và composite than hoạt tính/spinel ($\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{AC}$) ở đa dạng tỷ lệ Co:Fe:AC (1:2:300; 1:2:250; 1:2:200; 1:2:150 and 1:2:100). Các vật liệu này được khảo sát khả năng hấp phụ Rhodamine B bằng kỹ thuật hấp phụ tĩnh với liều lượng chất hấp phụ được sử dụng là 0.05 g/25 mL, nồng độ Rhodamine B ban đầu 50 mg/L, thời gian lắc 60 phút.

Kết quả khả năng hấp phụ Rhodamine B tương ứng với các loại vật liệu được thể hiện trên hình 3.1.



Hình 3.1. Ảnh hưởng của tỷ lệ Co:Fe:AC đến dung lượng và hiệu suất hấp phụ Rhodamine B

Qua đồ thị hình 3.1 có thể thấy khả năng hấp phụ Rhodamine B của $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{AC}$ tốt hơn của than hoạt tính (AC) và spinel (CoFe_2O_4). Dung lượng hấp phụ Rhodamine B của AC và spinel CoFe_2O_4 chỉ đạt 8,15 mg/g và 9,67 mg/g. Trong khi dung lượng hấp phụ Rhodamine B của $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{AC}$ tăng từ 13,57 mg/g đến 17,68 mg.g tương ứng với sự gia tăng của tỷ lệ Co:Fe trong $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{AC}$, cụ thể Co:Fe:AC ở các tỷ lệ 1:2:300; 1:2:250 and 1:2:200. Điều này là do sự tồn tại các

hạt nano CoFe_2O_4 trong cấu trúc của than hoạt tính AC, các hạt nano này có khả năng kết hợp cao với nhóm chức cacboxyl trong phân tử Rhodamine B [34]. Tuy nhiên khả năng hấp phụ của spinel gốc CoFe_2O_4 lại thấp hơn so với vật liệu composite $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{AC}$ do diện tích bề mặt riêng và thể tích lỗ rỗng xốp của spinel CoFe_2O_4 thấp [35]. Kết quả đồ thị hình 3.1 cũng cho thấy khả năng hấp phụ Rhodamine B giảm ở tỷ lệ Co:Fe:AC 1:2:150 và 1:2:100. Nguyên nhân có thể do sự bão hòa các vị trí hoạt hóa trên bề mặt $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{AC}$ dẫn đến không đủ vị trí hoạt hóa cho sự hấp phụ Rhodamine B [36]. Như vậy qua kết quả thí nghiệm có thể thấy composite $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{AC}$ được tổng hợp ở tỷ lệ Co:Fe:AC : 1:2:200 ($\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{AC}$ 200) có dung lượng hấp phụ Rhodamine B cao nhất và được chọn cho những nghiên cứu tiếp theo.

3.2. Đặc tính hóa lý của vật liệu composite $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{AC}$

Các loại vật liệu than hoạt tính (AC), composite $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{AC}200$ đã được gửi đi phân tích một số đặc tính vật lý như đã trình bày ở mục 2.3.4.

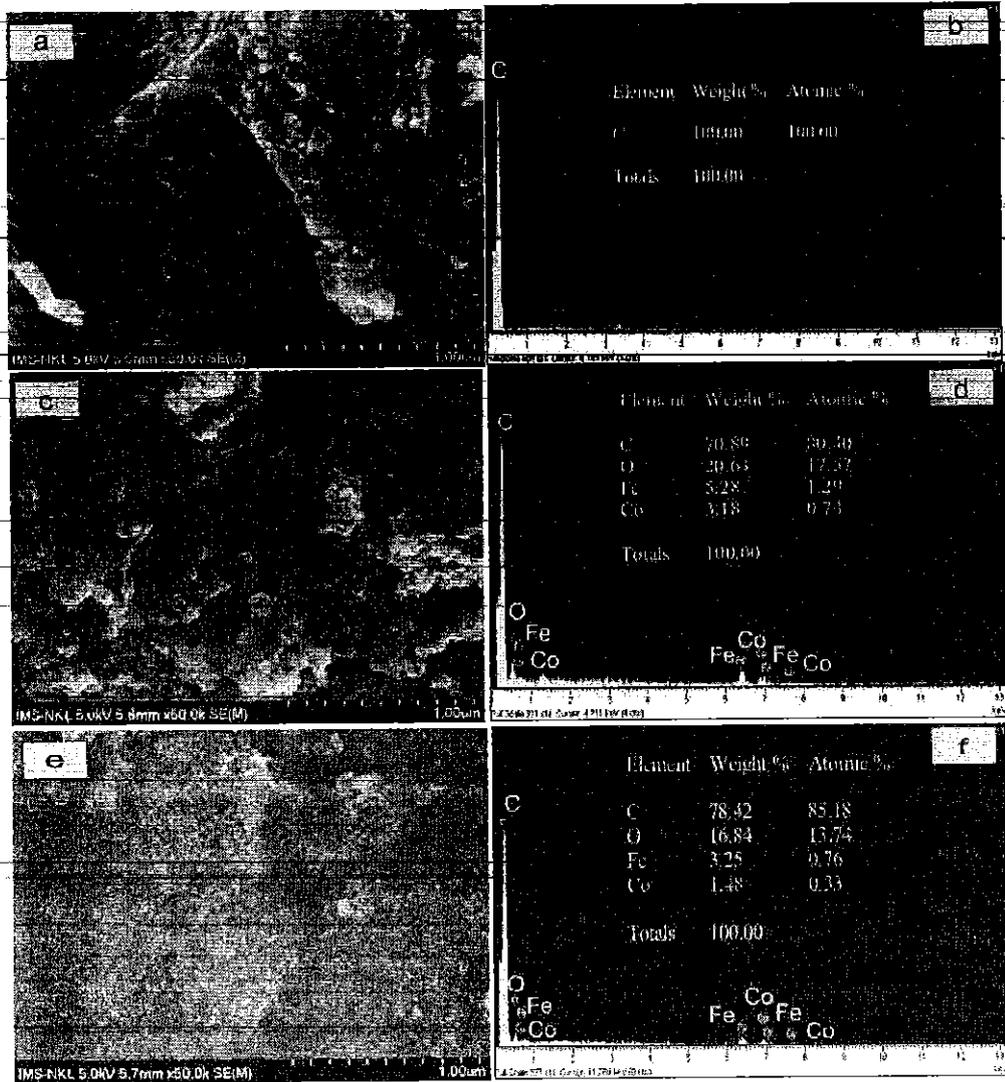
Kết quả xác định diện tích bề mặt BET và thể tích rỗng xốp của vật liệu được thể hiện ở bảng 3.1

Bảng 3.1. Diện tích bề mặt BET và thể tích rỗng xốp của vật liệu

Loại vật liệu	Diện tích bề mặt BET, m^2/g	Thể tích rỗng xốp, cm^3/g
AC	867,499	0,381
AC/ CoFe_2O_4 200	759,638	0,321

Như vậy có thể thấy diện tích bề mặt BET và thể tích rỗng xốp của vật liệu than hoạt tính AC cao hơn một chút so với vật liệu $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{AC}200$. Điều này có thể do các hạt CoFe_2O_4 đã được đưa vào bề mặt than hoạt tính [37]. Kết quả tương tự cũng đã được tìm thấy trong một số nghiên cứu về vật liệu composite oxit sắt/than hoạt tính [32], [38].

Kết quả hình ảnh SEM và phân tích EDS của các loại vật liệu được thể hiện trên hình 3.2



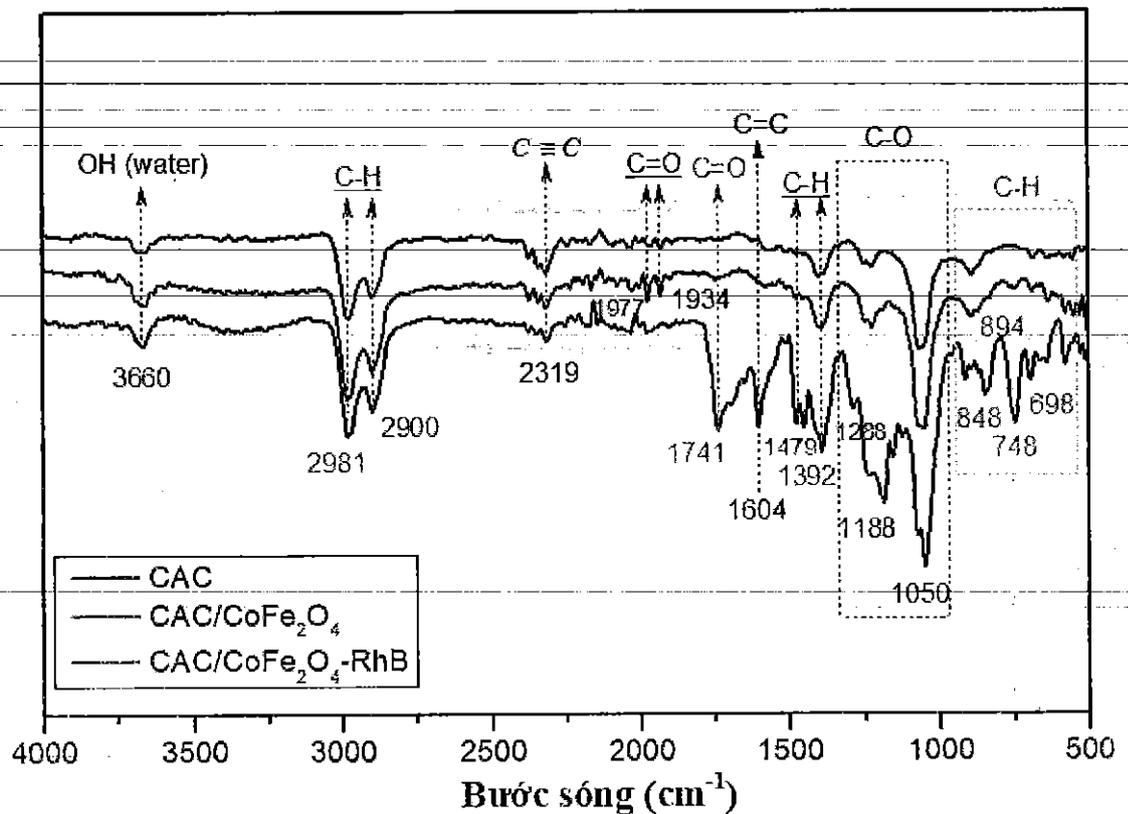
Hình 3.2. Kết quả phân tích SEM và EDS của một số loại vật liệu

Ghi chú: (a, b) – Than hoạt tính- AC; (c, d) - $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{AC}200$; (e, f) - $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{AC}200$ sau hấp phụ Rhodamine B

Qua kết quả hình 3.2 có thể thấy vật liệu than hoạt tính AC có cấu trúc bị biến đổi sau khi được composite với CoFe_2O_4 . Kết quả phân tích thành phần các nguyên tố của vật liệu (EDS) cũng cho thấy thành của vật liệu AC có thành phần 100% C. Tuy nhiên ở vật liệu $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{AC}200$ đã có sự xuất hiện của Co và Fe trong thành phần các nguyên tố, cụ thể phần trăm khối lượng các thành phần C, O Fe và Co lần lượt là 70,89%, 20,64%, 5,28% và 3,18%. Điều này cho thấy các hạt CoFe_2O_4 đã được đưa vào bề mặt than hoạt tính. Sau khi hấp phụ Rhodamine B tỷ

lệ phần trăm của nguyên tố C đã tăng lên 78,42% trong khi tỷ lệ các nguyên tố O, Fe, Co giảm xuống 16,84%, 3,25%, và 1,48%. Điều này cho thấy Rhodamine B đã được hấp phụ vào vật liệu $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{AC200}$.

Thành phần các nhóm chức ảnh hưởng đến sự hấp phụ Rhodamine B cũng đã được phân tích bằng phương pháp đo phổ hồng ngoại biến đổi Fourier FTIR được thể hiện trên hình 3.3.

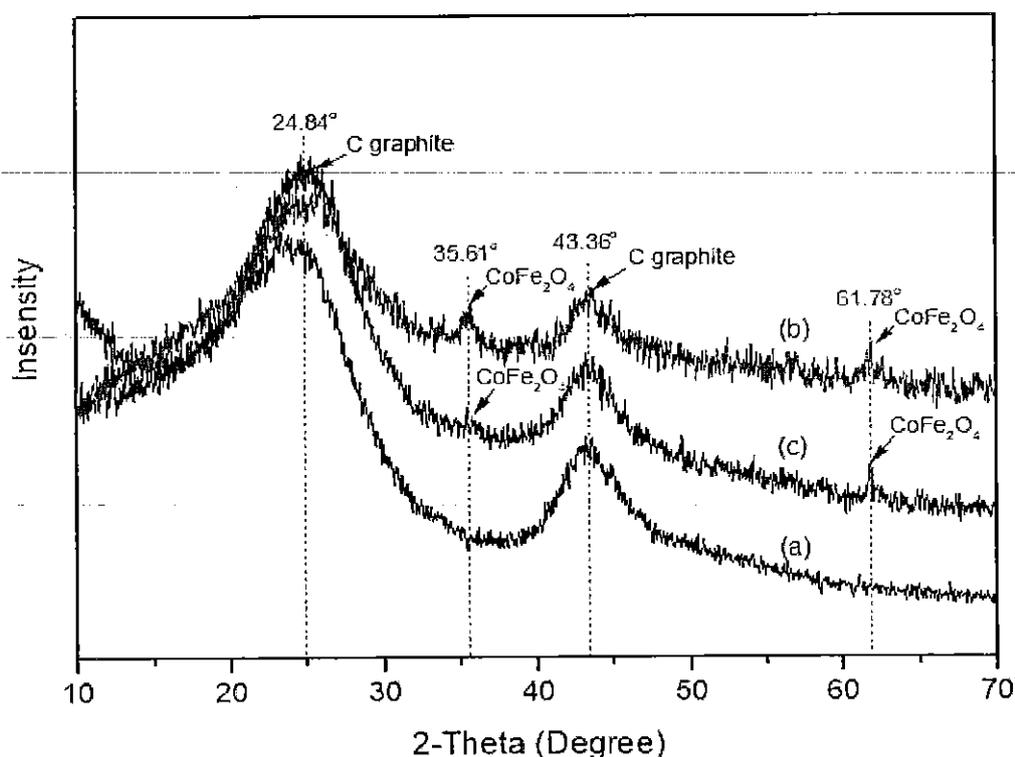


Hình 3.3. Phổ FTIR của (a) AC, (b) $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{AC200}$, (c) $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{AC200-RhB}$

Kết quả cho thấy ở cả ba mẫu vật liệu AC, $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{AC200}$ và $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{AC200-RhB}$ xuất hiện các đỉnh xung quanh giá trị 3660 cm^{-1} tương ứng với nhóm O-H [39], tại các giá trị 2981 cm^{-1} và 2900 cm^{-1} tương ứng với nhóm C-H trong alkan [40], tại giá trị 2319 cm^{-1} tương ứng với nhóm C≡C [41], tại giá trị 1392 cm^{-1} và 1479 cm^{-1} tương ứng với nhóm C-H [41], tại giá trị từ 1050 cm^{-1} đến 1288 cm^{-1} tương ứng với nhóm C-O [40]. Tuy nhiên ở mẫu vật liệu AC xuất hiện các đỉnh ở giá trị 1741 cm^{-1} và 1604 cm^{-1} tương ứng với nhóm C=O và nhóm C=C trong vòng thơm, nhưng các đỉnh này lại không xuất hiện ở mẫu vật liệu

$\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{AC200}$ và $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{AC200-RhB}$. Hơn nữa ở các mẫu vật liệu $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{AC200}$ và $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{AC200-RhB}$ xuất hiện các đỉnh mới ở 1977 cm^{-1} và 1934 cm^{-1} tương ứng với nhóm $\text{C}=\text{O}$ [42]. Điều này là do sự có mặt của các hạt CoFe_2O_4 trên bề mặt vật liệu $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{AC200}$ làm thay đổi và xuất hiện các nhóm chức mới. Các nhóm chức này có vai trò quan trọng trong hấp phụ thuốc nhuộm.

Kết quả phân tích nhiễu xạ tia X (XRD) của vật liệu AC, $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{AC200}$ và $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{AC200-RhB}$ được thể hiện ở hình 3.4. Qua hình 3.4 có thể thấy, vật liệu AC và $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{AC200}$ có cấu trúc tinh thể graphite với các đỉnh nhiễu xạ ở $24,84^\circ$ và $43,36^\circ$. Ở $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{AC200}$ và $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{AC200-RhB}$ có sự xuất hiện của các đỉnh mới ở $35,61^\circ$ và $61,78^\circ$ thể hiện sự xuất hiện của spinel CoFe_2O_4 [43]. Kết quả này đã một lần nữa khẳng định các hạt spinel CoFe_2O_4 đã được đưa vào than hoạt tính có vai trò trong việc gia tăng khả năng hấp phụ Rhodamine B của vật liệu $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{AC200}$.

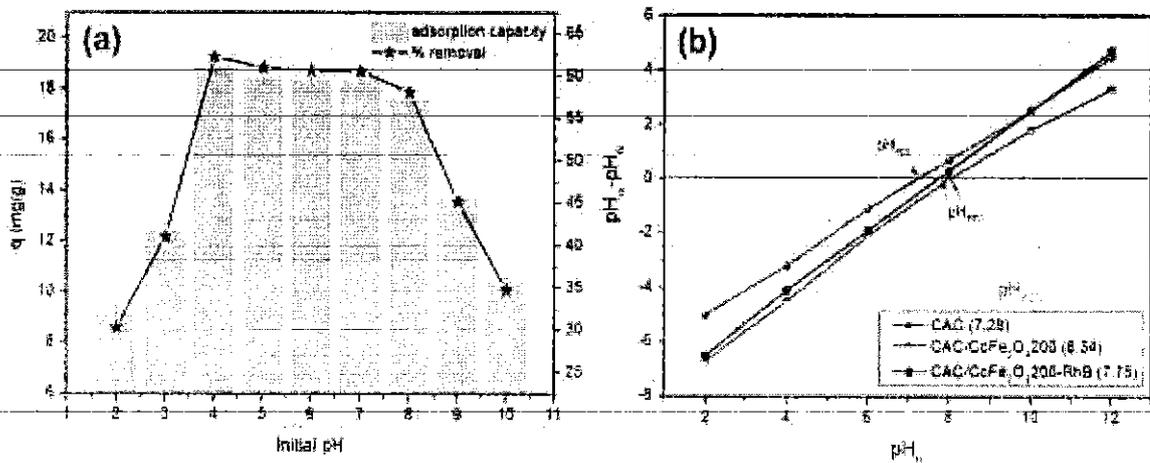


Hình 3.4. Kết quả phân tích XRD của (a) AC, (b) $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{AC200}$, (c) $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{AC200-RhB}$

3.3. Khảo sát khả năng hấp phụ Rhodamine B của vật liệu composite CoFe₂O₄/AC200

3.3.1. Ảnh hưởng của pH dung dịch hấp phụ

Trong quá trình hấp phụ pH dung dịch là một yếu tố quan trọng. Ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ Rhodamine B của vật liệu CoFe₂O₄/AC200 đã được nghiên cứu ở điều kiện: nồng độ đầu của Rhodamine B 50 mg/L, liều lượng vật liệu CoFe₂O₄/AC200 0.05 g/25 mL và lắc trong 60 phút ở nhiệt độ phòng (25±2°C), pH dung dịch thay đổi từ 2 đến 10. Kết quả ảnh hưởng của pH đến sự hấp phụ Rhodamine B được thể hiện ở hình 3.5a.



Hình 3.5. (a) Ảnh hưởng của pH dung dịch đến sự hấp phụ Rhodamine B của CoFe₂O₄/AC200; (b) pH_{PZC} của CoFe₂O₄/AC200

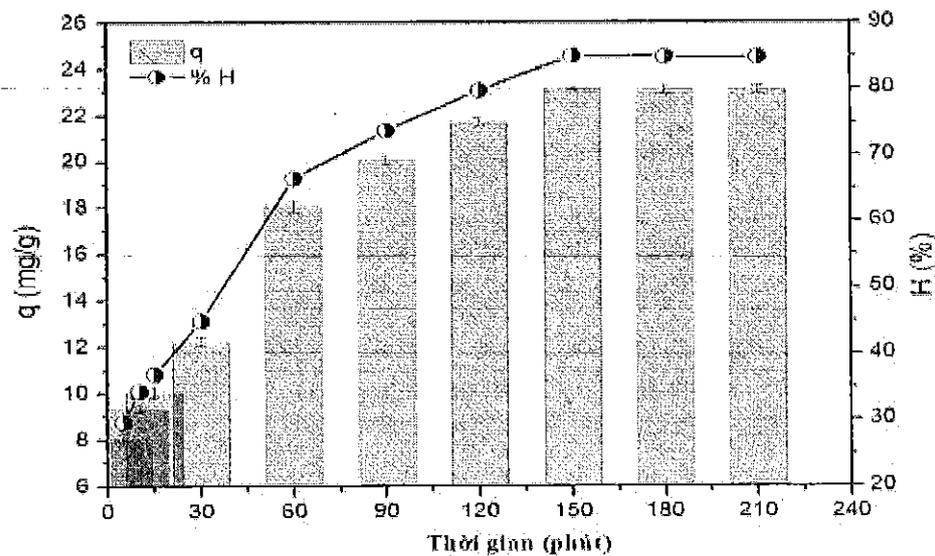
Kết quả hình 3.5a cho thấy hiệu suất và dung lượng hấp phụ Rhodamine B của CoFe₂O₄/AC200 phụ thuộc vào pH đầu của dung dịch. Cụ thể ở pH tăng từ 2 đến 4 hiệu suất và dung lượng hấp phụ Rhodamine B đã tăng nhanh từ 30,26 đến 60,98% và 9,14 đến 18,81 mg/g. Tuy nhiên ở khoảng pH từ 4 đến 8 dung lượng hấp phụ Rhodamine B của CoFe₂O₄/AC200 tương đối ổn định. Và ở pH từ 9 đến 10 hiệu suất và dung lượng hấp phụ đã giảm mạnh. Nguyên nhân do pH ảnh hưởng đến sự tồn tại của Rhodamine B trong dung dịch và điện tích bề mặt vật liệu hấp phụ. Ở pH < 3,5, Rhodamine B tồn tại ở dạng cation (RhB⁺) và phân tử ở dạng đơn chất. Khi pH > 3,5, Rhodamine B chủ yếu tồn tại ở dạng (RhB[±]). Hơn nữa, pH_{PZC} của CoFe₂O₄/AC200 là 8,34 (hình 3.5b). Do đó ở pH < 8,34, bề mặt vật liệu CoFe₂O₄/AC200 mang điện tích dương với nhiều ion H⁺, trong khi đó Rhodamine B

ở pH < 3,5 cũng tồn tại ở dạng cation. Do đó các ion H^+ trên bề mặt vật liệu sẽ cạnh tranh với các cation RhB^+ dẫn đến giảm khả năng hấp phụ của vật liệu [44]. Ở pH > 3,5, dung lượng hấp phụ đã tăng nhanh đáng kể do Rhodamine B đã chuyển sang dạng lưỡng cực RhB^\pm dẫn đến gia tăng tương tác tĩnh điện giữa các ion RhB^\pm và bề mặt vật liệu $CoFe_2O_4/AC200$ [45]. Tuy nhiên ở pH ≥ 9 , sự proton hóa Rhodamine B gia tăng, cùng với bề mặt vật liệu $CoFe_2O_4/AC200$ mạng điện tích âm dẫn đến sự giảm khả năng hấp phụ [46].

Như vậy pH dung dịch ảnh hưởng mạnh đến khả năng hấp phụ do ảnh hưởng đến các nhóm chức bề mặt và điện tích của vật liệu hấp phụ đồng thời ảnh hưởng đến sự tồn tại của các dạng ion Rhodamine B. Trong nghiên cứu này pH = 4 là tối ưu cho hấp phụ Rhodamine B của vật liệu $CoFe_2O_4/AC200$. Kết quả tương tự cũng đã được báo cáo ở một số nghiên cứu khác [44].

3.3.2. Ảnh hưởng của thời gian tiếp xúc

Ảnh hưởng của thời gian tiếp xúc đến sự hấp phụ Rhodamine B của vật liệu $CoFe_2O_4/AC200$ được nghiên cứu ở điều kiện: nồng độ Rhodamine B 50 mg/L, pH dung dịch bằng 4,0, liều lượng chất hấp phụ 0,05 g/25 mL, thời gian tiếp xúc thay đổi từ 5 – 210 phút. Kết quả được thể hiện ở hình 3.6.



Hình 3.6. Ảnh hưởng của thời gian tiếp xúc đến sự hấp phụ Rhodamine B của $CoFe_2O_4/AC200$

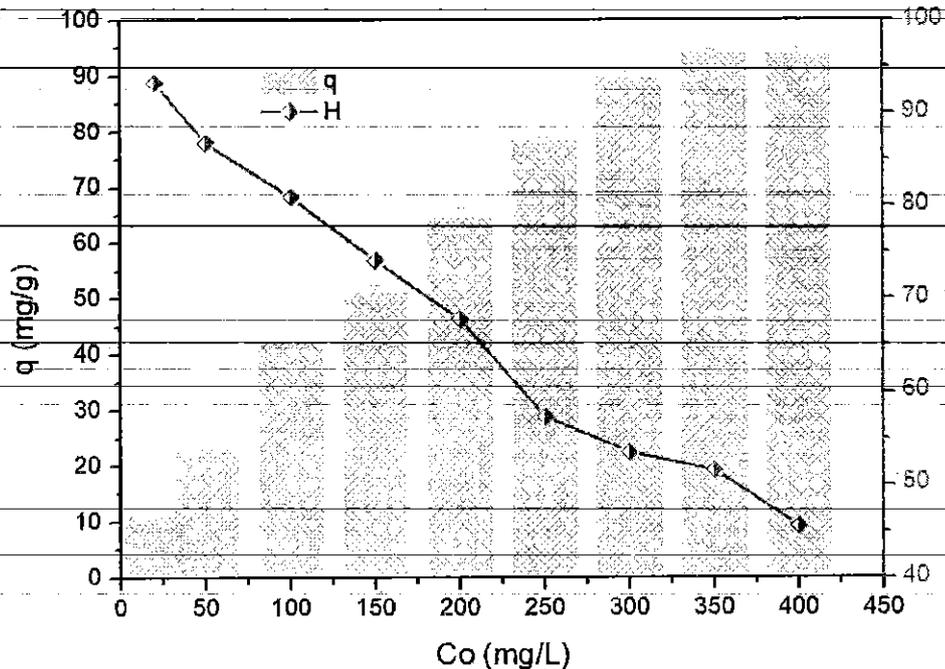
Từ hình 3.6 cho thấy dung lượng và hiệu suất hấp phụ Rhodamine B của vật liệu $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{AC200}$ gia tăng nhanh trong 60 phút đầu tiếp xúc, cụ thể dung lượng hấp phụ tăng từ 8,07 đến 18,09 mg/g và hiệu suất hấp phụ tăng từ 29,65 to 66,46%,. Tuy nhiên khi tiếp tục tăng thời gian tiếp xúc, khả năng hấp phụ Rhodamine B tăng chậm dần và đạt cân bằng ở 150 phút với dung lượng hấp phụ cực đại và hiệu suất hấp phụ cực đại đạt 23,14 mg/g và 84,98%. Nguyên nhân do trong giai đoạn đầu trên bề mặt vật liệu hấp phụ có số lượng lớn các vị trí hoạt động dẫn đến dung lượng hấp phụ tăng lên nhanh chóng. Sau đó số lượng vị trí hoạt động giảm dần, quá trình hấp phụ tăng chậm dần và đạt đến trạng thái cân bằng [47]. Trong nghiên cứu này 150 phút là thời gian vật liệu $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{AC200}$ hấp phụ Rhodamine B đạt trạng thái cân bằng. Kết quả này có xu hướng tương tự một số nghiên cứu hấp phụ Rhodamine B khác [48].

3.3.3. Ảnh hưởng của nồng độ đầu dung dịch Rhodamine B

Ảnh hưởng của nồng độ đầu dung dịch Rhodamine B ban đầu đến khả năng hấp phụ của vật liệu $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{AC200}$ đã được nghiên cứu ở điều kiện: nồng độ dung dịch Rhodamine B ban đầu trong khoảng từ 20 đến 400 mg/L, pH dung dịch bằng 4,0, liều lượng chất hấp phụ 50 g/25 mL, thời gian tiếp xúc 150 phút. Kết quả được thể hiện ở hình 3.7.

Có thể thấy dung lượng hấp phụ Rhodamine B của vật liệu $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{AC200}$ đã tăng và đạt cực đại 94,08 mg/g khi nồng độ Rhodamine B ban đầu tăng đến 350 mg/L. Tuy nhiên dung lượng hấp phụ không tiếp tục tăng và gần như ổn định khi tiếp tục tăng nồng độ dung dịch Rhodamine B ban đầu lớn hơn 350 mg/L. Đồng thời hiệu suất hấp phụ Rhodamine B giảm từ 93,29% xuống 45,65% khi nồng độ Rhodamine B tăng từ 20 đến 400 mg/L. Hiện tượng này do ở nồng độ Rhodamine B tăng đến 350 mg/L khả năng khuếch tán của chất bị hấp phụ nhanh hơn dẫn đến dung lượng hấp phụ tăng. Tuy nhiên, với cùng lượng chất hấp phụ số lượng tâm hoạt hóa bị giới hạn, do đó ở nồng độ Rhodamine B lớn hơn 350 mg/L, tỷ lệ giữa lượng vị trí hoạt động và ion Rhodamine B giảm dẫn đến giảm hiệu suất hấp phụ [47]. Một số nghiên cứu như nghiên cứu hấp phụ Rhodamine B bằng vật liệu

Kaolinite [48], nghiên cứu hấp phụ Rhodamine B bằng vật liệu MgO có sự hỗ trợ của các hạt Fe-Co-Mn [49] cũng cho kết quả tương tự.



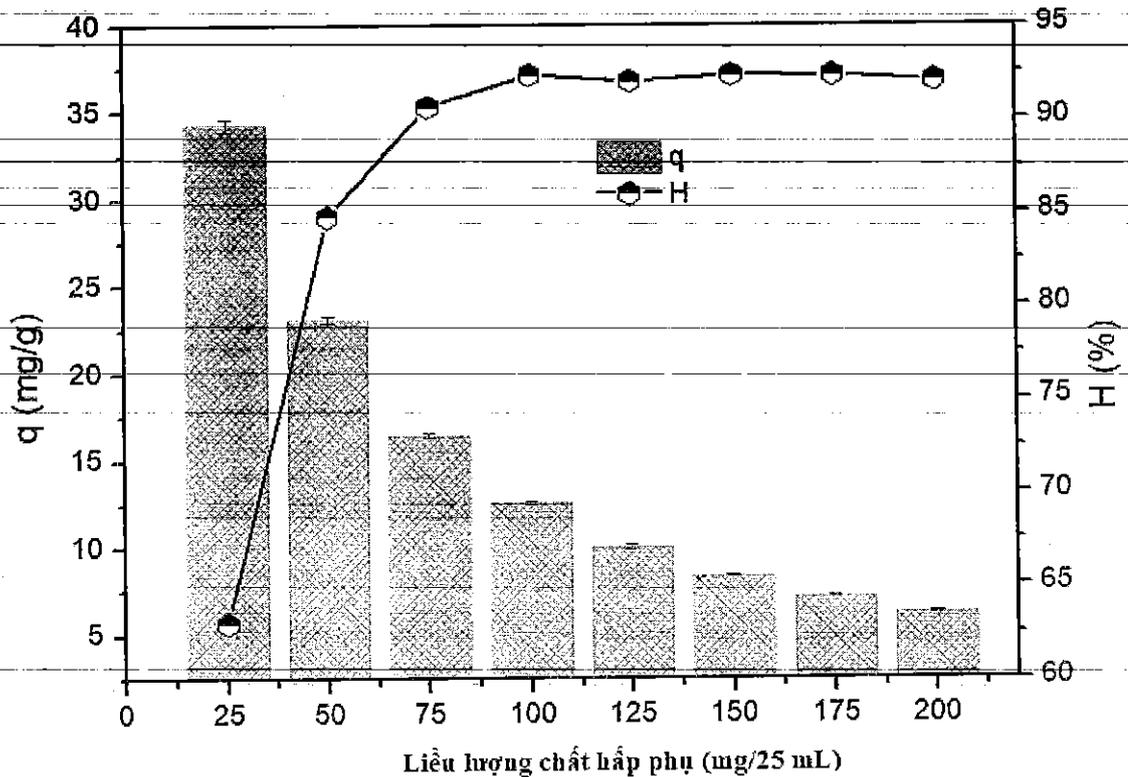
Hình 3.7. Ảnh hưởng của nồng độ đầu dung dịch Rhodamine B đến khả năng hấp phụ của vật liệu $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{AC200}$

3.3.4. Ảnh hưởng của liều lượng chất hấp phụ

Liều lượng chất hấp phụ là một yếu tố quan trọng ảnh hưởng đến quá trình hấp phụ do liên quan đến cân bằng chất hấp phụ - chất bị hấp phụ. Ảnh hưởng của liều lượng chất hấp phụ $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{AC200}$ đến sự hấp phụ Rhodamine B được nghiên cứu ở điều kiện: Liều lượng chất hấp phụ $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{AC200}$ từ 25 đến 200 mg/25 mL, pH dung dịch bằng 4, nồng độ đầu dung dịch Rhodamine B 50 mg/L và thời gian tiếp xúc ở 150 phút. Kết quả được thể hiện ở hình 3.8.

Có thể thấy hiệu suất hấp phụ Rhodamine B đã tăng nhanh từ 62,96% đến 92,34% khi liều lượng chất hấp phụ $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{AC200}$ tăng từ 25 đến 100 mg/25mL. Nguyên nhân do khi tăng liều lượng chất hấp phụ, các vị trí hoạt động trên bề mặt chất hấp phụ cũng tăng dẫn đến tăng hiệu suất hấp phụ [50]. Tuy nhiên khi tăng lượng chất hấp phụ từ 100 đến 200 mg/25 mL, hiệu suất hấp phụ đã không tiếp tục tăng mà được duy trì ổn định. Trong khi đó khi nồng độ Rhodamine B ban đầu tăng từ 20 đến 200 mg/25 mL, dung lượng hấp phụ đã giảm xuống từ 34,29 đến 6,26

mg/g. Điều này được giải thích do ở cùng nồng độ Rhodamine B ban đầu, khi tăng lượng chất hấp phụ sẽ dẫn đến sự bão hòa các vị trí hoạt động trên bề mặt $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{AC200}$ và giảm dung lượng hấp phụ [51]. Kết quả này đã khẳng định vai trò quan trọng của lượng chất hấp phụ đối với quá trình hấp phụ, điều mà cũng được khẳng định bởi những nghiên cứu khác [48], [52]



Hình 3.8. Ảnh hưởng của lượng chất hấp phụ đến khả năng hấp phụ Rhodamine B

3.3.5. Động học hấp phụ

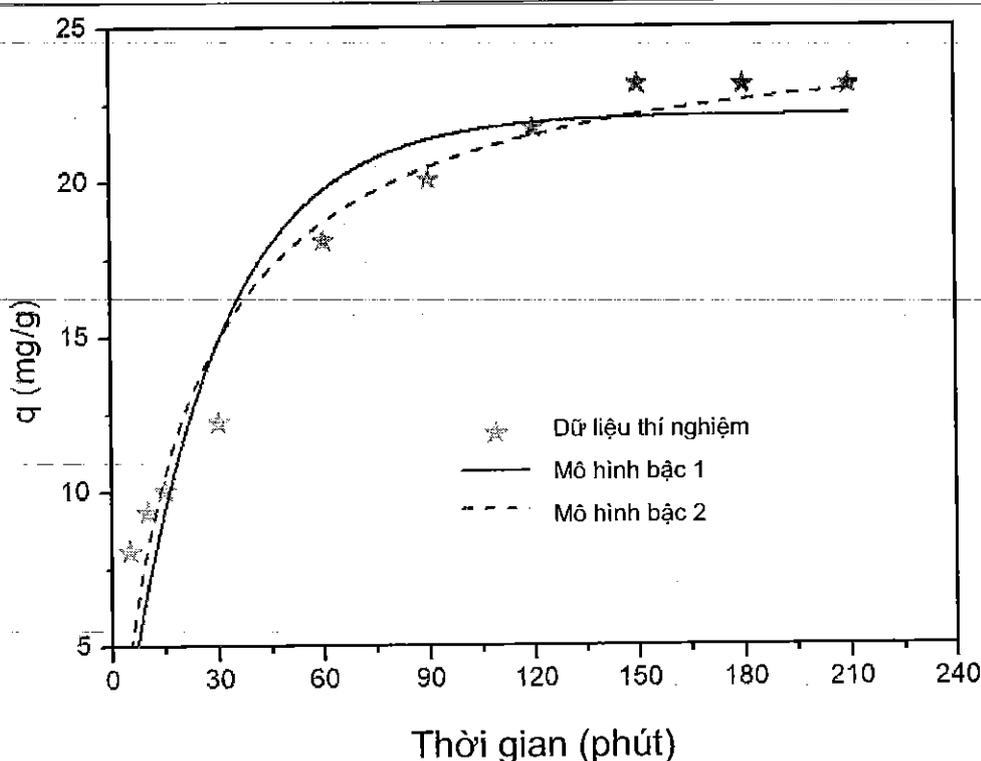
Động học hấp phụ Rhodamine B lên vật liệu $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{AC200}$ được phân tích dựa trên kết quả thực nghiệm ảnh hưởng của thời gian tiếp xúc đến dung lượng hấp phụ ở nồng độ đầu Rhodamine B 50 mg/L, pH dung dịch bằng 4,0, liều lượng chất hấp phụ 0,05 g/25 mL. Kết quả phân tích động học được thể hiện ở bảng 3.2 và hình 3.9.

Từ kết quả phân tích động học cho thấy ở mô hình động học bậc 2 hệ số tương quan $R^2 = 0,934$ cao hơn so với của mô hình bậc 1 ($R^2 = 0,874$). Đồng thời dung lượng hấp phụ ở trạng thái cân bằng $q_{e,u}$ tính toán theo mô hình bậc 2 là 25,26 mg/g

trương đối gần với kết quả thu được từ thí nghiệm $q_{e,m} = 23,14$ mg/g. Điều này cho thấy quá trình hấp phụ Rhodamine B trên vật liệu $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{AC200}$ tuân theo mô hình động học bậc 2. Đồng thời thể hiện rằng quá trình hấp phụ được điều khiển bởi hấp phụ hóa học liên quan đến lực hóa trị trao đổi ion [45]. Kết quả này tương tự với một số nghiên cứu khác đã được báo cáo về hấp phụ Rhodamine B lên vật liệu hấp phụ $\text{CoFe}_2\text{O}_4@vacancy@m\text{SiO}_2$ [47] và Zn/Co ZIF-derived carbon [53]

Bảng 3.2. Thông số mô hình động học hấp phụ Rhodamine B của vật liệu $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{AC200}$

Mô hình bậc 1			Mô hình bậc 2			$q_{e,m}$ (mg/g)
$q_{e,t}$ (mg/g)	k_1	R^2	$q_{e,t}$ (mg/g)	k_2	R^2	
22,17	0,037	0,874	25,26	0,0019	0,934	23,14



Hình 3.9. Mô hình động học hấp phụ Rhodamine B của vật liệu $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{AC200}$

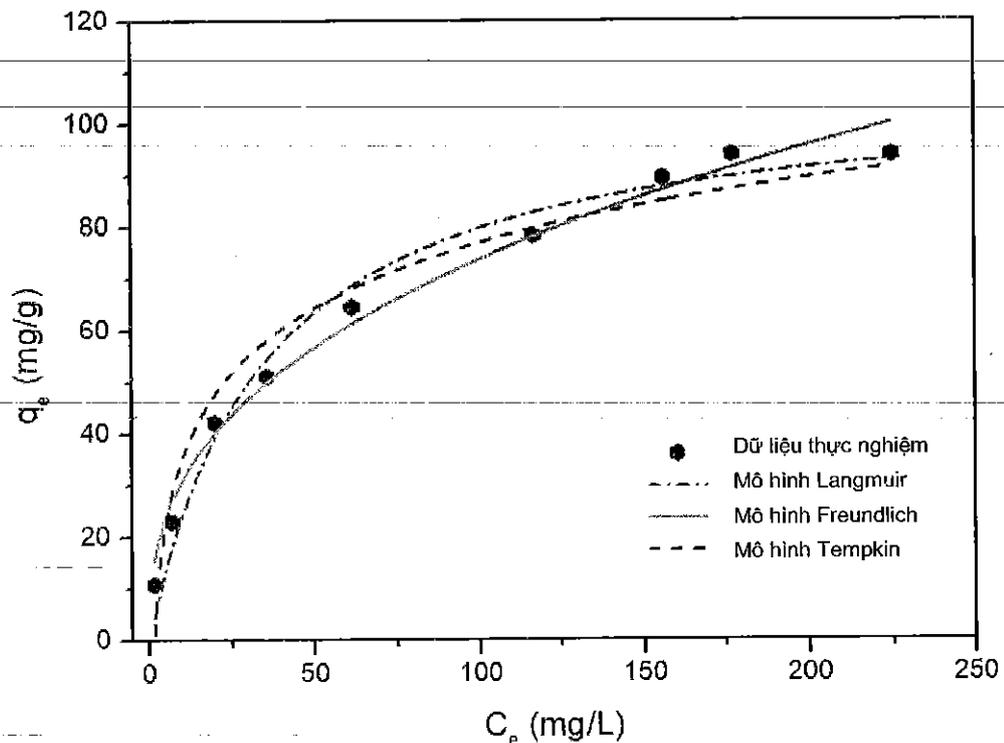
3.3.6. Đẳng nhiệt hấp phụ

Đẳng nhiệt hấp phụ Rhodamine B lên vật liệu $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{AC200}$ được phân tích theo mô hình đẳng nhiệt Langmuir, Freundlich and Tempkin dựa trên kết quả thực nghiệm ảnh hưởng của nồng độ dung dịch ban đầu đến dung lượng hấp phụ ở

thời gian tiếp xúc 150 phút, liều lượng chất hấp phụ 50 mg/25 mL, pH dung dịch đầu bằng 4. Kết quả phân tích đẳng nhiệt hấp phụ được thể hiện ở bảng 3.3 và hình 3.10.

Bảng 3.3. Thông số đẳng nhiệt hấp phụ Rhodamine B lên vật liệu CoFe₂O₄/AC200

Mô hình Langmuir		Mô hình Freundlich			Mô hình Tempkin			$q_{m(t)}$ (mg/g)	
q_m (mg/g)	K_L	R^2	K_F	$1/n$	R^2	A_T	b	R^2	
107,48	0,028	0,978	12,975	0,377	0,984	0,686	136,425	0,957	94,08



Hình 3.10 Đẳng nhiệt hấp phụ của Rhodamine B lên CoFe₂O₄/AC200

Kết quả cho thấy hệ số tương quan đạt được từ mô hình Freundlich $R^2 = 0,998$ cao hơn so với hệ số tương quan của mô hình Langmuir ($R^2 = 0,978$) và mô hình Tempkin ($R^2 = 0,957$). Điều này cho thấy sự hấp phụ Rhodamine B lên vật liệu CoFe₂O₄/AC200 phù hợp tốt với mô hình Freundlich, cơ chế hấp phụ đa lớp và bề mặt chất hấp phụ không đồng nhất [47]. Hơn nữa, giá trị $1/n$ tính toán từ mô hình đẳng nhiệt Freundlich là $0,377 < 1$, chứng tỏ rằng vật liệu CoFe₂O₄/AC200 phù hợp cho hấp phụ Rhodamine B [45]. Tuy nhiên, đối với mô hình Langmuir, hệ số tương

quan $R^2 = 0,978$, dung lượng hấp phụ cực đại q_m tính toán theo mô hình Langmuir là 107,48 mg/g khá gần với kết quả thu được từ thực nghiệm $q_{\text{max}} = 94,08$ mg/g. Điều này cho thấy cơ chế hấp phụ đơn lớp cũng đóng một vai trò quan trọng trong hấp phụ Rhodamine B lên bề mặt $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{AC200}$ [54].

KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ

1. Kết luận

Nghiên cứu đã tổng hợp vật liệu hấp phụ composite nano Spinel - than hoạt tính ($\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{AC}$) và ứng dụng hấp phụ xử lý Rhodamine B trong nước. Kết quả cho thấy đây là vật liệu tiềm năng với hiệu quả hấp phụ cao, phương pháp chế tạo khá đơn giản. Phân tích tính chất lý hóa của vật liệu composite nano Spinel - than hoạt tính ($\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{AC}$) thu được cho thấy các hạt CoFe_2O_4 được phân bố tốt trên bề mặt than hoạt tính. Kết quả khảo sát sự hấp phụ Rhodamine B trong nước của vật liệu $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{AC}$ cho thấy: Vật liệu có khả năng hấp phụ ổn định Rhodamine B trong nước ở pH =4; Dung lượng hấp phụ cực đại có thể đạt 94,08 mg/g; Mô hình động học bậc 2 và mô hình đẳng nhiệt Freundlich và Langmuir phù hợp với quá trình hấp phụ Rhodamine B lên $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{AC}$. Các hạt CoFe_2O_4 trên bề mặt vật liệu đóng vai trò quan trọng trong quá trình hấp phụ.

2. Kiến nghị

1. Cần tiếp tục nghiên cứu khả năng hấp phụ Rhodamine B của vật liệu $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{AC}$ bằng kỹ thuật hấp phụ động và trên quy mô pilot để có thể ứng dụng những vật liệu này trong xử lý nguồn nước ô nhiễm thuốc nhuộm.

2. Cần nghiên cứu ảnh hưởng của các yếu tố ô nhiễm khác trong nước thải đến sự hấp phụ Rhodamine B của vật liệu $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{AC}$

3. Cần tiếp tục nghiên cứu khả năng hấp phụ của vật liệu $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{AC}$ với các thành phần ô nhiễm khác trong nước. Đồng thời sự ảnh hưởng qua lại của các yếu tố ô nhiễm trong nước thải đến quá trình hấp phụ.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] L. T. M. Hoa, “Nghiên cứu tổng hợp và đặc trưng vật liệu mới, cấu trúc Nano ứng dụng trong quang hóa xúc tác phân hủy thuốc nhuộm,” Viện Hàn Lâm Khoa Học và Công Nghệ Việt Nam, 2016.
- [2] H. Q. Ánh *et al.*, “Nghiên cứu khả năng hấp phụ thuốc nhuộm RR195 trong dung dịch nước bằng vật liệu Graphen oxit và Graphen,” *Tạp chí phân tích Hóa, Lý và Sinh học*, vol. 20, no. 4, pp. 20–27, 2015.
- [3] Đ. V. Long, “Nghiên cứu hấp phụ thuốc nhuộm Rhodamine B bằng vật liệu hấp phụ từ bã mía đã qua xử lý NaOH và NaOH/H₂O₂,” Đại học Đà Nẵng, 2018.
- [4] K. Shen and M. A. Gondal, “Removal of hazardous Rhodamine dye from water by adsorption onto exhausted coffee ground,” *J. Saudi Chem. Soc.*, vol. 21, pp. S120–S127, 2017.
- [5] D. T. B. Ngọc, N. T. M. Lương, and N. T. Thành, “Nghiên cứu khả năng hấp phụ thuốc nhuộm methylen xanh của vật liệu hấp phụ chế tạo từ lõi ngô và vỏ ngô,” *Khoa học và Công nghệ Lâm nghiệp*, vol. 2, pp. 77–81, 2013.
- [6] Đ. T. T. Ái, “Khảo sát khả năng hấp phụ chất màu Xanh Methylen trong môi trường nước của vật liệu CoFe₂O₄/Bentonit,” vol. 11, no. 2, pp. 236–238, 2013.
- [7] L. V. Cát, *Hấp phụ và trao đổi ion trong kỹ thuật xử lý nước và nước thải*. NXB Thống Kê, 2002.
- [8] V. T. Mai, “Nghiên cứu chế tạo than biến tính từ lõi ngô định hướng ứng dụng xử lý Amoni trong nước thải sinh hoạt,” Luận án tiến sĩ kỹ thuật Môi trường, Viện Hàn Lâm Khoa Học và Công Nghệ Việt Nam, 2018.
- [9] T. V. Nhân, *Hóa lý tập II*. Hà Nội: NXB Giáo dục, 1999.
- [10] L. V. Cát, *Cơ sở hóa học và kỹ thuật xử lý nước thải*. Hà Nội: NXB Thanh Niên, 1999.
- [11] N. V. N. Phạm Hùng Việt, Trần Tứ Hiều, *Hóa học môi trường*. Hà Nội: NXB

Khoa học Kỹ thuật, 2000.

- [12] N. Bin, *Giáo trình các quá trình, thiết bị trong công nghệ hóa chất và thực phẩm*, Tập 4. Hà Nội: NXB Khoa học và Kỹ thuật, 2004.
- [13] X. Zhang *et al.*, “Removal and recovery of Cr(VI) from wastewater by maghemite nanoparticles,” *Water Res.*, vol. 256, no. 18, pp. 1–10, 2018.
- [14] Y. Chen, B. Wang, J. Xin, P. Sun, and D. Wu, “Adsorption behavior and mechanism of Cr(VI) by modified biochar derived from *Enteromorpha prolifera*,” *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, vol. 164, pp. 440–447, 2018.
- [15] X. Zhou, Y. Liu, J. Zhou, J. Guo, J. Ren, and F. Zhou, “Efficient removal of lead from aqueous solution by urea-functionalized magnetic biochar: Preparation, characterization and mechanism study,” *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, vol. 91, pp. 457–467, 2018.
- [16] T. M. Hân, *Thu hồi và tái sử dụng Cr(VI) bằng phương pháp điện hóa từ dung dịch*. Hà Nội: Viện kỹ thuật nhiệt đới và bảo vệ môi trường, 2018.
- [17] P. Thảo, “Nghiên cứu khả năng hấp phụ Florua của vật liệu than hoạt tính tẩm sắt,” Trường Đại học Khoa học Tự nhiên - Đại học quốc gia, Hà Nội, 2016.
- [18] H. H. Trung, “Khảo sát khả năng hấp phụ ion Crom (VI) trong nước bằng vật liệu-hấp phụ điều chế từ mụn dừa đã loại lignin,” *Trường Đại học Cần Thơ*, 2017.
- [19] T. T. Huyền, “Nghiên cứu khả năng hấp phụ Cr(VI) của vật liệu chế tạo từ thân cây sen và thử nghiệm xử lý môi trường,” Trường Đại học Sư phạm – Đại học Thái Nguyên, 2017.
- [20] Q. An, X. Q. Li, H. Y. Nan, Y. Yu, and J. N. Jiang, “The potential adsorption mechanism of the biochars with different modification processes to Cr(VI),” *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 25, no. 31, pp. 31346–31357, 2018.
- [21] H. Deveci and Y. Kar, “Adsorption of hexavalent chromium from aqueous solutions by bio-chars obtained during biomass pyrolysis,” *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 19, no. 1, pp. 190–196, 2013.

- [22] X. Hu *et al.*, “Effects of biomass pre-pyrolysis and pyrolysis temperature on magnetic biochar properties,” *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 127, pp. 196–202, 2017.
- [23] G. Z. Kyzas, “Commercial Coffee Wastes as Materials for Adsorption of Heavy Metals from Aqueous Solutions,” pp. 1826–1840, 2012.
- [24] X. Zhang, L. Zhang, and A. Li, “Eucalyptus sawdust derived biochar generated by combining the hydrothermal carbonization and low concentration KOH modification for hexavalent chromium removal,” *J. Environ. Manage.*, vol. 206, pp. 989–998, 2018.
- [25] P. V. Thịnh, “Nghiên cứu tổng hợp vật liệu từ tính trên nền graphit Việt Nam ứng dụng trong xử lý môi trường ô nhiễm màu hữu cơ,” Viện Hàn Lâm Khoa Học và Công Nghệ Việt Nam, 2019.
- [26] W. Konicki, D. Sibera, E. Mijowska, Z. Lendzion-Bieluń, and U. Narkiewicz, “Equilibrium and kinetic studies on acid dye Acid Red 88 adsorption by magnetic ZnFe₂O₄ spinel ferrite nanoparticles,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 398, pp. 152–160, 2013.
- [27] I. Khosravi and M. Eftekhar, “Characterization and evaluation catalytic efficiency of NiFe₂O₄ nano spinel in removal of reactive dye from aqueous solution,” *Powder Technol.*, vol. 250, no. 3, pp. 147–153, 2013.
- [28] Y. D. Liang, Y. J. He, T. T. Wang, and L. H. Lei, “Adsorptive removal of gentian violet from aqueous solution using CoFe₂O₄/activated carbon magnetic composite,” *J. Water Process Eng.*, vol. 27, no. November 2018, pp. 77–88, 2019.
- [29] X. L. Peng *et al.*, “Magnetic response and adsorptive properties for methylene blue of CoFe₂O₄/Co_xFe_y/activated carbon magnetic composites,” *J. Alloys Compd.*, vol. 617, pp. 622–626, 2014.
- [30] D. H. K. Reddy and Y. S. Yun, “Spinel ferrite magnetic adsorbents: Alternative future materials for water purification?,” *Coord. Chem. Rev.*, vol. 315, pp. 90–111, 2016.

- [31] N. T. M. Việt, “Nghiên cứu khả năng hấp phụ Methylen xanh và Methyl da cam của vật liệu đá ong biến tính,” *Tạp chí phân tích Hóa, Lý và Sinh học*, vol. 20, no. 4, pp. 303–310, 2015.
- [32] L. Ai, H. Huang, Z. Chen, X. Wei, and J. Jiang, “Activated carbon / CoFe₂O₄ composites: Facile synthesis, magnetic performance and their potential application for the removal of malachite green from water,” vol. 156, pp. 243–249, 2010.
- [33] W. Tran HN, Nguyen DT, Le GT, Tomul F, Lima EC, V. SH, Sarmah AK, Nguyen HQ, Nguyen PT, Nguyen DD, Nguyen TV, and C. H.-P. S, Vo D-VietN, “Adsorption mechanism of hexavalent chromium onto layered double hydroxides-based adsorbents: A systematic in-depth review.” *Journal of Hazardous Materials*, 2019.
- [34] M. Dong *et al.*, “Amino acid-assisted synthesis of superparamagnetic CoFe₂O₄ nanostructures for the selective adsorption of organic dyes,” *RSC Adv.*, vol. 3, no. 29, pp. 11628–11633, 2013.
- [35] Y. Liang, Y. He, T. Wang, and L. Lei, “Adsorptive removal of gentian violet from aqueous solution using CoFe₂O₄ / activated carbon magnetic composite,” *J. Water Process Eng.*, vol. 27, no. July 2018, pp. 77–88, 2019.
- [36] J.-H. Park, J. J. Wang, R. Xiao, N. Tafti, R. D. DeLaune, and D.-C. Seo, “Degradation of Orange G by Fenton-like reaction with Fe-impregnated biochar catalyst,” *Bioresour. Technol.*, vol. 249, pp. 368–376, 2018.
- [37] N. Yang, S. Zhu, D. Zhang, and S. Xu, “Synthesis and properties of magnetic Fe₃O₄-activated carbon nanocomposite particles for dye removal,” *Mater. Lett.*, vol. 62, no. 4, pp. 645–647, 2008.
- [38] C. S. Castro, M. C. Guerreiro, M. Gonçalves, L. C. A. Oliveira, and A. S. Anastácio, “Activated carbon/iron oxide composites for the removal of atrazine from aqueous medium,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 164, no. 2, pp. 609–614, 2009.
- [39] J. Lu, F. Fu, L. Zhang, and B. Tang, “Insight into efficient co-removal of

- Se(IV) and Cr(VI) by magnetic mesoporous carbon microspheres: Performance and mechanism,” *Chem. Eng. J.*, vol. 346, pp. 590–599, 2018.
- [40] S. M. Anisuzzaman, C. G. Joseph, Y. H. Taufiq-Yap, D. Krishnaiah, and V. V Tay, “Modification of commercial activated carbon for the removal of 2,4-dichlorophenol from simulated wastewater,” *J. King Saud Univ. - Sci.*, vol. 27, no. 4, pp. 318–330, 2015.
- [41] W. Ding, X. Dong, I. M. Ime, B. Gao, and L. Q. Ma, “Pyrolytic temperatures impact lead sorption mechanisms by bagasse biochars,” *Chemosphere*, vol. 105, pp. 68–74, 2014.
- [42] Y. He *et al.*, “A Novel Method for Fabricating Wearable, Piezoresistive, and Pressure Sensors Based on Modified-Graphite/Polyurethane Composite Films,” *Mater. (Basel, Switzerland)*, vol. 10, no. 7, p. 684, Jun. 2017.
- [43] W. Yin, S. Hao, and H. Cao, “Solvothermal synthesis of magnetic CoFe₂O₄/rGO nanocomposites for highly efficient dye removal in wastewater,” *RSC Adv.*, vol. 7, no. 7, pp. 4062–4069, 2017.
- [44] L. Ding *et al.*, “Adsorption of Rhodamine-B from aqueous solution using treated rice husk-based activated carbon,” *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 446, pp. 1–7, 2014.
- [45] L. Azeez, A. Lateef, S. A. Adebisi, and A. O. Oyedeji, “Novel biosynthesized silver nanoparticles from cobweb as adsorbent for Rhodamine B: equilibrium isotherm, kinetic and thermodynamic studies,” *Applied Water Science*, vol. 8, no. 1. 2018.
- [46] R. Jain, M. Mathur, S. Sikarwar, and A. Mittal, “Removal of the hazardous dye rhodamine B through photocatalytic and adsorption treatments,” *J. Environ. Manage.*, vol. 85, no. 4, pp. 956–964, 2007.
- [47] H. Lu, Y. Li, Y. Wang, and X. Li, “Preparation of CoFe₂O₄@vacancy@mSiO₂ core-shell composites for removal of organic pollutant in aqueous solution,” *J. Saudi Chem. Soc.*, vol. 23, no. 5, pp. 536–545, 2019.

- [48] T. A. Khan, S. Dahiya, and I. Ali, "Use of kaolinite as adsorbent: Equilibrium, dynamics and thermodynamic studies on the adsorption of Rhodamine B from aqueous solution," *Appl. Clay Sci.*, vol. 69, pp. 58–66, 2012.
- [49] S. Rahdar, A. Rahdar, M. N. Zafar, S. S. Shafqat, and S. Ahmadi, "Synthesis and characterization of MgO supported Fe–Co–Mn nanoparticles with exceptionally high adsorption capacity for Rhodamine B dye," *J. Mater. Res. Technol.*, vol. 8, no. 5, pp. 3800–3810, 2019.
- [50] H. Mittal and S. B. Mishra, "Gum ghatti and Fe₃O₄ magnetic nanoparticles based nanocomposites for the effective adsorption of rhodamine B," *Carbohydr. Polym.*, vol. 101, pp. 1255–1264, 2014.
- [51] A. E. Pirbazari, E. Saberikhah, and S. S. H. Kozani, "Fe₃O₄–wheat straw: preparation, characterization and its application for methylene blue adsorption," *Water Resour. Ind.*, vol. 7–8, pp. 23–37, 2014.
- [52] F. A. Adekola, S. B. Ayodele, and A. A. Inyinbor, "Activated biochar prepared from plaintain peels: Characterization and Rhodamine B adsorption data set," *Chem. Data Collect.*, vol. 19, p. 100170, 2019.
- [53] J. Zhang, X. Yan, X. Hu, R. Feng, and M. Zhou, "Direct carbonization of Zn/Co zeolitic imidazolate frameworks for efficient adsorption of Rhodamine B," *Chem. Eng. J.*, vol. 347, pp. 640–647, 2018.
- [54] A. A. Inyinbor, F. A. Adekola, and G. A. Olatunji, "Kinetics, isotherms and thermodynamic modeling of liquid phase adsorption of Rhodamine B dye onto *Raphia hookerie* fruit epicarp," *Water Resour. Ind.*, vol. 15, pp. 14–27, 2016.

Danh mục sản phẩm đạt được của đề tài

1. Le Phuong Hoang, Huu Tap Van, Thi Thuy Hang Nguyen, Van Quang Nguyen and Phan Quang Thang (2020), "Coconut Shell Activated Carbon/CoFe₂O₄ Composite for the Removal of Rhodamine B from Aqueous Solution", *Journal of Chemistry*, Volume 2020, <https://doi.org/10.1155/2020/9187960>

**ĐẠI HỌC THÁI NGUYÊN
TRƯỜNG ĐẠI HỌC KỸ THUẬT CÔNG NGHIỆP**

**THUYẾT MINH
ĐỀ TÀI KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ
CẤP TRƯỜNG NĂM 2019**

**Đề tài: Nghiên cứu khả năng hấp phụ một số loại thuốc nhuộm trong
nước bằng vật liệu composite nano Spinel - than hoạt tính
($\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{AC}$)**

Mã số: T2019-B27

Chủ nhiệm đề tài: TS. Hoàng Lê Phương

THÁI NGUYÊN - 2019

**THUYẾT MINH ĐỀ TÀI
KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ CẤP TRƯỜNG**

1. TÊN ĐỀ TÀI: Nghiên cứu khả năng hấp phụ một số loại thuốc nhuộm trong nước bằng vật liệu composite nano Spinel - than hoạt tính ($CoFe_2O_4/AC$)	2. MÃ SỐ: T2019-B27
3. LĨNH VỰC NGHIÊN CỨU Khoa học Tự nhiên <input checked="" type="checkbox"/> Khoa học KT và CN <input type="checkbox"/> Khoa học Y, dược <input type="checkbox"/> Khoa học Nông nghiệp <input type="checkbox"/> Khoa học Xã hội <input type="checkbox"/> Khoa học Nhân văn <input type="checkbox"/>	4. LOẠI HÌNH NGHIÊN CỨU Cơ bản <input checked="" type="checkbox"/> Ứng dụng <input type="checkbox"/> Triển khai <input type="checkbox"/>

5. THỜI GIAN THỰC HIỆN **12 tháng**
 Từ tháng 7 năm 2019 đến tháng 7 năm 2020

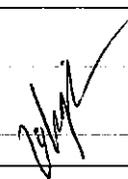
7. CHỦ NHIỆM ĐỀ TÀI

Họ và tên: Hoàng Lê Phương	Học vị: Tiến sĩ
Chức danh khoa học: Chủ nhiệm đề tài	Năm sinh: 1980
Địa chỉ cơ quan: Khoa Xây dựng và Môi trường	Điện thoại di động: 0904537587
Điện thoại cơ quan: 0280 3947 149	Fax:
E-mail: phuongqtn@gmail.com	

7. NHỮNG THÀNH VIÊN THAM GIA NGHIÊN CỨU ĐỀ TÀI

TT	Họ và tên	Đơn vị công tác và lĩnh vực chuyên môn	Nội dung nghiên cứu cụ thể được giao	Chữ ký
1	Nguyễn Thị Thúy Hằng	Bộ môn Hóa Lý - Khoa khoa học cơ bản - ĐH Kỹ thuật Công nghiệp - ĐH Thái Nguyên	Thư ký khoa học Nghiên cứu xác định tỷ lệ thích hợp giữa các chất trong quá trình tạo vật liệu composite nano Spinel - than hoạt tính ($CoFe_2O_4/AC$) Xác định đặc trưng, cấu trúc của vật liệu hấp phụ thông qua các phép phân tích (SEM, BET, XRD, FTIR,...). Nghiên cứu khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến	



			quá trình hấp phụ của vật liệu	
2	Vũ Thị Thùy Trang	Bộ môn Kỹ thuật Môi trường – Khoa Xây dựng và Môi trường - ĐH Kỹ thuật Công nghiệp - ĐH Thái Nguyên	Thành viên nghiên cứu chính Nghiên cứu xác định tỷ lệ thích hợp giữa các chất trong quá trình tạo vật liệu composite nano Spinel - than hoạt tính (CoFe ₂ O ₄ /AC) Nghiên cứu khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình hấp phụ của vật liệu	
3	Hoàng Thị Kim Dung	Bộ môn Kỹ thuật Môi trường – Khoa Xây dựng và Môi trường - ĐH Kỹ thuật Công nghiệp - ĐH Thái Nguyên	Thành viên nghiên cứu Nghiên cứu khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình hấp phụ của vật liệu	

8. ĐƠN VỊ PHỐI HỢP CHÍNH

Tên đơn vị trong và ngoài nước	Nội dung phối hợp nghiên cứu	Họ và tên người đại diện đơn vị
Khoa Khoa học và trái đất – Trường ĐH Khoa học Thái Nguyên	Xác định khả năng hấp phụ chất màu trong nước của vật liệu	PGS.TS Ngô Văn Giới

18/01/2018

9. TỔNG QUAN TÌNH HÌNH NGHIÊN CỨU THUỘC LĨNH VỰC CỦA ĐỀ TÀI Ở TRONG VÀ NGOÀI NƯỚC

9.1. Tổng quan tình hình nghiên cứu thuộc lĩnh vực của đề tài: *(Mức độ đầy đủ, hợp lý trong việc đánh giá tình hình nghiên cứu trong và ngoài nước; thành công và hạn chế của công trình liên quan; mức độ cập nhật thông tin mới nhất về lĩnh vực nghiên cứu)*

Trên thế giới hiện nay việc nghiên cứu hấp phụ các loại thuốc nhuộm trong nước đang rất được quan tâm do những tác hại của các loại thuốc nhuộm này đối với môi trường, hệ sinh thái và con người. Mục đích của các nghiên cứu là tìm ra loại vật liệu có khả năng hấp phụ cao, độ bền cao và có thể sử dụng nhiều lần. Vật liệu nano Spinel (MFe_2O_4) là một trong những loại vật liệu đang được tập trung nghiên cứu do có diện tích bề mặt lớn, hiệu quả hấp phụ cao và có thể thu hồi tái sử dụng dễ dàng. Konicki và cộng sự đã nghiên cứu hấp phụ thuốc nhuộm AR88 bằng vật liệu spinel $ZnFe_2O_4$, kết quả cho thấy dung lượng hấp phụ đạt được là 111 mg/g cao hơn hẳn so với vật liệu hấp phụ thông thường như đất sét tự nhiên (Konicki et al, 2013). Theo Khosravi và cộng sự (Khosravi & Eftekhari, 2013) việc sử dụng vật liệu hấp phụ spinel $NiFe_2O_4$ có thể loại bỏ 90% thuốc nhuộm RB5 trong nước. Việc kết hợp Spinel với than hoạt tính (AC) tạo vật liệu hấp phụ giúp giảm giá thành của vật liệu đồng thời vẫn đảm bảo khả năng hấp phụ cao cũng đang rất được quan tâm. Liang và cộng sự (Liang et al, 2019) đã nghiên cứu hấp phụ thuốc nhuộm tím gentian bằng vật liệu Spinel $CoFe_2O_4/AC$, kết quả cho thấy dung lượng hấp phụ đạt 184.2 mg/g ở 303^o K và quá trình hấp phụ tuân theo phương trình động học bậc 2 (Liang et al., 2019). Kết quả nghiên cứu của Peng và cộng sự (Peng et al., 2014) cũng cho thấy vật liệu Spinel $CoFe_2O_4/AC$ có thể hấp phụ 99% lượng thuốc nhuộm Metylen xanh trong nước ở nhiệt độ thường. Các nghiên cứu này cũng chỉ ra quá trình hấp phụ các loại thuốc nhuộm bởi vật liệu Spinel đều tuân theo phương trình động học bậc 2 và các mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir, Freundlich. Qua các nghiên cứu có thể thấy vật liệu nano Spinel (MFe_2O_4/AC) là loại vật liệu tiềm năng giúp loại bỏ các loại thuốc nhuộm trong nước. Theo Reddy và Yun (Reddy & Yun, 2016) vẫn cần tiếp tục có những nghiên cứu về vật liệu Spinel/AC trong hấp phụ các loại thuốc nhuộm, phương pháp chế tạo, tỷ lệ giữa Spinel và AC, cơ chế hấp phụ.

Hiện nay tại Việt Nam việc nghiên cứu hấp phụ các loại thuốc nhuộm bằng những vật liệu khác nhau cũng đã được quan tâm nghiên cứu. Một số nghiên cứu điển hình như nghiên cứu của Ngô Thị Mai Việt về khả năng hấp phụ Metylen xanh và Metyl da cam của vật liệu đá ong biến tính. Nguyên liệu đá ong đã được biến tính bằng dung dịch sắt (III) nitrat, dung dịch silicat và quặng apatit kết quả cho thấy vật liệu đá ong biến tính hoàn toàn có thể sử dụng để hấp phụ Metylen xanh và Metyl da cam với dung lượng hấp phụ cực đại có thể đạt 55,56 mg/g và 66,67 mg/g (Việt, 2015). Nghiên cứu hấp phụ thuốc nhuộm RR195 bằng vật liệu Graphen của Hà Quang Ánh và cộng sự (Ánh et al., 2015), kết quả cho thấy Graphen hoàn toàn có khả năng hấp phụ thuốc nhuộm RR195 với dung lượng có thể đạt 250 mg/g,

Magnetic response and adsorptive properties for methylene blue of $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Co}_x\text{Fe}_y$ /activated carbon magnetic composites. *Journal of Alloys and Compounds*, 617, 622–626. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.08.059>

Reddy, D. H. K., & Yun, Y. S. (2016). Spinel-ferrite magnetic adsorbents: Alternative future materials for water purification? *Coordination Chemistry Reviews*, 315, 90–111. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2016.01.012>

Việt, N. T. M. (2015). Nghiên cứu khả năng hấp phụ Methylen xanh và Methyl da cam của vật liệu đá ong biến tính. *Tạp Chí Phân Tích Hóa, Lý và Sinh Học*, 20(4), 303–310.

9.2. Danh mục các công trình đã công bố thuộc lĩnh vực của đề tài của chủ nhiệm và những thành viên tham gia nghiên cứu (họ và tên tác giả; bài báo; ấn phẩm; các yếu tố về xuất bản)

a) Của chủ nhiệm đề tài

1. **Hoàng Lê Phương** (2018), *The effect of carbonization temperature on quality of activated carbon produced from corncobs*, Tạp chí Khoa học và công nghệ, Đại học Thái Nguyên, tập 176, số 16, trang 161-166

2. Nguyễn Thị Kim Thái, **Hoàng Lê Phương** (2015), *Nghiên cứu xây dựng dự thảo “Hướng dẫn kỹ thuật thông hút, chuyên chở, xử lý tái sử dụng và đổ thải phân bùn bể tự hoại” phù hợp với điều kiện đô thị Việt Nam*, Hội nghị quốc tế về quản lý bùn thải từ hệ thống thoát nước và công trình vệ sinh – FSM3, trang 53 – 57.

3. Nguyễn Thị Kim Thái, **Hoàng Lê Phương** (2015), *Khảo sát đánh giá hiện trạng và nhu cầu trong quản lý phân bùn bể tự hoại tại các đô thị Việt Nam*, Tạp chí Khoa học và Công nghệ, Đại học Thái Nguyên, tập 136, số 06, trang 203-207.

4. **Hoang Le Phuong** (2015), *Survey and assessment of the management and treatment status of fecal sludge in Thai Nguyen city*, Tạp chí Khoa học và Công nghệ, Đại học Thái Nguyên, tập 139, số 09, trang 91 – 95.

5. **Hoang Le Phuong**, Nguyen Thi Kim Thai (2017), *The potential of biogas recovery from anaerobic co-digestion of fecal sludge and organic waste*, 6th International Conference on Solid Waste Management, 11/2016, Indian. The article is publishing in the book “Utilisation and Management of Bioresources, Springer publisher, ISBN 978-981-10-5348-1, trang 113-121.

6. **Hoàng Lê Phương**, Nguyễn Thị Kim Thái (2017), *Ảnh hưởng của tỷ lệ phối trộn chất thải rắn hữu cơ với phân bùn bể tự hoại đến hiệu suất tạo khí sinh học trong điều kiện lên men ấm*, Tạp chí Xây dựng, số 4, trang 28 – 30.

7. **Hoang Le Phuong**, Nguyen Thi Kim Thai (2017), *Influence of climate condition on anaerobic co – digestion of mixed fecal sludge and organic waste*, Tạp chí hóa học - Viện Hàn Lâm Khoa Học và Công Nghệ Việt Nam, tập 55, số 5E1,2, trang 395 – 400.

b) Của các thành viên tham gia nghiên cứu

(Những công trình tiêu biểu được công bố trong 3 năm gần nhất)

1. Nguyễn Thị Tô Loan, Nguyễn Thị Thanh Huệ, Trần Thị Diệu Huyền, **Nguyễn Thị Thúy Hằng** (2016), Tổng hợp, nghiên cứu đặc trưng cấu trúc của spinel $MnAl_2O_4$ điều chế bằng phương pháp đốt cháy, Tạp chí hóa học, T.54(5E), tr.58-60.

2. Lê Hữu Thiêng, Nguyễn Thị Tô Loan, Nguyễn Quang Hải, **Nguyễn Thị Thúy Hằng** (2016), Tổng hợp, nghiên cứu đặc trưng cấu trúc và hoạt tính xúc tác của oxit nano $CoAl_2O_4$, Tạp chí Phân tích Hóa-Lí và Sinh học, Tập 21(3), tr 124-130.

3. Nguyễn Thị Tô Loan, **Nguyễn Thị Thúy Hằng** (2017), Tổng hợp, nghiên cứu đặc trưng cấu trúc và hoạt tính xúc tác của oxit nano $MnFe_2O_4$, Tạp chí Phân tích Hóa-Lí và Sinh học, Tập 22(2), tr 88-93.

4. **Nguyễn Thị Thúy Hằng**, Lương Thị Lan, Tổng hợp $ZnAl_2O_4$ kích thước nano bằng phương pháp đốt cháy oxalyl dihydrazin và thăm dò khả năng xúc tác trên phản ứng phân hủy metylen xanh, Tạp chí khoa học và công nghệ - Đại học Thái Nguyên (2017), Tập 176 số 16, tr 121-126.

5. **Nguyễn Thị Thúy Hằng**, Lê Hữu Thiêng, Nguyễn Thị Tô Loan, Nghiên cứu tổng hợp oxit nano $ZnAl_2O_4$ bằng phương pháp đốt cháy dung dịch (2017), Tạp chí hóa học, T.55(5E1,2), tr.110-113.

6. Nguyễn Thị Tô Loan, Nguyễn Quang Hải, **Nguyễn Thị Thúy Hằng**, Tổng hợp nghiên cứu đặc trưng cấu trúc và hoạt tính xúc tác quang của oxit nano $CoFe_2O_4$ (2018), Tạp chí Phân tích Hóa-Lí và Sinh học, Tập 23, số 1, tr 87-93.

7. **Nguyễn Thị Thúy Hằng**, Lê Hữu Thiêng, Nguyễn Thị Tô Loan, Nghiên cứu tổng hợp oxit nano $ZnFe_2O_4$ bằng phương pháp đốt cháy sử dụng tác nhân ure (2018), Tạp chí phân tích Hóa, Lý và Sinh học, T23(3),tr 83-88.

8. **Nguyễn Thị Thúy Hằng**, Nguyễn Thị Tô Loan, Lê Hữu Thiêng, Hoàng Thị Châm, Trần Thị Hồng Nhung, Tổng hợp, nghiên cứu đặc trưng cấu trúc và hoạt tính quang xúc tác của nano spinel $NiFe_2O_4$ (2018), Tạp chí hóa học, T.56(6E2), tr.109-113.

9. Nguyễn Thị Tô Loan, Nguyễn Quang Hải, Nghiêm Thị Hương, **Nguyễn Thị Thúy Hằng**, Nghiên cứu tổng hợp nano spinel $MgAl_2O_4$ bằng phương pháp đốt cháy gel (2019), Tạp chí Phân tích Hóa-Lí và Sinh học, Tập 24, số 2, tr 133-137.

10. TÍNH CẤP THIẾT CỦA ĐỀ TÀI

(Tính khoa học, cụ thể, rõ ràng của việc luận giải về tính cấp thiết đối với vấn đề nghiên cứu của đề tài)

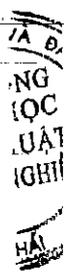
Hiện nay tại Việt Nam ngành dệt nhuộm đang phát triển mạnh mẽ và chiếm kim ngạch xuất khẩu cao. Trong những năm gần đây, nhờ chính sách đổi mới mở cửa ở Việt Nam đã có 72 doanh nghiệp nhà nước, 40 doanh nghiệp tư nhân, 40 dự án liên doanh và 100% vốn đầu tư nước ngoài cùng các tổ hợp đang hoạt động trong lĩnh vực dệt nhuộm. Ngành dệt nhuộm

16/03/2019

thu hút nhiều lao động góp phần giải quyết việc làm và phù hợp với những nước đang phát triển không có nền công nghiệp nặng phát triển mạnh như nước ta. Tuy nhiên, ngành dệt nhuộm sử dụng một lượng nước thải lớn để sản xuất và đồng thời thải ra một lượng nước thải đáng kể cho môi trường. Trong quá trình sản xuất có rất nhiều hóa chất độc hại được sử dụng để sản xuất tạo màu như thuốc nhuộm, chất hoạt động bề mặt, chất điện ly, chất oxy hoá. Các chất này thường có chứa các ion kim loại hòa tan, hay kim loại nặng rất khó phân hủy trong môi trường, có thể gây ô nhiễm môi trường trầm trọng trong thời gian dài. Nếu không được xử lý và xử lý chưa đạt QCVN trước khi thải ra ngoài môi trường thì các hóa chất này có thể giết chết vi sinh vật xung quanh, làm chết cá và các loại động vật sống dưới nước, các chất độc này còn có thể thấm vào đất, tồn tại lâu dài và ảnh hưởng tới nguồn nước ngầm và bên cạnh đó còn ảnh hưởng đến đời sống của con người. Ngoài ra, nước thải dệt nhuộm thường có độ màu rất lớn và thay đổi thường xuyên tùy loại thuốc nhuộm, và có nhiệt độ cao nên cần phải được xử lý triệt để để trước khi thải ra, tránh gây ô nhiễm môi trường.

Thuốc nhuộm là một thành phần khó xử lý của nước thải dệt nhuộm với đặc tính độc hại, có khả năng gây ung thư cao nếu chúng tồn tại trong môi trường nước. Đối với lĩnh vực kỹ thuật môi trường, đây được coi là một mối quan tâm nghiên cứu hàng đầu nhằm loại bỏ chúng ra khỏi môi trường nước mặt. Công nghệ xử lý nước thải dệt nhuộm nói chung hiện nay thường là: keo tụ, fenton đồng thể, sinh học hiếu khí và hấp phụ. Trong đó phương pháp hấp phụ là một trong những phương pháp đơn giản, hiệu quả để loại bỏ thuốc nhuộm trong nước. Trong phương pháp này việc nghiên cứu sử dụng vật liệu hấp phụ là yếu tố quyết định lớn đến hiệu quả xử lý. Trong những năm gần đây, xu hướng nghiên cứu phát triển các vật liệu có kích thước nano với diện tích bề mặt riêng lớn, hiệu quả hấp phụ cao làm chất hấp phụ trong xử lý môi trường đang là một xu hướng nghiên cứu và ứng dụng được quan tâm. Trong đó vật liệu composite kết hợp than hoạt tính và các hạt nano Spinel đã được một số tác giả trên thế giới nghiên cứu, chế tạo thành vật liệu hấp phụ ứng dụng để hấp phụ các chất hữu cơ trong nước cho hiệu quả cao đồng thời dễ thu hồi sau quá trình xử lý. Tuy nhiên tại Việt Nam việc nghiên cứu, ứng dụng các vật liệu này trong hấp phụ thuốc nhuộm còn nhiều hạn chế. Do đó, tác giả đã chọn đề tài “Nghiên cứu khả năng xử lý một số loại thuốc nhuộm trong nước bằng vật liệu composite nano Spinel - than hoạt tính (CoFe₂O₄/AC)”.

1	Xây dựng thuyết minh	Bản thuyết minh nhiệm vụ nghiên cứu	07/2019	Hoàng Lê Phương
2	Nghiên cứu tổng quan	Báo cáo tổng quan vấn đề cần nghiên cứu	08/2019	Hoàng Lê Phương
3	Nghiên cứu xác định tỷ lệ thích hợp giữa các chất trong quá trình tạo vật liệu composite nano Spinel - than hoạt tính (CoFe ₂ O ₄ /AC)	Báo cáo kết quả nghiên cứu tỷ lệ thích hợp giữa các chất	09/2019- 10/2019	Hoàng Lê Phương Nguyễn Thị Thúy Hằng Vũ Thị Thùy Trang Hoàng Thị Kim Dung
4	Phân tích, xác định đặc trưng, cấu trúc của vật liệu hấp phụ (SEM, BET, XRD, FTIR, EDS)	Báo cáo kết quả phân tích, xác định đặc trưng, cấu trúc của vật liệu hấp phụ	11/2019- 12/2019	Hoàng Lê Phương Nguyễn Thị Thúy Hằng Vũ Thị Thùy Trang Hoàng Thị Kim Dung
5	Nghiên cứu khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình hấp phụ của vật liệu	Báo cáo đánh giá các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình hấp phụ thuốc nhuộm của vật liệu	01/2020- 02/2020	Hoàng Lê Phương Nguyễn Thị Thúy Hằng Vũ Thị Thùy Trang Hoàng Thị Kim Dung
6	Báo cáo bài báo tại hội nghị khoa học Khoa	Báo cáo nội dung bài báo đã đăng về kết quả nghiên cứu của đề tài	03/2020	Hoàng Lê Phương
7	Viết báo cáo tổng kết đánh giá	Báo cáo tổng kết	04/2020- 06/2020	Hoàng Lê Phương



 NG
 (OC
 LUAT
 (GHII
 HAI

15. SẢN PHẨM

STT	Tên sản phẩm	Số lượng	Yêu cầu chất lượng sản phẩm (mô tả chi tiết chất lượng sản phẩm đạt
-----	--------------	----------	--

11. MỤC TIÊU ĐỀ TÀI

(Mức độ cụ thể, rõ ràng về mặt khoa học, lý luận và thực tiễn của mục tiêu cần đạt được)

- Đánh giá được đặc trưng vật lý và hóa học của vật liệu hấp phụ composite nano Spinel - than hoạt tính ($\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{AC}$).

- Nghiên cứu sử dụng vật liệu hấp phụ một số thuốc nhuộm trong nước

12. ĐỐI TƯỢNG, PHẠM VI NGHIÊN CỨU

12.1. Đối tượng nghiên cứu

Vật liệu hấp phụ: composite nano Spinel - than hoạt tính ($\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{AC}$)

Dung dịch nước chứa một số thuốc nhuộm tự pha trong phòng thí nghiệm

12.2. Phạm vi nghiên cứu

Tạo vật liệu composite nano Spinel - than hoạt tính ($\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{AC}$) hấp phụ một số thuốc nhuộm trong nước

13. CÁCH TIẾP CẬN, PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

13.1. Cách tiếp cận

Thừa kế kiến thức từ các tài liệu chuyên ngành, các kết quả nghiên cứu trong nước cũng như trên thế giới liên quan đến vấn đề nghiên cứu.

Tạo vật liệu hấp phụ Spinel - than hoạt tính có hiệu quả cao, giảm chi phí trong tạo vật liệu đồng thời có tính bền cao

13.2. Phương pháp nghiên cứu

Phương pháp nghiên cứu lý thuyết; Phương pháp thống kê và kế thừa; Phương pháp nghiên cứu phân tích thực nghiệm; Phương pháp phân tích thống kê; Phương pháp so sánh; Phương pháp tổng hợp.

14. NỘI DUNG NGHIÊN CỨU VÀ TIẾN ĐỘ THỰC HIỆN

14.1. Nội dung nghiên cứu (Mô tả chi tiết những nội dung nghiên cứu phù hợp với mục tiêu của đề tài, ghi rõ nội dung là: báo cáo các bài báo bằng tiếng Anh (là sản phẩm của đề tài sau khi được chấp nhận đăng) tại hội thảo đơn vị)

Từ những mục tiêu nghiên cứu trên, nghiên cứu sẽ có những nội dung cụ thể như sau:

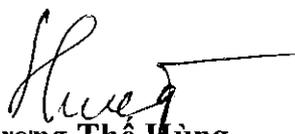
- Nghiên cứu tạo vật liệu composite nano Spinel - than hoạt tính ($\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{AC}$): Khảo sát tỷ lệ thích hợp giữa các thành phần để tăng khả năng hấp phụ của vật liệu

- Xác định đặc trưng, cấu trúc của vật liệu hấp phụ thông qua các phép phân tích (SEM, BET, XRD, FTIR,).

- Khảo sát khả năng xử lý một số loại thuốc nhuộm trong nước của vật liệu composite nano Spinel - than hoạt tính ($\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{AC}$) bằng kỹ thuật hấp phụ tĩnh

14.2. Tiến độ thực hiện

STT	Các nội dung, công việc thực hiện	Sản phẩm	Thời gian (bắt đầu-kết thúc)	Người thực hiện
-----	-----------------------------------	----------	------------------------------	-----------------

			được như nội dung, hình thức, các chỉ tiêu, thông số kỹ thuật,...)
I	Sản phẩm khoa học (Các công trình khoa học sẽ được công bố: sách, bài báo khoa học, ..)		
1.1	Bài báo khoa học	01	Tạp chí thuộc ISI/SCOPUS danh mục Q3
II	Sản phẩm đào tạo (cử nhân, thạc sĩ, tiến sĩ,...): không		
III	Sản phẩm ứng dụng: không		
16. PHƯƠNG THỨC CHUYỂN GIAO KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU VÀ ĐỊA CHỈ ỨNG DỤNG			
16.1. Phương thức chuyển giao			
16.2. Địa chỉ ứng dụng			
17. TÁC ĐỘNG VÀ LỢI ÍCH MANG LẠI CỦA KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU			
17.1. Đối với lĩnh vực giáo dục và đào tạo			
Là tài liệu tham khảo cho sinh viên, giáo viên chuyên ngành quản lý và kỹ thuật môi trường và các ngành có liên quan			
17.2. Đối với lĩnh vực khoa học và công nghệ có liên quan			
Mở rộng kiến thức về tạo vật liệu hấp phụ xử lý thuốc nhuộm trong nước			
17.3. Đối với phát triển kinh tế-xã hội			
Giảm thiểu được những tác hại gây ô nhiễm môi trường do sự ô nhiễm thuốc nhuộm trong nước			
17.4. Đối với tổ chức chủ trì và các cơ sở ứng dụng kết quả nghiên cứu			
Nâng cao khả năng nghiên cứu khoa học của giảng viên và sinh viên			
Tiếp cận được với các nghiên cứu có tính quốc tế cao			
17. KINH PHÍ THỰC HIỆN ĐỀ TÀI			
Tổng kinh phí: 50.000.000 đồng			
Bằng chữ: Năm mươi triệu đồng chẵn.			
(Dự toán chi tiết các mục chi đính kèm có xác nhận của các đơn vị liên quan.)			
Ngày 15 tháng 7 năm 2019		XÁC NHẬN CỦA ĐƠN VỊ	
CHỦ NHIỆM ĐỀ TÀI			
			
TS. Hoàng Lê Phương		TS. Dương Thế Hùng	
KT. HIỆU TRƯỞNG		TRƯỞNG PHÒNG KHCN&HTQT	
PHÓ HIỆU TRƯỞNG			
			
PGS.TS. Vũ Ngọc Pi		PGS.TS. Phạm Thành Long	

DỰ TOÁN KINH PHÍ ĐỀ TÀI KH&CN CẤP TRƯỜNG NĂM 2019

Tên đề tài: Nghiên cứu khả năng hấp phụ một số loại thuốc nhuộm trong nước bằng vật liệu composite nano Spinel - than hoạt tính (CoFe₂O₄/AC)

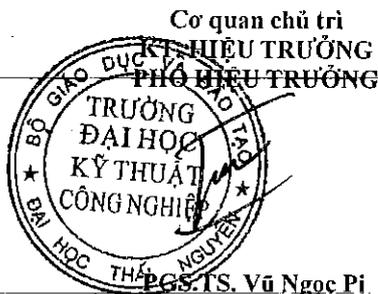
Chủ nhiệm đề tài: Hoàng Lê Phương

Thành viên chính: Nguyễn Thị Thúy Hằng, Vũ Thị Thùy Trang

Thành viên: Hoàng Thị Kim Dung

ĐVT: VND

STT	Nội dung	Dự toán			
		Người thực hiện	Số ngày công (2)	Hệ số tiền công theo ngày (3)	Thành tiền (4)
1	Mục chi tiền công lao động tham gia trực tiếp (1)				
1.1	Xây dựng thuyết minh đề tài	Hoàng Lê Phương	4	0.45	2.502.000
1.2	Tổng quan về vấn đề nghiên cứu	Hoàng Lê Phương	4	0.45	2.502.000
1.3	Nghiên cứu xác định tỷ lệ thích hợp giữa các chất trong quá trình tạo vật liệu composite nano Spinel - than hoạt tính (CoFe ₂ O ₄ /AC)	Hoàng Lê Phương	4	0.45	2.502.000
		Nguyễn Thị Thúy Hằng	5	0.3	2.085.000
		Vũ Thị Thùy Trang	5	0.3	2.085.000
		Hoàng Thị Kim Dung	3	0.15	625.500
1.4	Phân tích, xác định đặc trưng, cấu trúc của vật liệu hấp phụ (SEM, BET, XRD, FTIR, EDS)	Hoàng Lê Phương	3	0.45	1.876.500
		Nguyễn Thị Thúy Hằng	10	0.15	2.085.000
		Vũ Thị Thùy Trang	10	0.3	4.170.000
		Hoàng Thị Kim Dung	3	0.15	625.500
1.5	Nghiên cứu khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình hấp phụ của vật liệu: pH, thời gian lắc, nồng độ, lượng vật liệu, nhiệt độ	Hoàng Lê Phương	3	0.45	1.876.500
		Nguyễn Thị Thúy Hằng	10	0.3	4.170.000
		Vũ Thị Thùy Trang	10	0.3	4.170.000
		Hoàng Thị Kim Dung	3	0.15	625.500
1.6	Báo cáo bài báo tại hội nghị khoa học Khoa	Hoàng Lê Phương	3	0.45	1.876.500
1.7	Viết báo cáo khoa học tổng kết đề tài	Hoàng Lê Phương	4	0.45	2.502.000
	Tổng 1				46.287.000
2	Chi mua nguyên vật liệu, dịch vụ chuyên môn kỹ thuật	Đơn vị tính	Đơn giá	Số lượng	Thành tiền
					0
	Tổng 2				0
3	Chi phí khác				
3.1	Hội thảo nội bộ của đề tài (3)				0
3.2	Đánh giá, nghiệm thu (4)				700.000
	Chủ tịch		150.000	1	150.000
	Ủy viên hội đồng		100.000	4	400.000
	Ủy viên phân biện		150.000	1	150.000
3.3	Thư ký hành chính (5)				300.000
3.4	Văn phòng phẩm, in ấn (6)				213.000
3.5	Quản lý chung của cơ quan chủ trì (5% tổng kinh phí đề tài)				2.500.000
	Tổng 3				1.213.000
	Tổng 1+2+3				50.000.000



Cơ quan chủ trì

TRƯỜNG PHÒNG KH&CN&HTQT

CHỦ NHIỆM ĐỀ TÀI

PGS.TS. Phạm Thành Long

TS. Hoàng Lê Phương

TRƯỜNG PHÒNG KH-TC

PGS.TS. Vũ Ngọc Pi

TS. Đoàn Quang Thiệu

CỘNG HOÀ XÃ HỘI CHỦ NGHĨA VIỆT NAM

Độc lập - Tự do - Hạnh phúc

HỢP ĐỒNG THỰC HIỆN ĐỀ TÀI KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ

CẤP TRƯỜNG NĂM 2019

Số: 35/HĐ-KHCN

Luật dân sự số 91/2015/QH13 ngày 24 tháng 11 năm 2015;

Căn cứ Luật Khoa học và Công nghệ ngày số 29/2013/QH13 ngày 18 tháng 6 năm 2013;

Căn cứ Thông tư liên tịch số 27/2015/TTLT-BKHCN-BTC, ngày 30/12/2015 của Bộ Khoa học và Công nghệ - Bộ Tài chính Quy định khoản chi thực hiện nhiệm vụ KH&CN sử dụng ngân sách Nhà nước;

Căn cứ Quyết định số 108/QĐ-ĐHKTCN ngày 16 tháng 8 năm 2017 của Hiệu trưởng trường Trường Kỹ thuật Công nghiệp về việc ban hành quy định mức xử lý tài chính đối với đề tài KH&CN không hoàn thành nhiệm vụ;

Căn cứ Quyết định số 05/QĐ-ĐHKTCN ngày 04 tháng 01 năm 2019 của trường Đại học Kỹ thuật Công nghiệp – Đại học Thái Nguyên về việc ban hành Quy định quản lý hoạt động khoa học công nghệ;

Căn cứ Quyết định số 253/QĐ-ĐHKTCN ngày 15 tháng 7 năm 2019 của Hiệu trưởng trường Kỹ thuật Công nghiệp về việc giao nhiệm vụ và kinh phí sự nghiệp KH&CN năm 2019;

Căn cứ Thuyết minh đề tài: **Nghiên cứu khả năng hấp phụ một số loại thuốc nhuộm trong nước bằng vật liệu composite nano Spinel - than hoạt tính (CoFe₂O₄/AC)**, mã số: T2019-B27

Hôm nay, ngày 22 tháng 7 năm 2019,

CHÚNG TÔI GỒM:

1. Bên đặt hàng (Bên A): TRƯỜNG ĐẠI HỌC KỸ THUẬT CÔNG NGHIỆP

- PGS.TS. Vũ Ngọc Pi Chức vụ: Phó Hiệu trưởng làm đại diện

(Căn cứ Giấy ủy quyền số 02/UQ –ĐHKTCN ngày 02 tháng 1 năm 2019 của Hiệu trưởng trường Đại học Kỹ thuật Công nghiệp)

- Địa chỉ: số 666, đường 3/2, phường Tích Lương, TP Thái Nguyên

- Điện thoại: 0208 3 847 145

- Số tài khoản: 3714 0 1055 635 00000

- Tại kho bạc nhà nước tỉnh Thái Nguyên

2. Bên nhận đặt hàng (Bên B): Chủ nhiệm đề tài

- TS. Hoàng Lê Phương

- Địa chỉ: Khoa Xây dựng và Môi trường – Trường ĐH Kỹ thuật Công nghiệp

- Điện thoại: 0904537587

Email: phuongqtn@tnut.edu.vn



l) Có trách nhiệm hướng dẫn việc trả thù lao cho tác giả nếu có lợi nhuận thu được từ việc ứng dụng kết quả của đề tài và thông báo cho tác giả việc bàn giao kết quả thực hiện đề tài (nếu có);

m) Ủy quyền cho Bên B tiến hành đăng ký bảo hộ quyền sở hữu trí tuệ đối với kết quả thực hiện đề tài (nếu có) theo quy định hiện hành;

n) Thực hiện các quyền và nghĩa vụ khác theo quy định của Luật Khoa học và Công nghệ và các văn bản liên quan.

2. Quyền và nghĩa vụ của Bên B

a) Tổ chức triển khai đầy đủ các nội dung nghiên cứu của đề tài đáp ứng các yêu cầu chất lượng, tiến độ và chỉ tiêu theo Thuyết minh;

b) Cam kết thực hiện và bàn giao sản phẩm cuối cùng đáp ứng đầy đủ các tiêu chí đã được phê duyệt;

c) Được quyền tự chủ, tự quyết định việc sử dụng phần kinh phí để thực hiện đề tài theo dự toán kinh phí đề tài;

d) Yêu cầu Bên A cung cấp thông tin cần thiết để triển khai thực hiện Hợp đồng;

đ) Kiến nghị, đề xuất điều chỉnh các nội dung chuyên môn, kinh phí và thời hạn thực hiện Hợp đồng khi cần thiết;

e) Yêu cầu Bên A cấp kinh phí theo đúng tiến độ quy định trong Hợp đồng khi hoàn thành đầy đủ nội dung công việc. Đảm bảo huy động đủ nguồn kinh phí khác theo cam kết. Sử dụng kinh phí đúng mục đích, đúng chế độ hiện hành và có hiệu quả;

g) Xây dựng kế hoạch đấu thầu mua sắm máy móc, thiết bị, nguyên vật liệu và dịch vụ của đề tài bằng kinh phí do Bên A cấp (nếu có) để gửi Bên A phê duyệt và thực hiện mua sắm theo quy định của pháp luật;

h) Chấp hành các quy định pháp luật trong quá trình thực hiện Hợp đồng. Tạo điều kiện thuận lợi và cung cấp đầy đủ thông tin cho các cơ quan quản lý trong việc giám sát, kiểm tra, thanh tra đối với đề tài theo quy định của pháp luật;

i) Thực hiện việc tự đánh giá, nghiệm thu theo quy định hiện hành khi kết thúc đề tài. Sau khi đánh giá, nghiệm thu và hoàn chỉnh lại hồ sơ theo kết luận của Hội đồng đánh giá, Bên B có trách nhiệm chuyển cho Bên A các hồ sơ đánh giá, nghiệm thu theo quy định;

k) Có trách nhiệm quản lý tài sản được mua sắm bằng kinh phí của đề tài hoặc được tạo ra từ kết quả nghiên cứu của đề tài (nếu có). Chủ nhiệm đề tài có trách nhiệm bàn giao tài sản được mua sắm bằng kinh phí cấp cho đề tài hoặc được tạo ra từ kết quả nghiên cứu của đề tài cho tổ chức chủ trì đề tài để quản lý và sử dụng.

l) Sau khi có kết quả đánh giá, nghiệm thu của Hội đồng, bên B có trách nhiệm cùng Bên A tiến hành nghiệm thu, thanh lý Hợp đồng theo quy định;

m) Thực hiện việc đăng ký bảo hộ quyền sở hữu trí tuệ theo uỷ quyền của Bên A đối với kết quả nghiên cứu (nếu có);

n) Chủ nhiệm đề tài giao nộp kết quả thực hiện đề tài cho bộ phận lưu giữ thông tin của tổ chức chủ trì đề tài. Tổ chức chủ trì đề tài xác nhận việc giao nộp kết quả thực hiện đề tài

QC VÀ

KHON

AIHQ

Y THU,

NGNGE

THAI

3. Đối với Đề tài bị đình chỉ theo quyết định của cơ quan có thẩm quyền hoặc Hợp đồng bị chấm dứt do Bên B không nộp hồ sơ để đánh giá, nghiệm thu Đề tài theo quy định thì Bên B có trách nhiệm hoàn trả kinh phí bên A đã được cấp nhưng chưa sử dụng. Bên B nộp hoàn trả bên A tối thiểu 40% tổng kinh phí bên A đã sử dụng cho Đề tài.

Căn cứ trên kết quả đánh giá tình hình thực tế, mức thu hồi cụ thể do Hội đồng thanh lý của Nhà trường xem xét, quyết định.

Trường hợp do nguyên nhân chủ quan và không chứng minh được kinh phí đã sử dụng đúng quy định: bên B nộp trả 100% kinh phí đã sử dụng.

4. Đối với Đề tài không hoàn thành do lỗi của Bên A dẫn đến việc chấm dứt Hợp đồng thì Bên B không phải bồi hoàn số kinh phí đã sử dụng để thực hiện Đề tài, nhưng vẫn phải thực hiện việc quyết toán kinh phí theo quy định của pháp luật.

Điều 7. Xử lý tài sản khi chấm dứt Hợp đồng

1. Khi chấm dứt Hợp đồng, việc xử lý tài sản được mua sắm hoặc được hình thành bằng kinh phí của bên A thì được thực hiện theo quy định pháp luật.

2. Các sản phẩm vật chất của Đề tài sử dụng kinh phí của bên A: nguồn thu khi các sản phẩm này được tiêu thụ trên thị trường sau khi trừ các khoản chi phí cần thiết, hợp lệ, được phân chia theo quy định pháp luật.

Điều 8. Điều khoản chung

1. Trong quá trình thực hiện Hợp đồng, nếu một trong hai bên có yêu cầu sửa đổi, bổ sung nội dung hoặc có căn cứ để chấm dứt thực hiện Hợp đồng thì phải thông báo cho bên kia ít nhất là 15 ngày làm việc trước khi tiến hành sửa đổi, bổ sung hoặc chấm dứt thực hiện Hợp đồng, xác định trách nhiệm của mỗi bên và hình thức xử lý. Các sửa đổi, bổ sung (nếu có) phải lập thành văn bản có đầy đủ chữ ký của các bên và được coi là bộ phận của Hợp đồng và là căn cứ để nghiệm thu kết quả của đề tài. Các sửa đổi, bổ sung (nếu có) phải lập thành văn bản có đầy đủ chữ ký của các bên và được coi là bộ phận của Hợp đồng và là căn cứ để nghiệm thu kết quả của đề tài.

2. Khi một trong hai bên gặp phải trường hợp bất khả kháng dẫn đến việc không thể hoặc chậm thực hiện nghĩa vụ đã thỏa thuận trong Hợp đồng thì có trách nhiệm thông báo cho Bên kia trong 10 ngày làm việc kể từ ngày xảy ra sự kiện bất khả kháng. Hai bên có trách nhiệm phối hợp xác định nguyên nhân và báo cáo cơ quan quản lý nhà nước có thẩm quyền để giải quyết theo quy định của pháp luật.

3. Hai bên cam kết thực hiện đúng các quy định và có trách nhiệm hợp tác giải quyết các vướng mắc phát sinh trong quá trình triển khai Hợp đồng thực hiện đề tài khoa học và công nghệ cấp Trường, tên đề tài: **Nghiên cứu khả năng hấp phụ một số loại thuốc nhuộm**

