

**BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO
TRƯỜNG ĐẠI HỌC SƯ PHẠM KỸ THUẬT
THÀNH PHỐ HỒ CHÍ MINH**



**ĐỒ ÁN TỐT NGHIỆP
NGÀNH CÔNG NGHỆ KỸ THUẬT MÔI TRƯỜNG**

**NGHIÊN CỨU HẤP PHỤ RHODAMINE B TỪ
DUNG DỊCH NƯỚC BẰNG NANO MnO_2**

**GVHD: NGUYỄN VĂN SỨC
SVTH: LÊ THỊ KIM KHUÊ
MSSV: 15150015**



Tp. Hồ Chí Minh, tháng 08/2019

TRƯỜNG ĐẠI HỌC SƯ PHẠM KỸ THUẬT TP. HỒ CHÍ MINH

KHOA ĐÀO TẠO CHẤT LƯỢNG CAO

NGÀNH CÔNG NGHỆ KỸ THUẬT MÔI TRƯỜNG



ĐỒ ÁN TỐT NGHIỆP

**NGHIÊN CỨU HẤP PHỤ RHODAMINE B
TỪ DUNG DỊCH NƯỚC BẰNG NANO MnO_2**

SVTH : LÊ THỊ KIM KHUÊ

MSSV : 15150015

GVHD : PGS NGUYỄN VĂN SỨC

Khóa : 2015

Tp. Hồ Chí Minh, tháng 08 năm 2019

LỜI CẢM ƠN

Để hoàn thành luận văn tốt nghiệp này, ngoài sự cố gắng của bản thân, tôi còn nhận được rất nhiều sự quan tâm, giúp đỡ của tổ chức, cá nhân trong và ngoài trường.

Tôi xin bày tỏ lòng kính trọng và biết ơn sâu sắc đến PGS.TS Nguyễn Văn Súc (giảng viên khoa đào tạo Chất lượng cao trường Đại học Sư phạm Kỹ thuật Thành phố Hồ Chí Minh), thầy đã tận tình và dìu dắt hướng dẫn chuyên môn cho tôi trong thời gian nghiên cứu và hoàn chỉnh luận văn.

Tôi xin gửi lời cảm ơn đến các thầy cô giáo trong khoa đào tạo Chất lượng cao đã tạo điều kiện thuận lợi cho tôi được học tập và thực hiện đề tài nghiên cứu.

Đặc biệt tôi xin bày tỏ tình cảm sâu sắc đến gia đình và những người thân đã luôn quan tâm, lo lắng và tạo điều kiện tốt nhất cho con trong quá trình học tập để con hoàn thành tốt luận văn tốt nghiệp này.

Cuối cùng, tôi xin gửi lời cảm ơn đến bạn bè vì sự cộng tác và giúp đỡ suốt quá trình học tập và thời gian thực hiện đề tài nghiên cứu.

Mặc dù bản thân đã rất cố gắng nhưng bản luận văn này vẫn không tránh khỏi những thiếu sót và hạn chế. Vì vậy, tôi rất mong nhận được sự quan tâm và đóng góp ý kiến của quý thầy cô và các bạn để bản luận văn này được hoàn thiện hơn.

Tôi xin chân thành cảm ơn!

TP. Hồ Chí Minh, ngày 29 tháng 7 năm 2019

Sinh viên

Lê Thị Kim Khuê

LỜI CAM ĐOAN

Tôi tên là Lê Thị Kim Khuê, là sinh viên khóa 2015 chuyên ngành Công Nghệ Môi Trường, mã số sinh viên: 15150015. Tôi xin cam đoan: đồ án tốt nghiệp này là công trình nghiên cứu khoa học thực sự của bản thân tôi, được thực hiện dưới sự hướng dẫn của Thầy PGS.TS Nguyễn Văn Sức

Các thông tin tham khảo trong đề tài này được thu thập từ những nguồn đáng tin cậy, đã được kiểm chứng, được công bố rộng rãi và được tôi trích dẫn nguồn gốc rõ ràng ở phần Danh mục tài liệu tham khảo. Các kết quả nghiên cứu trong đề án này là do chính tôi thực hiện một cách nghiêm túc, trung thực và không trùng lặp với các đề tài khác.

Tôi xin được lấy danh dự và uy tín của bản thân để đảm bảo cho lời cam đoan này

TP. Hồ Chí Minh, ngày 29 tháng 7 năm 2019

Sinh viên

Lê Thị Kim Khuê

DANH MỤC CHỮ VIẾT TẮT

A	Độ hấp thu
ANOVA	Analysis of Variance
AOP	Advanced Oxidation Processes
AOX	Adsorbable Organohalogens
BOD	Biochemical Oxygen Demand
BTNMT	Bộ tài nguyên môi trường
COD	Chemical Oxygen Demand
DO	Dissolved Oxygen
FTIR	Fourier Transform Infrared Spectrophotometer
POPs	Persistent Organic Pollutants
PVA	Polyvinyl Alcohol
QCVN	Quy chuẩn Việt Nam
SEM	Scanning Electron Microscope
SS	Suspended Solids
TEM	Transmission Electron Microscope
TS	Total Solid
XRD	X-ray Diffractometer

MỤC LỤC

Chương 1 MỞ ĐẦU	1
1.1. Tính cấp thiết của đề tài.....	1
1.2. Nội dung nghiên cứu.....	2
1.3. Đối tượng nghiên cứu	2
1.4. Phạm vi nghiên cứu	2
1.5. Mục tiêu nghiên cứu	2
1.6. Phương pháp nghiên cứu	3
1.7. Ý nghĩa khoa học và thực tiễn của đề tài.....	5
1.7.1. Ý nghĩa khoa học.....	5
1.7.2. Ý nghĩa thực tiễn	5
Chương 2 TỔNG QUAN	6
2.1. Tổng quan hiện trạng ô nhiễm chất màu dệt nhuộm ở Việt Nam	6
2.2. Một số nét về nguyên liệu phẩm nhuộm tiêu biểu trong ngành dệt nhuộm	7
2.3. Rhodamine B	8
2.3.1. Tính chất vật lý.....	9
2.3.2. Tính chất sinh học	9
2.3.3. Ứng dụng của Rhodamine B	Error! Bookmark not defined.
2.4. Ảnh hưởng của nước thải dệt nhuộm đến môi trường.....	10
2.4.1. Các chất ô nhiễm chính	Error! Bookmark not defined.
2.4.2. Ảnh hưởng của các chất thải đến môi trường.....	Error! Bookmark not defined.
2.5. Các phương pháp ngăn ngừa, giảm thiểu và xử lý nước thải dệt nhuộm.....	Error! Bookmark not defined.
2.5.1. Các phương pháp ngăn ngừa, giảm thiểu chất thải.....	Error! Bookmark not defined.
2.5.2. Các phương pháp xử lý nước thải dệt nhuộm.....	Error! Bookmark not defined.
2.6. Giới thiệu về phương pháp hấp phụ trong xử lý nước thải dệt nhuộm.....	17
2.6.1. Khái niệm về hấp phụ.....	17
2.6.2. Các giai đoạn của quá trình hấp phụ	17
2.6.3. Phân loại hấp phụ	18
2.6.4. Các mô hình hấp phụ.....	Error! Bookmark not defined.

2.6.4.1. Hấp phụ trong điều kiện gián đoạn	19
2.6.4.2. Phương trình động học hấp phụ	Error! Bookmark not defined.
2.6.5. Các chất hấp phụ	Error! Bookmark not defined.
2.7. Giới thiệu về chất hấp phụ nano MnO ₂	24
2.7.1. Tình hình nghiên cứu hấp phụ chất màu dệt nhuộm trong và ngoài nước	25
2.7.1.1. Tình hình nghiên cứu trong nước.....	Error! Bookmark not defined.
2.7.1.2. Tình hình nghiên cứu ngoài nước	Error! Bookmark not defined.
2.8. Giới thiệu về quy hoạch thực nghiệm trong hấp phụ	27
Chương 3 THỰC NGHIỆM.....	29
3.1. Hóa chất, dụng cụ và thiết bị	29
3.1.1. Hóa chất.....	29
3.1.2. Dụng cụ	29
3.1.3. Thiết bị	29
3.2. Quy trình thực nghiệm.....	Error! Bookmark not defined.
3.2.1. Điều chế vật liệu nano MnO ₂	Error! Bookmark not defined.
3.2.1.1. Chuẩn bị	30
3.2.1.2. Thực hiện	31
3.2.2. Nghiên cứu ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ Rhodamine B bằng MnO ₂	Error! Bookmark not defined.
3.2.2.1. Chuẩn bị	31
3.2.2.2. Thực hiện	33
3.2.3. Nghiên cứu ảnh hưởng của thời gian đến khả năng hấp phụ Rhodamine B bằng MnO ₂	Error! Bookmark not defined.
3.2.3.1. Chuẩn bị	33
3.2.3.2. Thực hiện	34
3.2.4. Nghiên cứu ảnh hưởng của liều lượng đến khả năng hấp phụ Rhodamine B bằng MnO ₂	Error! Bookmark not defined.
3.2.4.1. Chuẩn bị	34
3.2.4.2. Thực hiện	35
3.2.5. Thí nghiệm quy hoạch thực nghiệm.....	Error! Bookmark not defined.

3.2.5.1. Chuẩn bị	35
3.2.5.2. Thực hiện	37
Chương 4 KẾT QUẢ VÀ BÀN LUẬN	38
4.1. Đặc trưng của vật liệu	38
4.1.1. Phân tích TEM.....	38
4.1.2. Phân tích SEM.....	38
4.1.3. Phân tích XRD.....	39
4.1.4. Phân tích phổ FTIR	Error! Bookmark not defined.
4.2. Nghiên cứu hấp phụ Rhodamine B.....	Error! Bookmark not defined.
4.2.1. Ảnh hưởng của pH.....	Error! Bookmark not defined.
4.2.2. Ảnh hưởng của thời gian tiếp xúc.....	Error! Bookmark not defined.
4.2.3. Ảnh hưởng của liều lượng	Error! Bookmark not defined.
4.3. Động học hấp phụ	Error! Bookmark not defined.
4.4. Nghiên cứu cân bằng hấp phụ.....	Error! Bookmark not defined.
4.5. Quy hoạch thực nghiệm.....	Error! Bookmark not defined.
Chương 5 KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ	Error! Bookmark not defined.
5.1. Kết luận.....	Error! Bookmark not defined.
5.2. Kiến nghị.....	Error! Bookmark not defined.

DANH MỤC BẢNG

Bảng 2.1 Các chất gây ô nhiễm và đặc tính nước thải ngành dệt – nhuộm.....	11
Bảng 3.1 Sơ đồ tổng hợp nano MnO ₂ trong phòng thí nghiệm	31
Bảng 3.2 Chuẩn bị mẫu	32
Bảng 3.3 Quy trình thực hiện nghiên cứu ảnh hưởng của pH	33
Bảng 3.4 Chuẩn bị mẫu	33
Bảng 3.5 Quy trình thực hiện nghiên cứu ảnh hưởng của thời gian	34
Bảng 3.6 Chuẩn bị mẫu	34
Bảng 3.7 Quy trình thực hiện nghiên cứu ảnh hưởng của liều lượng	35
Bảng 3.8 Mã hóa các giá trị của tham số pH, nồng độ ban đầu, khối lượng chất hấp phụ.....	35
Bảng 3.9 Quy trình thực nghiệm hấp phụ Rhodamine B bằng nano MnO ₂	36
Bảng 3.10 Quy trình thực hiện thực nghiệm Minitab	37
Bảng 4.1 Các tham số động học giả bậc nhất và bậc hai của quá trình hấp phụ Rhodamine B trên nano MnO ₂	44
Bảng 4.2 Các tham số trong mô hình hấp phụ	45
Bảng 4.3 Kết quả xác định hiệu suất hấp phụ theo quy hoạch thực nghiệm	46
Bảng 4.4 Phân tích các biến (ANOVA) pH (A), C ₀ (B) VÀ m (C).....	46
Bảng 4.5 Các hệ số tương quan của phương trình hồi quy	47

DANH MỤC HÌNH

Hình 2.1 Công thức cấu tạo của Rhodamine B.....	9
Hình 2.2 Các dạng của Rhodamine B ở các pH khác nhau.....	9
Hình 3.1 Phổ UV/vis của Rhodamine B	29
Hình 4.1 Ảnh TEM của nano MnO ₂	38
Hình 4.2 Ảnh SEM của nano MnO ₂	39
Hình 4.3 Phổ XRD của nano MnO ₂	39
Hình 4.4 Phổ FTIR của nano MnO ₂	40
Hình 4.5 Ảnh hưởng của pH đến sự hấp phụ của Rhodamine B bằng nano MnO ₂ .	41
Hình 4.6 Ảnh hưởng của thời gian tiếp xúc đến hấp phụ của rhodamine B bằng nano MnO ₂	42
Hình 4.7 Ảnh hưởng của lượng chất hấp phụ đến hiệu suất hấp phụ Rhodamine B bằng nano MnO ₂	42
Hình 4.8 Đồ thị biểu diễn động học giả bậc nhất của quá trình hấp phụ Rhodamine B bằng nano MnO ₂	43
Hình 4.9 Đồ thị động học giả bậc hai của quá trình hấp phụ Rhodamine B bằng MnO ₂	43
Hình 4.10 Mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir và Freundlich đối với quá trình hấp phụ Rhodamine B bằng nano MnO ₂	45
Hình 4.11 Đồ thị đáp ứng sai số.....	48
Hình 4.12 Ảnh hưởng của các tham số A, B và C	49
Hình 4.13 Ảnh hưởng tương tác của các tham số A, B và C	49

Chương 1 MỞ ĐẦU

1.1. Tính cấp thiết của đề tài

Nước là một tài nguyên vô tận, giữ một vai trò quan trọng trong quá trình hình thành và phát triển sinh quyển. Không thể có sự sống khi không có nước. Nước còn giữ một vai trò chủ chốt trong sản xuất công nghiệp, nông nghiệp và đời sống... Ngày nay, cùng với sự phát triển kinh tế, khoa học kỹ thuật và cuộc sống của con người được nâng cao, thì nhu cầu về nước ngày càng nhiều, nhưng sự ô nhiễm môi trường nước xảy ra ngày một nghiêm trọng hơn.

Các nguồn gây ô nhiễm của nước là do chính các hoạt động của con người. Một trong những nguồn chất thải bị ô nhiễm nguồn nước đó là từ các khu công nghiệp như ngành luyện kim, thuộc da, chế biến lâm, hải sản,...hay trong nông nghiệp từ việc sử dụng các loại thuốc trừ sâu, thuốc diệt cỏ, sự đào thải của động, thực vật,...[1].

Tại Việt Nam, ngành dệt may là một trong số những ngành công nghiệp trọng điểm giữ vị trí then chốt mang tính chiến lược trong sự nghiệp phát triển của nền kinh tế quốc dân. Thế nhưng, bài toán nan giải nhất cho ngành chính là vấn đề xử lý nước thải dệt nhuộm sao cho hiệu quả triệt để nhất.

Cụ thể, các công nghệ dệt nhuộm sử dụng một lượng nước khá lớn để phục vụ cho các công đoạn sản xuất, đồng thời lượng nước thải sau khi sử dụng được xả ra bình quân từ 12 – 300 m³/tấn vải. Trong đó nguồn ô nhiễm chính là nước thải ở công đoạn dệt nhuộm và nấu tẩy [2].

Đặc biệt là công đoạn dệt nhuộm, nước thải còn mang theo những màu nhuộm ra ngoài. Nhiều doanh nghiệp còn thải trực tiếp ra ngoài mà không thông qua một hệ thống xử lý nước nào. Độ màu của nước thải rất cao đặc biệt ở các nhà máy vừa và nhỏ dao động từ 1.500 đến 3.700 Pt – Co, chứng tỏ lượng thuốc nhuộm được sử dụng cho các cơ sở này còn dư khá nhiều sau quá trình. Trong khi đó, tại các nhà máy lớn độ màu chỉ thay đổi trong khoảng 140 đến 300 Pt – Co, chứng tỏ thuốc nhuộm đã được sử dụng khá triệt để. Ảnh hưởng đến vẻ mỹ quan của nước thải,

cũng như khả năng xử lý nước thải. Ảnh hưởng đến môi trường sống của các loài thủy sản sống dưới nước.

Với tính nghiêm trọng về sự ô nhiễm chất màu dệt nhuộm trong các nguồn nước như hiện nay cần phải có một giải pháp công nghệ thích hợp để loại bỏ chất ô nhiễm bảo vệ sức khỏe con người và môi trường. Công nghệ hấp phụ đã được chúng tôi lựa chọn do có những ưu điểm so với các công nghệ khác như dễ thiết kế, dễ vận hành và có thể thực hiện ở mọi cấp độ quy mô.

Trên cơ sở đó đề tài “**Nghiên cứu hấp phụ Rhodamine B từ dung dịch nước bằng nano MnO_2** ” được chúng tôi tiến hành nhằm đóng góp vào quá trình xử lý các nguồn nước bị ô nhiễm chất màu nói riêng và các chất ô nhiễm hữu cơ nói chung trong các nguồn nước và nước thải ở Việt Nam.

1.2. Nội dung nghiên cứu

Có nhiều loại phẩm nhuộm có độc tính cao nhưng vẫn được sử dụng phổ biến trong các ngành công nghiệp dệt nhuộm và cả công nghiệp thực phẩm. Một trong số đó là chất màu Rhodamine B, nó được sử dụng rộng rãi để tạo màu và nhuộm màu trong công nghiệp sợi, nhuộm màu trong phòng thí nghiệm để xét nghiệm tế bào, được sử dụng trong sinh học như là một thuốc nhuộm huỳnh quang,...và đặc biệt là trong thực phẩm.

Trong đề tài luận văn kì này, tôi chú ý nghiên cứu về các loại phẩm màu nói chung và đặc biệt là phẩm màu Rhodamine B nói riêng về các vấn đề nguy hiểm mà nó ảnh hưởng trực tiếp đến môi trường và sức khỏe con người. Vì mức độ cấp thiết trên, nên trong tất cả các phương pháp, tôi đã chọn phương pháp nghiên cứu về khả năng hấp phụ Rhodamine B bằng nano MnO_2 .

1.3. Đối tượng nghiên cứu

Nước thải dệt nhuộm bị nhiễm màu Rhodamine B. Nước thải dệt nhuộm pha theo quy mô phòng thí nghiệm.

1.4. Phạm vi nghiên cứu

Thí nghiệm được tiến hành trong phòng thí nghiệm của trường Đại học Sư phạm Kỹ thuật Thành phố Hồ Chí Minh với mục đích xác lập các thông số tối ưu cho quá trình hấp phụ Rhodamine B bằng nano MnO₂.

1.5. Mục tiêu nghiên cứu

Tìm hiểu khả năng xử lý màu của nước thải dệt nhuộm bằng phương pháp nano MnO₂ thông qua các kết quả:

- Xác định được các giá trị tối ưu hóa của các thông số:
 - Ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ
 - Ảnh hưởng của thời gian tiếp xúc
 - Ảnh hưởng của liều lượng chất hấp phụ
- Nghiên cứu động học hấp phụ
 - Động học giả bậc nhất
 - Động học giả bậc hai
- Nghiên cứu cân bằng hấp phụ
 - Mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir
 - Mô hình hấp phụ Freundlich
- Nghiên cứu ảnh hưởng đồng vận của các tham số pH, nồng độ ban đầu C₀ và khối lượng m bằng phần mềm Minitab
- Thiết kế hệ thống hấp phụ gián đoạn một giai đoạn.

1.6. Phương pháp nghiên cứu

- Phương pháp kế thừa: Tìm kiếm, nghiên cứu, lựa chọn, phân tích, tổng hợp các tài liệu trong và ngoài nước liên quan về dệt nhuộm, thành phần của nước thải dệt nhuộm, các loại màu dệt nhuộm, về nano MnO₂... làm cơ sở đề xuất định hướng nghiên cứu.
- Tiến hành thí nghiệm theo nội dung nghiên cứu để thu được kết quả: Nghiên cứu các ảnh hưởng của vật liệu nano MnO₂ đến khả năng hấp phụ của

Rhodamine B thông qua các thông số pH, thời gian tiếp xúc, liều lượng chất hấp phụ, thực nghiệm Minitab,...

- Phương pháp thu thập số liệu từ việc nghiên cứu trên mô hình thực nghiệm:
 - Khảo sát hình thái bề mặt và cấu trúc của nano MnO₂ bằng phương pháp chụp SEM (Scanning Electron Microscope)
 - Nghiên cứu vi cấu trúc của vật liệu nano MnO₂ bằng phương pháp chụp TEM (Transmission Electron Microscope, viết tắt là TEM)
 - Nghiên cứu độ kết tinh và tinh thể của nano MnO₂ thông qua phương pháp chụp XRD (X-ray Diffraction)
 - Khảo sát thành phần cấu trúc bề mặt của MnO₂ bằng phương pháp quang phổ hồng ngoại FTIR (Fourier Transform Infrared Spectrophotometer).
- Phương pháp lập đường chuẩn:
 - Đo quang phổ:

Đề tài “Nghiên cứu hấp phụ Rhodamine B từ dung dịch nước bằng nano MnO₂” sử dụng phương pháp trắc quang là chủ yếu. Nguyên tắc chung của phương pháp là muốn xác định một cấu tử X nào đó, ta chuyển nó thành hợp chất có khả năng hấp thụ ánh sáng rồi đo sự hấp thụ ánh sáng của nó và suy ra hàm lượng các chất cần xác định. Cơ sở của phương pháp là định luật hấp thụ ánh sáng Bouguer Lambert – Beer.

Khi chiếu bức xạ đơn sắc λ có cường độ I_0 qua dung dịch chứa cấu tử khảo sát có nồng độ C , bề dày dung dịch L , độ hấp thụ tỷ lệ với bề dày dung dịch và tỷ lệ với nồng độ cấu tử đang khảo sát trong dung dịch:

$$A_{\lambda} = k \cdot \epsilon \cdot L \cdot (C_x)^b = K \cdot (C_x)^b \quad (3.1)$$

Phương trình $A_{\lambda} = K \cdot (C_x)^b$ là cơ sở để định lượng các chất theo phép đo phổ hấp thụ quang phân tử UV-Vis.

Trong đó:

C_x : Nồng độ chất hấp thụ ánh sáng trong dung dịch

L : Bề dày cuvet

ϵ : Hệ số hấp thụ quang phân tử, phụ thuộc vào bản chất của chất hấp thụ ánh sáng và bước sóng của ánh sáng tới ($\epsilon = f(\lambda)$)

k: Hằng số thực nghiệm

b: Hằng số có giá trị $0 < b \leq 1$, là hệ số gắn liền với nồng độ C_x

Do mật độ quang ở bước sóng đã chọn cho mỗi màu thuốc nhuộm nghiên cứu ta sẽ có mối quan hệ giữa độ hấp phụ (A) và nồng độ màu còn lại sau khi bị hấp phụ (C_x).

- Sai số trong phép đo phổ hấp thụ UV – Vis

Sự lệch khỏi định luật Lambert – Beer của sự phụ thuộc giữa mật độ quang phổ A và nồng độ C của hợp chất hấp thụ ánh sáng. Những yếu tố làm ảnh hưởng đến độ hấp thụ ánh sáng của dung dịch là: bước sóng của ánh sáng tới (ánh sáng không đơn sắc,...) và các yếu tố gây ảnh hưởng tới C (sự pha loãng dung dịch, nồng độ ion H^+ , có các ion lạ trong dung dịch...)

Nguồn bức xạ điện từ có cường độ I_0 không ổn định (do hiệu thế nguồn không ổn định). Do vậy cường độ bức xạ điện từ đơn sắc chiếu qua dung dịch ở các thời điểm khác nhau là không như nhau.

Do đế cuvet đựng mẫu ở vị trí không đúng hay hoặc ở vị trí không cố định trong lúc đo.

Sai số chủ quan do người thực hiện phép đo phạm phải khi đo các giá trị mật độ quang A hay độ truyền quang T.

Tổng sai số tuyệt đối phạm phải từ 0.2 đến 1%.

Độ lặp lại (độ chính xác) của phương pháp là $\pm 1\%$, sai số tương đối $\pm 5\%$.

- Phương pháp đường chuẩn

Để xác định nồng độ màu sau khi bị hấp thụ ta phải xây dựng một đường chuẩn $A = f(C)$. Đường chuẩn được thiết lập trên một loạt dung dịch chuẩn có nồng độ chất hấp thụ nằm trong vùng tuyến tính tuân theo định luật Lambert – Beer. Nồng độ của mẫu được suy ra từ đồ thị $A = f(C)$ khi biết độ hấp thụ A.

- Phương pháp xử lý số liệu: áp dụng phương pháp thống kê toán học để xử lý số liệu nghiên cứu.
 - Kết quả thí nghiệm được xử lý bằng phần mềm Excel.
 - Sử dụng các dạng đồ thị, biểu đồ để biểu diễn kết quả thí nghiệm, từ đó so sánh, đánh giá kết quả đạt được.
- Phương pháp chuyên gia: Những ý kiến đóng góp quý báu của các thầy cô hướng dẫn nói riêng và những truyền đạt trong quá trình học tập của các thầy cô trong ngành Công nghệ Kỹ thuật Môi trường sẽ là một trong những yếu tố quan trọng cho sự thành công của đề tài nghiên cứu.

1.7. Ý nghĩa khoa học và thực tiễn của đề tài

1.7.1. Ý nghĩa khoa học

Kết quả của đề tài là những dẫn chứng khoa học thực tế cho thấy cái nhìn rõ ràng hơn về tác dụng của nano MnO_2 trong quá trình xử lý màu Rhodamine B trong nước thải dệt nhuộm với quy mô phòng thí nghiệm nói riêng và các nhà máy dệt nhuộm nói chung. Đồng thời nó cũng là cơ sở khoa học để ứng dụng trong nghiên cứu để xử lý các loại màu nhuộm khác nhau. Thông qua đó, ta thiết kế hệ thống gián đoạn một giai đoạn để giải bài toán hiệu suất một cách nhanh chóng.

1.7.2. Ý nghĩa thực tiễn

Tận dụng được nguồn nguyên liệu rẻ tiền để làm chất hấp phụ có khả năng thay thế được các loại chất hấp phụ có giá thành cao trên thị trường

Giảm chi phí vận hành xử lý nước thải chứa Rhodamine B, đem lại hiệu quả cao cho công nghệ xử lý nước thải.

Chương 2 TỔNG QUAN

2.1. Tổng quan hiện trạng ô nhiễm chất màu dệt nhuộm ở Việt Nam

Công nghiệp hóa, hiện đại hóa góp phần nâng cao cuộc sống vật chất tinh thần của con người, nhưng cũng tác động đến toàn bộ môi trường tự nhiên của hành tinh chúng ta. Việc phát triển quá nhanh sẽ dẫn đến hệ lụy là cạn kiệt các nguồn tài nguyên, giảm sút chất lượng môi trường sống và ảnh hưởng đến cuộc sống, sức khỏe con người và cả hệ sinh thái.

Môi trường chất lượng nước được xem là nguồn sống đang bị tác động mạnh mẽ do sự phát triển kinh tế không bền vững, đặc biệt do các chất độc hại do nền công nghiệp tạo ra. Điển hình như các ngành công nghiệp cao su, hóa chất, công nghiệp thực phẩm, thuốc bảo vệ thực vật, y dược, luyện kim, xi mạ, giấy, đặc biệt là ngành dệt nhuộm đang phát triển mạnh mẽ và chiếm kim ngạch xuất khẩu lớn của Việt Nam.

Ở nước ta, ngành dệt chiếm vị trí quan trọng trong nền kinh tế quốc dân, được tổ chức sản xuất rộng rãi từ quy mô hộ gia đình, làng nghề, hợp tác xã đến các nhà máy xí nghiệp với nhiều mặt hàng, nhiều chủng loại và gần đây tốc độ tăng trưởng kinh tế rất cao. Ngành dệt may 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. Dệt nhuộm là loại hình công nghiệp đa dạng về chủng loại sản phẩm và có sự thay đổi lớn về nguyên liệu, đặc biệt là thuốc nhuộm.

Trong toàn ngành, khâu nhuộm hoàn tất sản phẩm chưa đồng bộ với khâu dệt. Đa số thiết bị đã và đang được sử dụng thuộc loại cũ kỹ lạc hậu, số lượng máy thủ công và cơ khí chiếm tỷ lệ lớn. Do đó lượng chất thải tạo ra lớn và gây ảnh hưởng đến môi trường là điều tất yếu.

Trong quá trình sản xuất, ngành dệt nhuộm sử dụng một lượng nước khá lớn phục vụ cho các công đoạn sản xuất đồng thời thải ra một lượng nước thải bình quân 12 – 300 m³/tấn vải. Trong đó, nguồn ô nhiễm chính là từ nước thải công đoạn dệt nhuộm và nấu tẩy. Nước thải giặt có pH 9 – 12, hàm lượng chất hữu cơ cao (có

thể lên đến 3000 mg/l), độ màu trên dưới 1000 Pt – Co, hàm lượng SS có thể bằng 2000 mg/l. Hầu hết các nhà máy xí nghiệp dệt nhuộm ở nước ta đã có hệ thống xử lý nước thải tuy nhiên nước thải sau khi xử lý thì độ màu vẫn chưa đạt QCVN 13: 2008/BTNMT loại A dưới 50 Pt – Co đối với nhà máy xây dựng cũ và dưới 20 Pt – Co đối với nhà máy mới.

Nguyên nhân do trong thành phần thuốc nhuộm chứa một số hợp chất hữu cơ bền khó phân hủy sinh học POPs nên hiệu quả xử lý không triệt để.

Thành phần nước thải rất phức tạp bao gồm nhiều loại hóa chất, đặc biệt là các loại phẩm màu, hầu hết các loại phẩm màu đều bền trong môi trường, khó phân hủy sinh học làm giảm khả năng truyền ánh sáng vào nước, cản trở quá trình quang hợp ảnh hưởng nghiêm trọng tới sự sống của các loài thủy sinh, sức khỏe con người và ảnh hưởng xấu đến mỹ quan môi trường [3].

2.2. Một số nét về nguyên liệu phẩm nhuộm tiêu biểu trong ngành dệt nhuộm

Các loại sản phẩm nhuộm thường được sử dụng bao gồm:

- **Phẩm nhuộm phân tán:** Là loại phẩm không tan trong nước nhưng ở trạng thái phân tán và huyền phù trong dung dịch và có thể phân tán trên sợi, mạch phân tử thường nhỏ. Nhóm thuốc nhuộm này có cấu tạo phân tử tư gốc azo và antraquinon và nhóm amin (NH_2 , NHR , NR_2 , NR-OH), dùng chủ yếu để nhuộm các loại sợi tổng hợp: poliamide, polyester, axetat,...không ưa nước.
- **Phẩm trực tiếp:** Đây là thuốc nhuộm bắt màu trực tiếp với xơ sợi không qua giai đoạn xử lý trung gian, thường sử dụng để nhuộm sợi 100% cotton, sợi protein (tơ tằm) và sợi poliamid trong môi trường kiềm, thường là muối sulfonat của các hợp chất hữu cơ: $\text{R-SO}_3\text{Na}$, kém bền với ánh sáng và khi giặt giũ. Phần lớn thuốc nhuộm trực tiếp có chứa azo và một số là dẫn xuất của dioxazin. Ngoài ra, trong thuốc nhuộm còn có chứa các nhóm làm tăng độ bắt màu như triazin và salicylic axit có thể tạo phức với các kim loại để tăng độ bền màu.
- **Phẩm nhuộm axit:** Là các muối sunfonat của các hợp chất hữu cơ khác nhau có công thức là $\text{R-SO}_3\text{Na}$ khi tan trong nước phân ly thành nhóm R-SO_3 mang

màu. Các thuốc nhuộm này thuộc nhóm mono, diazo và các dẫn xuất của antraquinon, triaryl metan...

- **Phẩm nhuộm hoạt tính:**

- Các loại thuốc nhuộm thuộc nhóm này có công thức cấu tạo tổng quát là S-F-T-X. Trong đó: S là nhóm làm cho thuốc nhuộm có tính tan, F là phần mang màu, thường là các hợp chất Azo ($-N=N-$), antraquinon, axit chứa kim loại hoặc ftaloxiamin, T là gốc mang nhóm phản ứng, X là nhóm phản ứng.
- Thuốc nhuộm hoạt tính tạo nên các liên kết hóa học cộng hóa trị với chất xơ, tạo ra các đặc tính bền màu tuyệt vời. Thuốc nhuộm hoạt tính dễ hòa tan trong nước, nhưng chúng có đặc tính độ bền màu tốt do liên kết hóa học mạnh mẽ.
- Loại thuốc nhuộm này khi thải vào môi trường có khả năng tạo thành các amin thơm được xem là tác nhân gây ung thư.

- **Phẩm hoàn nguyên:** Thuốc nhuộm hoàn nguyên gồm 2 nhóm chính: nhóm đa vòng có chứa nhân antraquinon và nhóm indigoit có chứa nhân indigo. Công thức tổng quát là $R=C-O$. Trong đó R là hợp chất hữu cơ nhân thơm, đa vòng. Các nhân thơm đa vòng trong loại thuốc nhuộm này cũng là tác nhân gây ung thư, vì vậy khi không được xử lý, thải ra môi trường, có thể ảnh hưởng đến sức khỏe con người.

- **Thuốc nhuộm lưu huỳnh:** Là nhóm thuốc nhuộm chứa mạch dị hình như tiazol, tiazin, zin... Trong đó có cầu nối $-S-S-$ dùng để nhuộm các loại sợi cotton và viscose.

- **Thuốc in, nhuộm pigmen:** Có chứa nhóm azo, hoàn nguyên đa vòng, ftaxianin, dẫn xuất của antraquinon,...[4]. Ngoài ra, để có được mặt hàng vải đẹp, bền màu và thích hợp với nhu cầu người tiêu dùng, ngoài phẩm nhuộm còn dùng thêm các chất trợ khác như: chất thấm, chất tải (nhuộm phân tán), chất điện ly (Na_2SO_4), chất điều chỉnh pH (CH_3COOH , Na_2CO_3 , $NaOH$), chất hồ chống nước, chất chống loang màu,...[5].

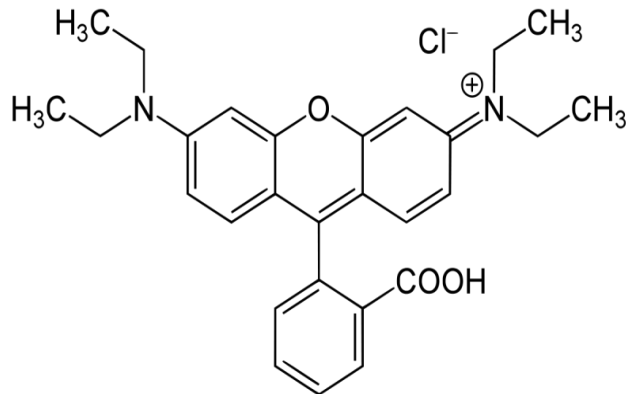
2.3. Rhodamine B

Rhodamine B là một thành phần của phẩm màu công nghiệp

Công thức phân tử: $C_{28}H_{31}ClN_2O_3$

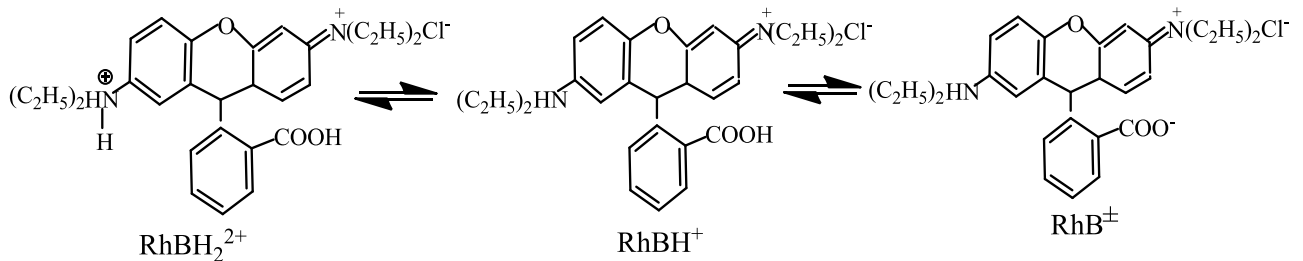
Phân tử khối: 479,02 g/mol

Công thức cấu tạo của rhodamine B được đưa ra trong *Hình 2.1*



Hình 2.1 Công thức cấu tạo của Rhodamine B

Ở các pH khác nhau, Rhodamine B tồn tại ở những dạng như trong *Hình 2.2*



Hình 2.2 Các dạng của Rhodamine B ở các pH khác nhau

Nguồn: Nguyen Van Suc, Dang Kim Chi (2017) [6]

2.3.1. Tính chất vật lý

Rhodamine B là những tinh thể màu tối có ánh xanh hay ở dạng bột màu nâu đỏ. Nhiệt độ nóng chảy khoảng từ 210°C đến 211°C. Rhodamine B là thuốc nhuộm lưỡng tính, độc hại, tan tốt trong methanol, ethanol, nước (khoảng 50 g/L). Độ hòa tan trong 100 gam dung môi: nước 0,78 gam (26°C), ethanol 1,74 gam. Dung dịch

nước và ethanol có màu đỏ ánh xanh nhạt phát huỳnh quang màu đỏ mạnh, đặc biệt rõ trong các dung dịch loãng, phát quang trong vùng có $\lambda = 550\text{nm}$ đến 650nm . Rhodamine B khi tan trong nước có màu hồng và hấp thụ mạnh ở 2 bước sóng $\lambda = 517\text{nm}$ và 552nm . Dung dịch nước hấp thụ cực đại với ánh sáng có $\lambda = 553\text{nm}$. pH từ 1,5 – 2,5.

2.3.2. Tính chất sinh học

Rhodamine B gây độc cấp và mãn tính. Qua tiếp xúc nó gây dị ứng hoặc làm mẩn ngứa da, mắt,... Qua đường hô hấp nó gây ho, ngứa cổ, khó thở, đau ngực. Qua đường tiêu hóa nó gây nôn mửa, có hại cho gan và thận. Nếu tích tụ dần trong cơ thể nó 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 $89,5\text{mg/kg}$ qua đường uống hoặc tiêm vào tĩnh mạch, khi Rhodamine B đi vào cơ thể có thể chuyển hóa thành amin thơm tương ứng có phân độc hại hơn loại Rhodamine B thường, gây ung thư và phát triển khối u dạ dày, tại đây Rhodamine B và dẫn xuất của nó sẽ tác động mạnh mẽ đến các quá trình sinh hóa của tế bào gây ung thư gan, vì gan là cơ quan tạn đầu tiên lọc chất Rhodamine B

Một số thực nghiệm khác cho thấy Rhodamine B tác động phá vỡ cấu trúc ADN và nhiễm sắc thể khi đưa vào nuôi cấy tế bào.

2.3.3. Ứng dụng của Rhodamine B

Rhodamine B thường được sử dụng như một 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, đếm tế bào dòng chảy, quang phổ huỳnh quang

Rhodamine B đang được thử nghiệm để sử dụng như một Biomaker trong vacxin bệnh dại cho động vật hoang dã (như gấu trúc) để xác định động vật hoang dã đã có thuốc phòng ngừa bằng cách cho Rhodamine B vào râu và răng của động vật

Nó cũng được trộn vào thuốc diệt cỏ

Ngoài ra Rhodamine B còn được sử dụng để tạo màu và nhuộm màu trong công nghiệp sợi, nhuộm màu trong phòng thí nghiệm, để xét nghiệm tế bào do tính bền màu

Rhodamine B được sử dụng trong sinh học như là một thuốc nhuộm huỳnh quang. Tận dụng đặc tính phát quang của Rhodamine B, người ta dùng chúng để giúp kiểm soát lượng thuốc bảo vệ thực vật phun lên cây ớt, cây lấy dầu, Rhodamine B có thể thấm vào ớt nếu dính dầu trong máy ép ớt, phơi ớt trên sàn được sơn cũng có thể gây lây nhiễm chất nhuộm trên. Ủy ban Gia vị còn khuyến cáo không đựng các túi cối nhuộm màu do nghi ngại chất nhuộm có thể thấm lậu vào sản phẩm

Mặt khác con đường thâm nhập hóa chất này vào các sản phẩm cây trồng hầu như không ai để ý đến từ trước đến nay và nhất là chúng lại diễn ra ở nhiều nước đang phát triển. Ngoài ra, không chỉ với ớt bột hay các chất gia vị nói chung, chất tạo màu Rhodamine B có nguy cơ xuất hiện trong hầu hết các sản phẩm lương thực, thực phẩm đi từ cây trồng có dùng phân bón hóa học [6].

2.4. Ảnh hưởng của nước thải dệt nhuộm đến môi trường

2.4.1. Các chất ô nhiễm chính

Nước thải công nghiệp dệt nhuộm gồm có các chất ô nhiễm chính (Bảng 2.1): Nhiệt độ cao, các tạp chất tách ra từ vải sợi như dầu mỡ, các hợp chất chứa nitơ, pectin, các chất bụi bẩn dính vào sợi, các hóa chất sử dụng trong quy trình công nghệ như hồ tinh bột, H_2SO_4 , CH_3COOH , $NaOH$, $NaOCl$, H_2O_2 , Na_2CO_3 , Na_2SO_3 ,... các loại thuốc nhuộm, các chất trợ, chất ngấm, chất cầm màu, chất tẩy giặt. Lượng hóa chất sử dụng tùy thuộc loại vải, màu và chủ yếu đi vào nước thải của các công đoạn sản xuất [7].

Bảng 2.1. Các chất gây ô nhiễm và đặc tính nước thải ngành dệt – nhuộm

Công đoạn	Chất ô nhiễm trong nước thải	Đặc tính của nước thải
Hồ sợi, giữ hồ	Tinh bột, glucozo, carboxymetyl xelulozo, polyvinyl alcol, nhựa, chất béo và sáp	BOD cao (34 – 50% tổng sản lượng BOD)
Nấu, tẩy	NaOH, chất sáp và dầu mỡ, tro, soda, silicat natri và xo sợi vụn	Độ kiềm cao, màu tối, BOD cao (30% tổng BOD)
Tẩy trắng	Hipoclorit, hợp chất chứa clo, NaOH, AOX, axit...	Độ kiềm cao, chiếm 5% BOD
Làm bóng	NaOH, tạp chất	Độ kiềm cao, BOD thấp (dưới 1% tổng BOD)
Nhuộm	Các loại thuốc nhuộm, axitaxetic và các muối kim loại	Độ màu rất cao, BOD khá cao (6% tổng BOD), TS cao
In	Chất màu, tinh bột, dầu, đất sét, muối kim loại, axit...	Độ màu cao, BOD cao và dầu mỡ
Hoàn thiện	Vệt tinh bột, mỡ động vật, muối	Kiềm nhẹ, BOD thấp, lượng nhỏ

(Nguồn Hoàng Văn Huệ, Trần Đức Hạ, 2002, Thoát nước tập II – Xử lý nước thải, NXB Khoa học và Kỹ thuật) [8].

2.4.2. Ảnh hưởng của các chất thải đến môi trường

- Nhiệt độ ảnh hưởng đến chất lượng nước, oxy hòa tan trong nước (DO). Ảnh hưởng đến sự đa dạng sinh học và ảnh hưởng đến tốc độ phân hủy các hợp chất hữu cơ trong nước
 - Chất rắn lơ lửng ảnh hưởng đến chất lượng nước, tài nguyên thủy sinh
 - Các chất dinh dưỡng (N,P) gây ra hiện tượng phú dưỡng, ảnh hưởng đến chất lượng nước, sự sống thủy sinh
 - Nước có lẫn vi khuẩn gây bệnh là nguyên nhân của các dịch bệnh thương hàn, phó thương hàn, lỵ, tả,... Coliform là nhóm vi khuẩn gây bệnh đường ruột, tiêu chảy,...
 - Độ kiềm cao làm tăng pH của nước. Nếu $pH > 9$ sẽ gây độc hại đối với thủy sinh, gây ăn mòn các công trình thoát nước và hệ thống xử lý nước thải
 - Muối trung tính làm tăng hàm lượng tổng rắn. Lượng thải lớn gây tác hại đối với đời sống thủy sinh do làm tăng áp suất thẩm thấu, ảnh hưởng đến quá trình trao đổi của tế bào
 - Hồ tinh bột biến tính làm tăng BOD, COD của nguồn nước, gây tác hại đối với đời sống thủy sinh do làm giảm oxy hòa tan trong nguồn nước
 - Hàm lượng ô nhiễm các chất hữu cơ cao sẽ làm giảm oxy hòa tan trong nước ảnh hưởng tới sự sống của các loài thủy sinh
- Độ màu cao do lượng thuốc nhuộm dư đi vào nước thải gây màu cho dòng tiếp nhận, ảnh hưởng tới quá trình quang hợp của các loài thủy sinh, ảnh hưởng xấu tới cảnh quan [2, 6].

Từ những thông tin ở trên bạn thấy rằng thành phần các chất có trong nước thải dệt nhuộm rất phức tạp, và là mối nguy hại to lớn đối với môi trường. Để giải quyết vấn đề này, đa số các doanh nghiệp áp dụng phương pháp hóa lý để xử lý nước thải dệt nhuộm. Nhưng phương pháp này lại tiêu tốn một lượng hóa chất rất lớn và không đáp ứng được yêu cầu kinh tế, làm cho giá thành xử lý m^3 nước thải sẽ rất lớn. Vì thế để tối ưu trong vấn đề xử lý nước thải dệt nhuộm, các doanh nghiệp

cần phải kết hợp phương pháp sinh học và phương pháp hóa lý, nhằm xử lý triệt để nước thải ra môi trường đạt chuẩn của nhà nước ta quy định [9].

2.5. Các phương pháp ngăn ngừa, giảm thiểu và xử lý nước thải dệt nhuộm

2.5.1. Các phương pháp ngăn ngừa, giảm thiểu chất thải

Các phương pháp ngăn ngừa, giảm thiểu ô nhiễm nước thải ngành dệt nhuộm có thể thực hiện trong quá trình sản xuất như:

- Giảm nhu cầu sử dụng nước bằng cách thường xuyên kiểm tra hệ thống nước cấp, tránh rò rỉ nước. Sử dụng công nghệ tẩy, nhuộm, giặt hợp lý. Tuần hoàn sử dụng lại các dòng nước giặt ít ô nhiễm và nước làm nguội
- Hạn chế sử dụng các hóa chất trợ, thuốc nhuộm ở dạng độc hay khó phân hủy sinh học. Giảm các chất gây ô nhiễm nước thải trong quá trình tẩy, giảm ô nhiễm kiềm trong nước thải từ công đoạn làm bóng
- Thu hồi và sử dụng lại dung dịch hồ từ công đoạn hồ sợi và giữ hồ, phương pháp lọc màng dùng để thu hồi PVA được ứng dụng lần đầu tiên ở Mỹ năm 1974 và cho đến nay đã được áp dụng ở nhiều nước châu Âu
- Sử dụng nhiều lần dịch nhuộm vừa tiết kiệm hóa chất, thuốc nhuộm và giảm được ô nhiễm môi trường. Các loại thuốc nhuộm cho phép sử dụng lại nhiều lần gồm: thuốc nhuộm axit dùng cho len và polyamid, thuốc nhuộm bazơ dùng cho polyacrylonitril, thuốc nhuộm trực tiếp cho mặt hàng bông, thuốc nhuộm phân tán cho sợi tổng hợp như polyester. Cho đến nay, việc thu hồi thuốc nhuộm từ dịch nhuộm bằng phương pháp lọc màng đã được thực hiện thành công ở một số nước để thu hồi thuốc nhuộm indigo từ quá trình nhuộm sợi bông. Sau khi nhuộm thì phần thuốc nhuộm không gắn vào sợi sẽ đi vào nước giặt với nồng độ 0,1ppm. Để thu hồi thuốc nhuộm, dùng phương pháp lọc màng để nâng nồng độ thuốc nhuộm sau lọc lên 60 đến 80ppm và có thể đưa vào bể nhuộm để sử dụng lại [10].

Do đặc thù của công nghệ, nước thải ngành dệt nhuộm chứa tổng hàm lượng chất rắn, độ màu, BOD, COD cao. Việc lựa chọn phương pháp xử lý cần phải dựa

vào nhiều yếu tố như lượng nước thải, đặc tính nước thải, tiêu chuẩn thải,... Xử lý độ màu nước thải dệt nhuộm có rất nhiều phương pháp bao gồm cả sinh học và hóa lý. Phương pháp sinh học là nhờ các vi sinh vật và phương pháp hóa lý là sử dụng các hóa chất và tính chất vật lý nhằm oxy hóa các chất hữu cơ khó phân hủy trong nước thải.

2.5.2. Các phương pháp xử lý nước thải dệt nhuộm

Về nguyên lý, hiện có các phương pháp sau được áp dụng để xử lý nước thải dệt nhuộm:

✓ Phương pháp keo tụ – tạo bông

- Đây là phương pháp khá thông dụng trong xử lý nước thải dệt nhuộm. Trong trường hợp này người ta dùng phèn nhôm hoặc phèn sắt cùng với sữa vôi khử màu và một phần COD. Điều chỉnh pH thích hợp cho từng loại phèn và loại nước thải cần xử lý.
- Về nguyên tắc, trong hệ phản ứng có các bông hydroxit sắt hoặc nhôm sẽ hấp phụ các hợp chất màu và các chất khó phân hủy sinh học, lắng xuống tạo thành bùn. Phương pháp này áp dụng để khử màu của nước thải và cho hiệu suất khá cao với thuốc nhuộm phân tán.
- Có thể áp dụng keo tụ điện hóa để tăng sự tạo bông và áp dụng trên quy mô lớn. Để tăng sự tạo bông và trợ lắng, người ta thường cho thêm các polime hữu cơ.
- Tuy nhiên phương pháp này tạo ra lượng bùn lớn (từ 0,5 đến 2,5kg/1m³ nước thải), bùn này sau đó phải tách nước và chôn lấp đặc biệt, nhưng COD chỉ giảm từ 60% đến 70%

❖ Ưu điểm

- Đơn giản dễ sử dụng
- Rẻ tiền, nguyên vật liệu dễ tìm
- Hiệu quả xử lý chất rắn lơ lửng cao
- Áp dụng được cho các nhà máy có chất rắn lơ lửng, độ màu, kim loại nặng cao

❖ **Nhược điểm**

- Tạo ra bùn thải là kim loại
- Tốn kinh phí trong việc vận chuyển, chôn lấp khi đưa bùn thải đi xử lý
- Không hiệu quả với nồng độ kim loại cao [11].

✓ **Phương pháp hấp phụ**

- Dùng để xử lý các chất thải không có khả năng phân hủy sinh học và các chất hữu cơ không hoặc khó xử lý bằng phương pháp sinh học, nước thải dệt nhuộm có thuốc nhuộm hòa tan và thuốc nhuộm hoạt tính.
- Cơ sở của quá trình là hấp phụ chất tan lên bề mặt chất rắn xốp (chất hấp phụ). Các chất hấp phụ thường là than hoạt tính, than nâu, đất sét, cacbonat, magie, zeolite... Trong đó, than hoạt tính có bề mặt riêng lớn từ 400 đến 500m²/g. Tuy nhiên phương pháp này cũng chỉ giảm tối đa 70% COD

❖ **Ưu điểm**

- Đơn giản, dễ sử dụng
- Tách các chất hữu cơ như phenol, alkylbenzen – sulphonic acid, thuốc nhuộm, các hợp chất thơm từ nước thải bằng than hoạt tính
- Có thể dùng than hoạt tính khử thủy ngân
- Có thể dùng để tách các chất nhuộm khó phân huỷ
- Có thể giải hấp phụ để tái sinh vật liệu hấp phụ

❖ **Nhược điểm**

- Ứng dụng còn hạn chế do chi phí cao [12].

✓ **Phương pháp oxi hóa**

- Các chất nhuộm vải hầu hết đều là các chất bền hóa học nên phải dùng các chất oxi hóa mạnh. Nhiều kết quả nghiên cứu chỉ ra rằng, khi dùng ozon hoặc không khí có chứa hàm lượng ozon nhất định có khả năng khử màu tốt, đặc biệt cho nước thải có thuốc nhuộm hoạt tính.

- Theo tài liệu cứ 1g thuốc nhuộm hoạt tính cần 0,3g O₃. Tuy nhiên, giá thành cho việc sản xuất ozon khá cao. Dùng khí Clo là phương pháp kinh tế để khử màu nước thải dệt nhuộm.
- Xử lý vi sinh tiếp theo sẽ giảm đáng kể tải lượng COD và độ độc. Tuy nhiên, phương pháp này có bất lợi là sinh ra hợp chất Clo hữu cơ, do đó làm tăng tổng lượng halogen hữu cơ AOX trong nước thải.
- Nếu dùng peroxit H₂O₂ trong môi trường axit với chất xúc tác muối sắt (II) thì gốc hydroxyl trung gian được tạo ra có thể có khả năng oxi hóa cao hơn cả ozon, tuy vậy phương pháp này rất khá tốn kém.

❖ **Ưu điểm**

- Nguyên liệu hoá chất dễ mua
- Phương pháp xử lý hóa học dễ sử dụng, dễ quản lý
- Không gian xử lý nước thải nhỏ

❖ **Nhược điểm**

- Chi phí xử lý bằng hoá chất có giá thành cao
- Có khả năng tạo ra một số chất ô nhiễm thứ cấp từ các phản ứng hóa học [13].

✓ **Phương pháp sinh học**

- Mặc dù thuốc nhuộm hầu hết đều là các chất khó phân hủy nhưng trong thành phần nước thải dệt nhuộm cũng có chứa nhiều chất có thể phân hủy sinh học. Tuy nhiên trong nước thải dệt nhuộm có nhiều chất gây độc cho vi sinh vật như chất thải vô cơ, fomandehit, kim loại nặng,... và các chất khó phân hủy sinh học như chất tẩy giặt, hồ PVA,... Nên trước khi đưa vào xử lý sinh học cần xử lý sơ bộ các chất gây độc, giảm tỷ lệ các chất khó phân hủy
- Với phương pháp xử lý hiếu khí cần kiểm tra tỷ lệ theo chỉ tiêu BOD₅:N:P = 100:5:1. Do nước thải dệt nhuộm có chứa nitơ và photphoreen các kết quả nghiên cứu cũng chỉ ra rằng nên trộn cùng nước thải sinh hoạt để đưa vào xử lý sinh học

- Các phương pháp sinh học thường dùng là phương pháp bùn hoạt tính, lọc sinh học, hồ oxy hóa hoặc kết hợp xử lý sinh học nhiều bậc. Các kết quả cho thấy nước sau khi xử lý không màu và hàm lượng chất rắn nhỏ, song lượng bùn sinh khối tạo ra tương đối lớn. Như vậy sẽ kèm theo chi phí xử lý bùn và giá thành cao.
- Các nghiên cứu cho thấy việc áp dụng các phương pháp như sinh hóa, hấp phụ, bùn lắng,... cũng không mang lại hiệu quả cao, chi phí tốn kém nhưng chỉ loại bỏ tối đa được khoảng 70% COD.

❖ **Ưu điểm**

- Là công nghệ cần thiết nhằm tiết giảm chi phí và tính ổn định
- Thân thiện với môi trường
- Dễ vận hành

❖ **Nhược điểm**

- Trong những chủng vi sinh xử lý nước thải còn có những chủng vi sinh, vi khuẩn, vi rút hay tảo có khả năng mang bệnh cho con người. Nước thải sau khi xả ra môi trường nếu dùng cho mục đích sinh hoạt thì cần phải kiểm tra xem trong nước có những vi khuẩn gây bệnh cho con người không [14].

✓ **Phương pháp màng lọc**

- Phương pháp này đã được ứng dụng trong xử lý nước thải ngành dệt nhuộm với mục đích thu hồi các chất tái sử dụng lại như hồ tinh bột, PVA, thu hồi muối và thuốc nhuộm
- Một số kết quả nghiên cứu về việc áp dụng kỹ thuật lọc màng NF và RO đã cho thấy phương pháp này khá hiệu quả, có thể giảm COD tới 99,5%
- Việc áp dụng công nghệ màng có thể giảm lượng nước sạch tiêu tốn cho quá trình nhuộm vải tới 70%. Kỹ thuật lọc màng có thể áp dụng để xử lý nước thải nhuộm tốt hơn rất nhiều so với các phương pháp thông thường

Tùy vào từng loại màng lọc khác nhau mà các ưu và nhược điểm của mỗi loại cũng khác nhau.

2.6. Giới thiệu về phương pháp hấp phụ trong xử lý nước thải dệt nhuộm

2.6.1. Khái niệm về hấp phụ

Hấp phụ, trong hóa học là quá trình xảy ra khi một chất khí hay chất lỏng bị hút trên bề mặt một chất rắn xốp hoặc là sự gia tăng nồng độ của chất này trên bề mặt chất khác. Chất khí hay hơi được gọi là chất bị hấp phụ (adsorbate), chất rắn xốp dùng để hút khí hay hơi gọi là chất hấp phụ (adsorbent) và những khí không bị hấp phụ gọi là khí trơ. Quá trình ngược lại của hấp phụ gọi là quá trình giải hấp phụ hay nhả hấp phụ.

Trong quá trình hấp phụ có tỏa ra một nhiệt lượng, gọi là nhiệt hấp phụ. Bề mặt càng lớn tức độ xốp của chất hấp phụ càng cao thì nhiệt hấp phụ tỏa ra càng lớn. [15]

2.6.2. Các giai đoạn của quá trình hấp phụ

Trong trường hợp tổng quát, quá trình hấp phụ gồm 3 giai đoạn:

Di chuyển các chất cần hấp phụ từ nước thải tới bề mặt hạt hấp phụ

Thực hiện quá trình hấp phụ

Di chuyển chất ô nhiễm vào bên trong hạt hấp phụ (vùng khếch tán trong).

Người ta thường dùng than hoạt tính, các chất tổng hợp hoặc một số chất thải của sản xuất như xỉ tro, xỉ, mặt sắt và các chất hấp phụ bằng khoáng sản như đất sét, silicagen,... Để loại những chất ô nhiễm như: chất hoạt động bề mặt, chất màu tổng hợp, dung môi Clo hóa, dẫn xuất phenol và hydroxyl...[16].

2.6.3. Phân loại hấp phụ

Hấp phụ được chia thành:

Hấp phụ vật lý: Các nguyên tử bị hấp phụ liên kết với những tiểu phân (nguyên tử, phân tử, các ion,...) ở bề mặt phân chia pha bởi lực liên kết Van der Waals yếu. Nói một cách khác, trong hấp phụ vật lý các phân tử của chất bị hấp phụ

và chất hấp phụ không tạo thành hợp chất hóa học (không hình thành các liên kết hóa học) mà chỉ bị ngưng tụ trên bề mặt phân chia pha và bị giữ lại trên bề mặt bằng lực liên kết phân tử yếu (lực Van der Waals) và liên kết hydro. Sự hấp phụ vật lý luôn luôn thuận nghịch. Nhiệt hấp phụ không lớn

Hấp phụ hóa học: Có những lực hóa trị mạnh (do các liên kết bên của liên kết ion, liên kết cộng hóa trị, liên kết phối trí,...) liên kết những phân tử hấp phụ và những phân tử bị hấp phụ tạo thành những hợp chất hóa học trên bề mặt phân chia pha. Nói một cách khác, hấp phụ hóa học xảy ra khi các phân tử hấp phụ tạo thành hợp chất hóa học với các phân tử bị hấp phụ và hình thành trên bề mặt phân chia pha (bề mặt hấp phụ). Lực hấp phụ hóa học khi đó là lực liên kết hóa học thông thường (liên kết ion, liên kết cộng hóa trị, liên kết phối trí,...) sự hấp phụ hóa học luôn luôn bất thuận nghịch. Nhiệt hấp phụ hóa học lớn, có thể đạt tới giá trị 800kJ/mol.

Trong quá trình hấp phụ những phân tử khi bị hấp phụ sẽ ở lại trên bề mặt hạt xúc tác trong một thời gian nhất định để tiếp nhận năng lượng và thực hiện quá trình nhả hấp phụ. Quá trình hấp phụ và quá trình nhả hấp phụ xảy ra đồng thời cho đến khi hạt phản ứng đạt được trạng thái cân bằng [17].

Giữa hấp phụ vật lý và hấp phụ hóa học thật ra khó phân biệt, có khi nó tiến hành song song, có khi chỉ có giai đoạn hấp phụ vật lý tùy thuộc tính chất của bề mặt của chất hấp phụ và chất bị hấp phụ, tùy thuộc vào điều kiện quá trình (nhiệt độ, áp suất,...)

Có thể phân biệt hấp phụ hóa học và lý học ở những điểm sau:

- Nhiệt hấp phụ
- Lượng chất bị hấp phụ
- Sự chọn lọc hấp phụ
- Tính chất của các điểm hấp phụ
- Năng lượng hoạt hóa hấp phụ
- Tính thuận nghịch của hấp phụ
- Trạng thái của chất bị hấp phụ
- Hấp phụ đẳng nhiệt (Isotherms)

2.6.4. Các mô hình hấp phụ

2.6.4.1. Hấp phụ trong điều kiện gián đoạn

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 lại chất hấp phụ lại và tách nước ra.

Với những điều kiện như nhau, tốc độ của các quá trình thuận nghịch tương ứng với tỷ lệ với nồng độ chất ô nhiễm trong dung dịch và trên bề mặt chất hấp phụ. Khi nồng độ chất bẩn trong dung dịch ở giá trị cao nhất thì tốc độ hấp phụ cũng lớn nhất. Khi nồng độ chất bẩn 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 bẩn 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 bẩn 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.

Lượng chất ô nhiễm tối đa (mg, g) bị hấp phụ trên 1 g hoặc 1 cm³ chất hấp phụ ở thời điểm đạt trạng thái cân bằng với nhiệt độ nhất định của nước và nồng độ ban đầu của chất bẩn hòa tan trong nước.

$$q_e = \frac{(C_o - C_e) \times V}{m} \quad (2.1)$$

Trong đó:

q_e : Nồng độ chất bị hấp phụ trên pha rắn sau khi cân bằng, (mg chất bị hấp phụ/ g chất hấp phụ).

C_o : Nồng độ ban đầu của chất bị hấp phụ trong pha lỏng, (mg/L).

C_e : Nồng độ cân bằng còn lại trong pha lỏng của chất bị hấp phụ, (mg/L).

V: Thể tích dung dịch trong bình thí nghiệm, (L).

m: Khối lượng của chất hấp phụ, (g).

- Hiệu suất của quá trình hấp phụ tính theo công thức:

$$R (\%) = \frac{C_o - C_e}{C_o} \times 100 \quad (2.2)$$

2.6.4.2. Phương trình động học hấp phụ

Khi nghiên cứu thực nghiệm động học hấp phụ, các mô hình động học thường được áp dụng là phương trình bậc một của Lagergren và phương trình bậc hai của Ho YS. Hai phương trình này dựa trên dung lượng hấp phụ của chất rắn trong hệ hấp phụ.

✓ Phương trình phản ứng giả định bậc một

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_e - q_t) \quad (2.3)$$

Trong đó:

q_e và q_t : Lần lượt là dung lượng hấp phụ cân bằng và tại thời điểm t, (mg/g).

k_1 : Hằng số tốc độ hấp phụ bậc một, (mg/(g.phút)).

Lấy tích phân phương trình (2.3) từ $t = 0 \rightarrow t$ và $q_t = 0 \rightarrow q_t$ ta được phương trình:

$$\frac{1}{q_t} = \left(\frac{k_1}{q_1} \right) \left(\frac{1}{t} \right) + \frac{1}{q_1} \quad (2.4)$$

Nếu tốc độ hấp phụ tuân theo quy luật động học bậc nhất biểu kiến, đường biểu diễn $\ln(q_e - q_t)$ theo t sẽ là đường thẳng, từ đó k_1 và q_e có thể được xác định từ độ dốc và giao điểm của đồ thị với trục tung.

✓ **Phương trình phản ứng giả định bậc hai**

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (2.5)$$

Lấy tích phân phương trình (2.3) từ $t = 0 \rightarrow t$ và $q_t = 0 \rightarrow q_t$ ta được phương trình:

$$\frac{1}{q_e - q_t} = \frac{1}{q_e} + k_2 t \quad (2.6)$$

Trong đó:

k_2 : Hằng số của phương trình, (g/(mg.phút)).

$k_2 q_e^2 = h$: Tốc độ hấp phụ nội tại tại thời điểm $t = 0$, (mg/(g.phút)).

q_e : Dung lượng hấp phụ cân bằng (mg/g).

q_t : Dung lượng hấp phụ tại thời điểm t (mg/g).

Chuyển sang dạng đường thẳng, phương trình có dạng:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (2.7)$$

Phương trình có dạng đường thẳng $y = ax + b$. Nếu quá trình tuân theo động học bậc hai, từ dữ liệu thực nghiệm dựng được đồ thị t/q_t tuyến tính với t , từ đó xác định được các tham số q_e , k_2 và h của phương trình.

✓ **Đẳng nhiệt hấp phụ**

❖ **Phương trình Langmuir**

Phương trình Langmuir – Hinshelwood (1916) là một trong những thuyết đầu tiên về quá trình hấp phụ đẳng nhiệt, có biểu thức như sau:

$$q = q_{\max} \times \frac{K_L C}{1 + K_L C} \quad (2.8)$$

Đẳng nhiệt Langmuir dựa trên một số giả thuyết sau:

- Bề mặt chất hấp phụ đồng nhất về năng lượng.
- Trên bề mặt chất rắn chia ra từng vùng nhỏ, các tâm hoạt động mỗi vùng chỉ tiếp nhận một phân tử chất hấp phụ. Trong trạng thái bị hấp phụ các phân tử trên bề mặt chất rắn không tương tác với nhau.
- Quá trình hấp phụ là động, tức là quá trình hấp phụ và nhả hấp phụ có tốc độ bằng nhau khi đạt trạng thái cân bằng. Tốc độ hấp phụ tỉ lệ với các vùng chưa bị chiếm chỗ (tâm hấp phụ), tốc độ nhả hấp phụ tỉ lệ thuận với các tâm đã bị hấp phụ chiếm chỗ.

Như vậy, phương trình Langmuir mô tả mối quan hệ giữa q và C . Chứa hai thông số q_m có một giá trị xác định tương ứng với số tâm hấp phụ và hằng số K_L phụ thuộc cặp tương tác giữa chất hấp phụ và chất bị hấp phụ với nhiệt độ.

Biểu thức trên được viết thành:

$$\frac{C}{q} = \frac{1}{K_L q_{\max}} + \frac{1}{q_{\max}} \times C \quad (2.9)$$

Phương trình có dạng phương trình đường thẳng $y = ax + b$, từ các số liệu thực nghiệm y_i, x_i mà ta có được a là hệ số góc của phương trình đường thẳng, b là đoạn cắt của trục tung, từ đó ta có thể rút được K_L và q_m .

❖ Phương trình Freundlich

Đường hấp phụ đẳng nhiệt theo phương trình Freundlich là một đường cong hấp phụ đẳng nhiệt dựa trên giả thuyết bề mặt chất hấp phụ là không đồng nhất, nhiệt hấp phụ vi phân không thay đổi khi độ che phủ thay đổi và có sự tương tác lẫn nhau giữa các phân tử bị hấp phụ. Freundlich cũng nhận thấy rằng, trong một khoảng nồng độ nhất định thì dung lượng hấp phụ tăng theo quy luật hàm mũ. Biểu thức của phương trình:

$$q = \frac{X}{m} = K_F C^{1/n} \quad (2.10)$$

Bằng cách logarit hai vế, phương trình trên được chuyển về dạng đường thẳng thể hiện mối quan hệ tuyến tính giữa $\log(C)$ và $\log\left(\frac{X}{m}\right)$:

$$\log\left(\frac{X}{m}\right) = \log K_F + \frac{1}{n} \log C \quad (2.11)$$

Trong đó:

X: Lượng chất bị hấp phụ (mg)

m: Khối lượng chất hấp phụ (g)

C: Nồng độ chất bị hấp phụ còn lại trong dung dịch sau khi quá trình hấp phụ xảy ra hoàn toàn (mg/L)

K_F : Hệ số dung tích

$1/n$: Tham số cường độ.

2.6.5. Các chất hấp phụ

Các chất hấp phụ thường được ở dạng: hạt hình nhỏ, thanh, bùn, hoặc đá nguyên khối với hydrodynamic đường kính khoảng 0,5 đến 10 mm. Chúng phải chống mài mòn cao, ổn định với nhiệt và đường kính lỗ nhỏ, giúp tăng diện tích bề mặt do đó tăng khả năng hấp phụ. Các chất hấp phụ phải có cấu trúc lỗ xốp riêng biệt với nhau giúp cho chúng có khả năng thoát khí nhanh.

Các chất hấp phụ công nghiệp thường là một trong ba nhóm sau:

- Hợp chất chứa Oxy- điển hình thân nước và phân cực, bao gồm các vật liệu như silicagel và zeolites
- Hợp chất có nguồn gốc Carbon- điển hình thân dầu và kém phân cực, bao gồm các vật liệu như cacbon hoạt tính và graphite
- Hợp chất có nguồn gốc polymer- phân cực hoặc không phân cực phụ thuộc vào nhóm chức trong cấu trúc polymer.

❖ Silicagel

Silicagel là hóa chất trơ, không độc, phân cực và được định hình ổn định (< 400°C hoặc 750°F) từ SiO₂ dạng vô định hình. Được hình thành bởi phản ứng giữa sodium silicate và acetic acid, được xếp theo chuỗi sau các quá trình như là ngưng kết, tẩy trôi,... Kết quả là hình thành vô số các lỗ xốp nhiều kích cỡ

Silicagel được sử dụng trong quá trình làm khô khí (oxy, khí thiên nhiên,...) và hấp phụ các hydrocarbon nặng (phân cực) từ khí gas thiên nhiên.

❖ Zeolite

Zeolite là các tinh thể silicagel nhôm aluminosilicates tự nhiên hoặc nhân tạo, các lỗ xốp sắp xếp liên tục và thoát nước ở nhiệt độ cao. Zeolites tự nhiên là chất phân cực

Chúng được sản xuất bằng phương pháp thủy nhiệt các Natrialuminosilicate hoặc các nguồn silicagel khác trong nồi hấp sau đó trao đổi ion với các cations khác (Na⁺, Li⁺, Ca²⁺, K⁺, NH₄⁺). Đường kính lỗ xốp của zeolite thường khoảng từ 2 đến 9 Å (200 đến 900pm)

Zeolites được sử dụng trong quá trình làm khô khí, loại CO₂ khỏi khí thiên nhiên, loại khí CO khỏi gas tinh lọc, tách khí, xúc tác phản ứng cracking.

❖ Than hoạt tính

Là một chất gồm chủ yếu là nguyên tố Carbon ở dạng vô định hình, một phần nữa có dạng tinh thể vụn grafit. Ngoài carbon thì phần còn lại thường là tàn tro. Than hoạt tính có diện tích bề mặt rất lớn nên được ứng dụng như một chất lý tưởng để hấp phụ. Ngoài ra than hoạt tính không độc kể cả khi đã ăn phải

Than hoạt tính được sản xuất từ nguyên liệu có trong tự nhiên như: gáo dừa, tre, gỗ, bằng cách hoạt hóa chúng bởi các tác nhân hóa lý. Nhiệt độ hoạt hóa từ 900 – 1000°C trong môi trường chân không, tạo ra vật chất có cấu trúc mao mạch, diện tích bề mặt tiếp xúc rất lớn và khối lượng riêng thấp

Thành phần của than hoạt tính bao gồm: Carbon (85 – 90%), Oxi (6 – 7%), S (1%), Nitơ (0.5%), Hidro (0.5%)

Diện tích bề mặt của than hoạt tính từ 500 đến 2500 m²/g bằng với diện tích khoảng 260 m² của một sân quần vợt

Độ cứng là khả năng chống chịu mài mòn của than hoạt tính. Đây là một thông số quan trọng bởi vì trong quá trình sử dụng, than hoạt tính còn phải chịu những tác động vật lý như: bị đặt dưới dòng chảy lỏng hoặc khí, dưới tác động của áp suất, do đó than cần phải đảm bảo được những yếu tố về độ cứng nhằm giữ được nguyên vẹn cấu trúc trong quá trình sử dụng và phục hồi. Độ cứng của than phụ thuộc rất nhiều vào nguyên liệu đầu vào cũng như mức độ quá trình hoạt hóa [18].

2.7. Giới thiệu về chất hấp phụ nano MnO₂

Trong quá khứ, con người chỉ đơn giản khai thác các loại vật liệu có sẵn như gỗ, đá, quặng, đồng thời tìm ra được những ứng dụng đầy sáng tạo. Song, với vật liệu nano áp dụng những kỹ thuật tiên tiến, công nghệ nano sẽ cho phép các nhà thám hiểm du hành xa hơn, các tòa nhà chọc trời vươn cao hơn, ranh giới giữa các ngành khoa học hầu như không còn nữa. Sự hợp tác này làm cho những sáng kiến phục vụ cuộc sống “xanh” và tiết kiệm phát triển ồ ạt và nhanh chóng [19].

Mangan dioxit là một trong những oxit kim loại chuyển tiếp sử dụng phổ biến nhất nhờ có nhiều đặc tính hóa lý quan trọng, là vật liệu tạo màu trong công nghiệp sản xuất thủy tinh, gốm,... Ngày nay, mangan dioxit được quan tâm nghiên cứu và ứng dụng như là vật liệu catot trong các loại pin hiện đại, làm tác nhân oxy hóa, xúc tác hóa hoặc là chất hấp phụ trong các ngành công nghiệp và xử lý môi trường [20]

Mangan dioxit kích thước nano là một vật liệu hấp dẫn vì các tính chất như trao đổi ion, hấp thụ phân tử, điện hóa, điện từ. Nó được sử dụng rộng rãi như là chất xúc tác, màng phân tử. Thêm vào đó, mangan dioxit kích thước nano còn được sử dụng như là một tiền chất để tổng hợp Li/MnO₂ cấu trúc lớp hoặc spinel dùng cho pin thứ cấp ion Li với các đặc tính như điện thế cao, giá thấp và thân thiện môi trường

Tính chất của vật liệu phụ thuộc vào kích thước, cấu trúc tinh thể, diện tích bề mặt, tỷ trọng,... Và đây cũng là yếu tố để xác định hoạt tính và lĩnh vực ứng dụng của vật liệu. Mangan dioxit kích thước nano đã được điều chế với nhiều phương pháp khác nhau mà đa số đều cần sự trợ giúp của chất hoạt động bề mặt và khuôn để tạo ra vật liệu có cấu trúc mong muốn [21].

Các cấu trúc nano mangan dioxide (MnO_2) một hướng như nanorod, dây nano và sợi nano đã được điều chế trong thập kỷ gần đây do các đặc tính quang học, điện, xúc tác, điện tử và điện hóa vượt trội của chúng. MnO_2 tồn tại ở các dạng cấu trúc khác nhau, α -, β -, γ -, δ -, và λ . Đơn vị cấu trúc cơ bản là $[\text{MnO}_6]$ là một khối bát diện. Các phương pháp điều chế mangan dioxide, bao gồm các phương pháp thủy nhiệt, vi nhũ tương và phương pháp kết tủa. Hiện nano MnO_2 được đề xuất để làm vật liệu hấp phụ các chất ô nhiễm hữu cơ như thuốc nhuộm [22].

2.7.1. Tình hình nghiên cứu hấp phụ chất màu dệt nhuộm trong và ngoài nước

2.7.1.1. Tình hình nghiên cứu trong nước

Hầu như chưa có một công bố khoa học nào ở trong nước về nghiên cứu sử dụng nano MnO_2 để hấp phụ Rhodamine B nói riêng và chất màu dệt nhuộm nói riêng.

2.7.1.2. Tình hình nghiên cứu ngoài nước

Các tác giả trong công trình [22] đã tổng hợp các hạt nano mangan điôxit bằng phương pháp thủy nhiệt và kết tủa. Hình thái của hạt nano MnO_2 được phân tích thông qua các thiết bị khác nhau như Kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM), Kính hiển vi điện tử quét (SEM) để có được thông tin liên quan đến hạt nano. Cấu trúc của hạt nano MnO_2 được phân tích thông qua nhiễu xạ tia X (PXRD), quang phổ hồng ngoại (IR) và quang phổ Ultra Violet (UV). Nghiên cứu hấp phụ Brilliant Green (BG) và Rhodamine B (RB) đã được nghiên cứu và hành vi hấp phụ của hạt nano MnO_2 được so sánh với MnO_2 thông thường. Kết quả thu được cho thấy các hạt nano MnO_2 có hoạt tính hấp phụ cao hơn MnO_2 thông thường đối với Brilliant Green (BG) và Rhodamine B (RB).

Qin và cộng sự [23] đã điều chế Mangan điôxit để được sử dụng làm chất hấp phụ loại bỏ metylen xanh (MB) khỏi nước. Kết quả nhận được chứng minh rằng MnO_2 thu được vượt trội hơn một số chất hấp phụ được báo cáo trước đây. Thời gian cần thiết để đạt đến trạng thái cân bằng hấp phụ là 2 phút. Mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir phù hợp với dữ liệu thực nghiệm với hệ số tương quan tuyến

tính (R2) là 0,997. Khả năng hấp phụ tối đa là 627,1 mg/g. Hiệu quả loại bỏ MB tăng lên cùng với việc tăng liều MnO_2 , trong khi giảm hơn pH 3.0. Cơ chế hấp phụ chủ yếu là do lực hút tĩnh điện.

Các tác giả trong công trình [24] đã nghiên cứu điều chế MnO_2 kích thước nano để hấp phụ thuốc nhuộm malachite xanh lá cây (MG). Đây là thuốc nhuộm có độc tính cao nguy hiểm với môi trường. Các hạt nano MnO_2 được điều chế bằng phương pháp tổng hợp nung chảy hỗn hợp $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ và urê làm chất oxy hóa và nhiên liệu tương ứng ở nhiệt độ thấp $\sim 400^\circ\text{C}$. Sự hình thành pha của mẫu chuẩn bị được phân tích với các nghiên cứu nhiễu xạ tia X (PXRD), kính hiển vi điện tử quét (SEM). Các kết quả PXRD xác nhận độ kết tinh một phần và pha khối và kích thước tinh thể của MnO_2 đã được tính toán bằng công thức Debye–Scherer và nó được tìm thấy trong phạm vi 25 – 40nm. Ảnh SEM cho thấy sự hình thành của các hạt gần như hình cầu và kết tụ. Khoảng cách dải năng lượng quang được tính toán bằng phương pháp quang phổ UV/Vis. Sự hấp phụ của thuốc nhuộm MG lên các nghiên cứu hạt nano MnO_2 được thực hiện với các thông số khác nhau như tác dụng của liều hấp phụ, thời gian tiếp xúc, nồng độ ban đầu của thuốc nhuộm và pH của dung dịch. Kết quả cho thấy các hạt nano MnO_2 là chất hấp phụ tuyệt vời để loại bỏ thuốc nhuộm MG.

Gần đây, các hạt nano mangan dioxide / than hoạt tính (MnO_2/AC) và các hạt nano mangan dioxide (NP MnO_2) được điều chế thông qua phương pháp khử hóa học [25]. Nghiên cứu hình thái cho thấy các NP MnO_2 có hình trụ và hình cầu và các NP MnO_2 phân tán tốt trên AC. Các NP tổng hợp Mn/AC tổng hợp và NP Mn được sử dụng làm chất xúc tác quang cho quá trình quang phân của thuốc nhuộm đỏ Congo (CR). Nghiên cứu phân hủy cho thấy thuốc nhuộm CR bằng MnO_2/AC phân hủy hiệu quả hơn so với NP MnO_2 dưới tia cực tím và chiếu xạ ánh sáng bình thường. Sự suy giảm hiệu quả của thuốc nhuộm bằng hỗn hợp Mn/AC là do hiệu ứng tổng hợp giữa sự hấp phụ thuốc nhuộm trên AC và sự phân hủy quang nhanh của các NP MnO_2 . Kết quả cho thấy hỗn hợp Mn/AC khử được 98,53% thuốc

nhuộm CR trong vòng 5 phút trong khi NP MnO₂ chỉ làm giảm 66,57% thuốc nhuộm trong cùng thời gian chiếu xạ.

2.8. Giới thiệu về quy hoạch thực nghiệm trong hấp phụ

Quy hoạch thực nghiệm là phương pháp được áp dụng hầu hết trong các lĩnh vực khác nhau. Nhờ có quy hoạch thực nghiệm nên các số lần thí nghiệm được giảm đáng kể và lượng hóa chất sử dụng cũng giảm xuống. Kết quả của quy hoạch thực nghiệm giúp cho các nhà nghiên cứu nhanh chóng xác định được mối quan hệ tương hỗ của các tham số và tìm được điều kiện tối ưu của phương pháp xử lý. Quy hoạch thực nghiệm đã được áp dụng rộng rãi trong lĩnh vực hấp phụ xử lý môi trường [26,27].

Trong nội dung nghiên cứu này chúng tôi đã sử dụng quy hoạch thực nghiệm đáp ứng bề mặt Box–Behnken.

Số lần thí nghiệm đòi hỏi để triển khai Box–Behnken design của phương pháp đáp ứng bề mặt bằng ba mức, ba tham số có thể được tính toán theo công thức:

$$N = 2k \times (k - 1) + C_0 \quad (2.12)$$

Trong đó:

K: Tham số

C₀: Số điểm trung tâm

Vùng và mức của các biến như pH, nồng độ ban đầu C₀ và khối lượng chất hấp phụ được mã hóa với các giá trị trong bảng.

Giá trị mã hóa x_i được xác định bởi công thức:

$$x_i = \frac{X_i - X_0}{\partial X} \quad (2.13)$$

Giá trị không mã hóa x_i được xác định theo biểu thức:

$$X_i = (x_i \times \partial X) + X_0 \quad (2.14)$$

Trong đó:

X₀ và x_i : Các giá trị không mã hóa

Theo phương trình (2.12), để quy hoạch ba tham số bao gồm ba điểm trung tâm cần 15 thí nghiệm kết hợp. Mỗi quan hệ toán học của sự đáp ứng (% hấp phụ) giữa các biến có thể được xác định bằng phương trình bậc 2 sau đây:

$$y = a_0 + \sum a_i X_i + \sum a_{ii} X_{ii}^2 + \sum a_{ij} X_i X_j + e \quad (2.15)$$

Trong đó:

y: Sự đáp ứng

a_0 : Hằng số

a_i : Độ dốc hoặc ảnh hưởng các tham số tuyến tính của các tham số X_i

a_{ii} : Ảnh hưởng bậc hai của tham số X_i

A_{ij} : Hệ số tuyến tính bởi các hệ số tương tác tuyến tính giữa các tham số X_i

e: Sai số.

Phần mềm thống kê ứng dụng MINITAB 18, được sử dụng rộng rãi để xử lý số liệu thực nghiệm và định hướng các hệ số của phương trình (2.15)

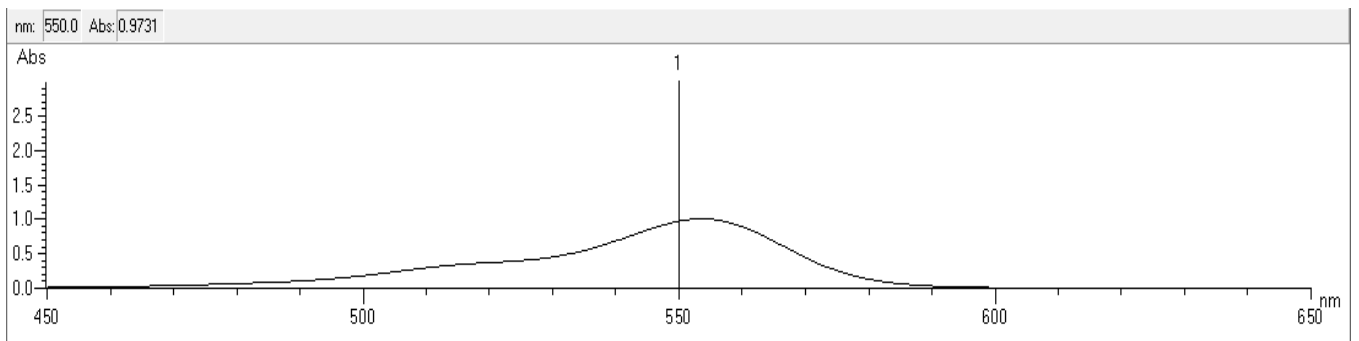
Chương 3 THỰC NGHIỆM

3.1. Hóa chất, dụng cụ và thiết bị

3.1.1. Hóa chất

- Natri hydroxit NaOH tinh khiết hóa học (Trung quốc)
- Mangan sunfat monohydrate $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ tinh khiết hóa học (Trung quốc)
- Axit nitric HNO_3 tinh khiết hóa học (Trung quốc)
- Chất màu Rhodamine B. Dung dịch gốc Rhodamine B (1mg/mL) được điều chế bằng cách cân hòa tan 0,1g Rhodamine B trong nước cất. Từ dung dịch này điều chế các dung dịch có nồng độ Rhodamine B thích hợp trong quá trình làm thí nghiệm.

Phổ UV/vis của Rhodamine B được minh họa trong *Hình 3.1*



Hình 3.1 Phổ UV/vis của Rhodamine B

3.1.2. Dụng cụ

- Buret 50mL – giá đỡ
- Erlen 250mL
- Cốc 250mL
- Pipet 10mL, 5mL, 2mL
- Bình định mức 50mL
- Ống đong 100mL
- Đĩa petri
- Ống nghiệm
- Bình tia
- Đũa khuấy thủy tinh
- Bóp cao su

3.1.3. Thiết bị

- Cân điện tử
- Tủ sấy

- Máy khuấy từ
- Máy quay microwave
- Máy đo pH
- Máy quay ly tâm
- Máy lắc
- Máy lọc chân không
- Máy đo UV/vis

3.2. Quy trình thực nghiệm

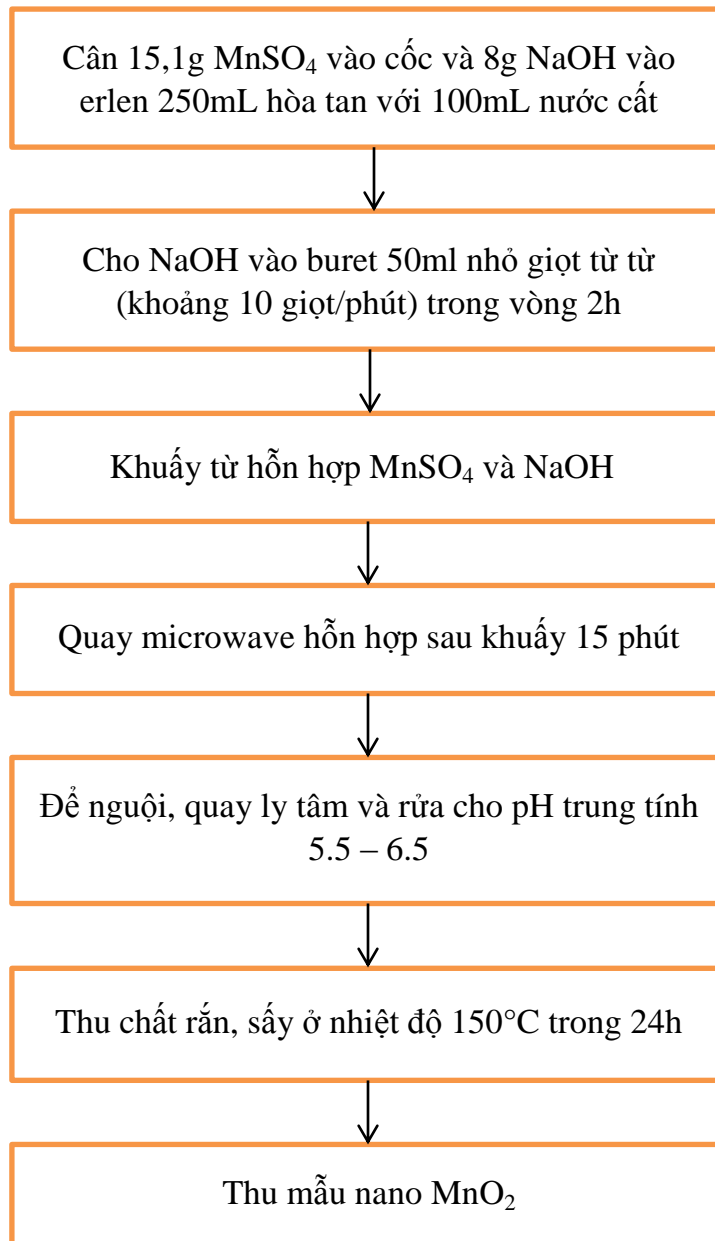
3.2.1. Điều chế vật liệu nano MnO₂

3.2.1.1. Chuẩn bị

- MnSO₄ (1M) pha trong 100mL
- NaOH (1M) pha trong 100mL
- Nano MnO₂ được điều chế từ MnSO₄ và NaOH ở điều kiện bình thường theo phương pháp chiếu microwave. Sơ đồ điều chế nano MnO₂ được thực hiện theo Bảng 3.1

3.2.1.2. Thực hiện

Bảng 3.1 Sơ đồ tổng hợp nano MnO_2 trong phòng thí nghiệm



3.2.2. Nghiên cứu ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ Rhodamine B bằng MnO_2

3.2.2.1. Chuẩn bị

- Chất màu Rhodamine B 1mg/mL (pha 0.1g Rhodamine B trong 100mL nước)

→ Dò bước sóng của Rhodamine B và đo A_0 ban đầu

Nồng độ của Rhodamine B sau khi hấp phụ được xác định bằng công thức:

$$C_x = C_{st} \times \frac{A_x}{A_0} \quad (3.1)$$

Trong đó:

C_x : Nồng độ (mg/L) của Rhodamine B trong pha lỏng.

C_{st} : Nồng độ chuẩn (mg/L) của Rhodamine B

A_x : Độ hấp thụ của Rhodamine B có nồng độ là C_x

A_0 : Độ hấp thụ của Rhodamine B của dung dịch chuẩn.

Phần trăm hấp phụ Rhodamine B bằng MnO_2 được xác định bằng công thức:

$$\% \text{ hấp phụ} = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (3.2)$$

Dung lượng hấp phụ, q_e (mg/g) được xác định bởi phương trình:

$$q_e = \frac{C_0 - C_e}{m} \times V \quad (3.3)$$

Trong đó:

C_0 : Nồng độ ban đầu của Rhodamine B (mg/L)

C_e : Nồng độ lúc cân bằng trong pha lỏng của Rhodamine B

q_e : Dung lượng hấp phụ (mg/g)

m : Khối lượng chất hấp phụ (g)

V : Thể tích dung dịch hấp phụ (L).

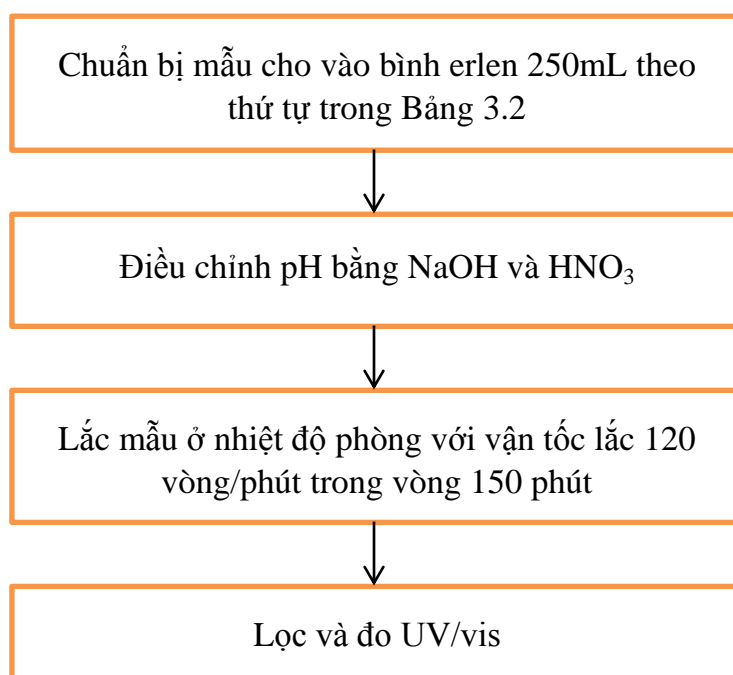
- Quá trình chuẩn bị mẫu để thực hiện nghiên cứu ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ Rhodamine B bằng nano MnO_2 được trình bày trong Bảng 3.2 và sơ đồ thực hiện như Bảng 3.3

Bảng 3.2 Chuẩn bị mẫu

Cốc	1	2	3	4	5	6
Khối lượng MnO ₂ (g)	0.1					
Thể tích V (mL)	100					
Nồng độ C _o (mg/L)	10					
pH	3	4	5	6	7	8
Thời gian t (phút)	150					

3.2.2.2. Thực hiện

Bảng 3.3 Quy trình thực hiện nghiên cứu ảnh hưởng của pH



3.2.3. Nghiên cứu ảnh hưởng của thời gian đến khả năng hấp phụ Rhodamine B bằng MnO₂

3.2.3.1. Chuẩn bị

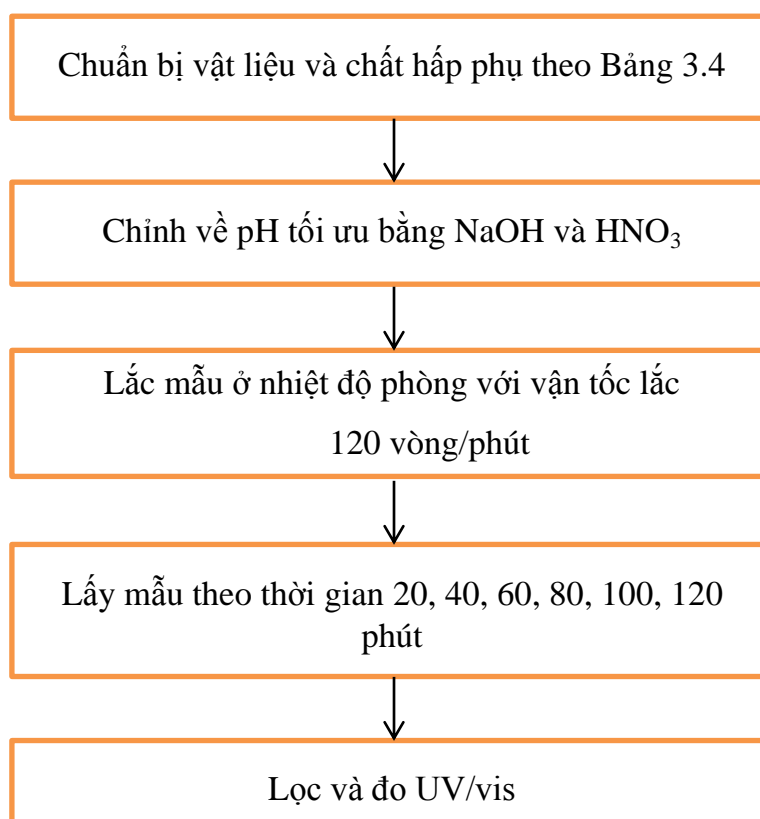
Quá trình chuẩn bị mẫu để thực hiện nghiên cứu ảnh hưởng của thời gian đến khả năng hấp phụ Rhodamine B bằng nano MnO₂ được trình bày trong Bảng 3.4 và sơ đồ thực hiện như Bảng 3.5

Bảng 3.4 Chuẩn bị mẫu

Cốc	1	2	3	4	5	6
Khối lượng m (g)	0.1					
Thể tích (V)	50					
pH tối ưu	3					
Nồng độ C ₀ (mg/L)	10 (Làm tương tự ở nồng độ 15 và 20)					
Thời gian t (phút)	20	40	60	80	100	120

3.2.3.2. Thực hiện

Bảng 3.5 Quy trình thực hiện nghiên cứu ảnh hưởng của thời gian



3.2.4. Nghiên cứu ảnh hưởng của liều lượng đến khả năng hấp phụ Rhodamine B bằng MnO₂

3.2.4.1. Chuẩn bị

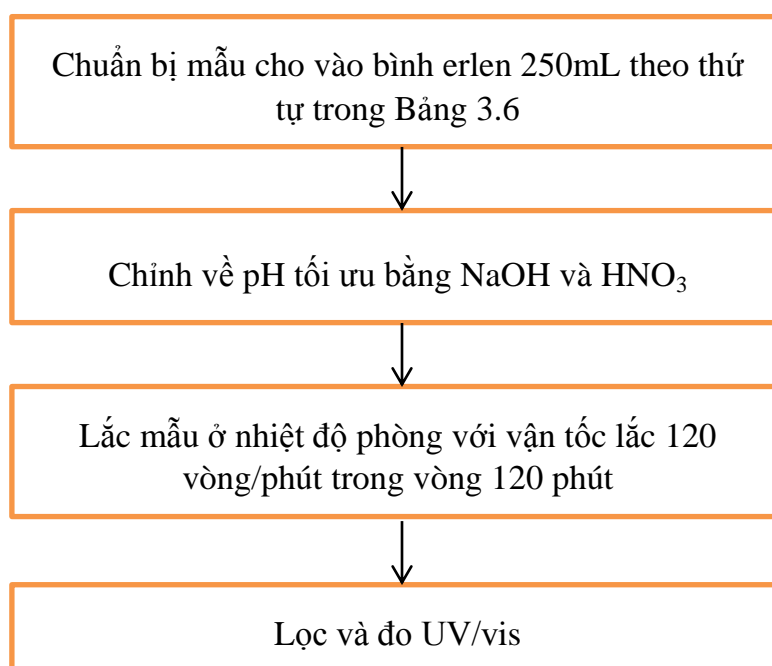
Quá trình chuẩn bị mẫu để thực hiện nghiên cứu ảnh hưởng của liều lượng đến khả năng hấp phụ Rhodamine B bằng nano MnO₂ được trình bày trong Bảng 3.6 và sơ đồ thực hiện như Bảng 3.7

Bảng 3.6 Chuẩn bị mẫu

STT	1	2	3	4	5
Khối lượng m (g)	0.05	0.1	0.3	0.5	0.7
Thể tích V (mL)	50				
pH tối ưu	3				
Nồng độ (mg/L)	10				
Thời gian t (phút)	120				

3.2.4.2. Thực hiện

Bảng 3.7 Quy trình thực hiện nghiên cứu ảnh hưởng của liều lượng



3.2.5. Thí nghiệm quy hoạch thực nghiệm

3.2.5.1. Chuẩn bị

Mã hóa ba giá trị tham số pH, nồng độ ban đầu và khối lượng chất hấp phụ như Bảng 3.8. Sau đó, tiến hành chạy chương trình Minitab ta thu được kết quả thực hiện trên tổng số 15 thí nghiệm (như Bảng 3.9).

Cân đo và chuẩn bị thí nghiệm theo các thông số đã được mã hóa tại Bảng 3.8 và Bảng 3.9 và thực hiện tại thể tích các mẫu $V = 50\text{mL}$ trong thời gian 120 phút với điều kiện nhiệt độ phòng

Sau khi thực hiện đầy đủ 15 thí nghiệm thì ghi nhận lại kết quả và tiến hành phân tích, nhận xét.

Bảng 3.8 Mã hóa các giá trị của tham số pH, nồng độ ban đầu, khối lượng chất hấp phụ

Code	-1	0	+1
A (pH)	3	4.5	6
B (C_o , mg/L)	2	4.5	7
C (m, g)	0.05	0.2	0.35

Box-Behnken Design

Design Summary

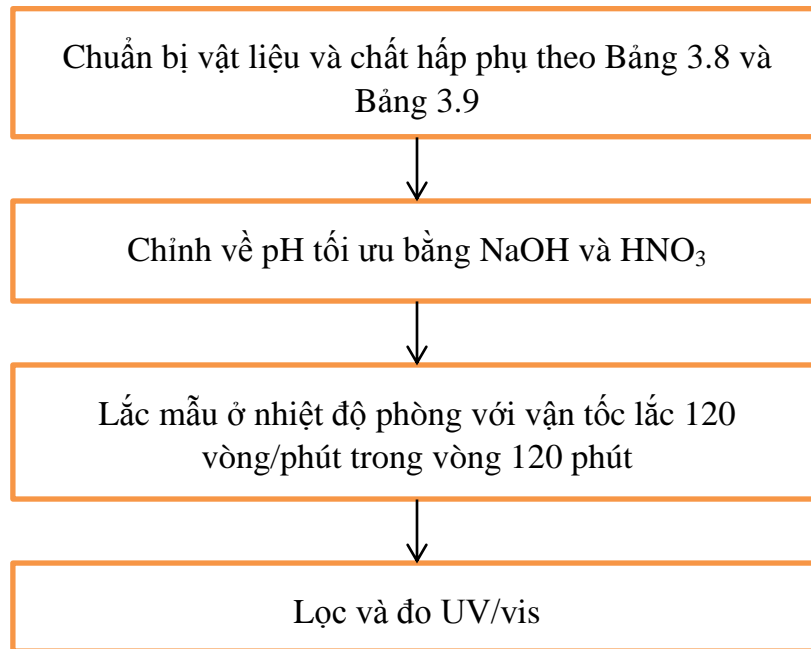
Factors:	3	Replicates:	1
Base runs:	15	Total runs:	15
Base blocks:	1	Total blocks:	1
Center points:	3		

Bảng 3.9 Quy hoạch thực nghiệm hấp phụ Rhodamine B bằng nano MnO₂

STT	A	B	C
1	0	-1	-1
2	0	0	0
3	1	0	-1
4	0	0	0
5	1	1	0
6	-1	0	-1
7	0	1	1
8	0	0	0
9	0	-1	1
10	1	0	1
11	1	-1	0
12	0	1	-1
13	-1	0	1
14	-1	1	0
15	-1	-1	0

3.2.5.2. Thực hiện

Bảng 3.10 Quy trình thực hiện thực nghiệm Minitab



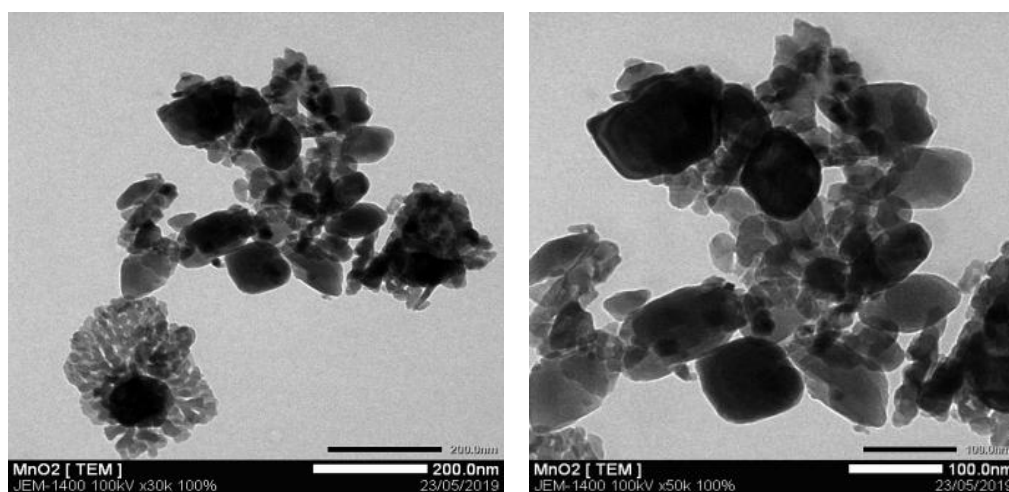
Chương 4 KẾT QUẢ VÀ BÀN LUẬN

4.1. Đặc trưng của vật liệu

Để xác định các đặc trưng của nano MnO_2 , chúng tôi đã sử dụng các phương pháp phân tích TEM (Transmission electron microscopy), SEM (Scanning electron microscopy), XRD (X-ray diffraction) và FTIR (Fourier-transform infrared spectroscopy).

4.1.1. Phân tích TEM

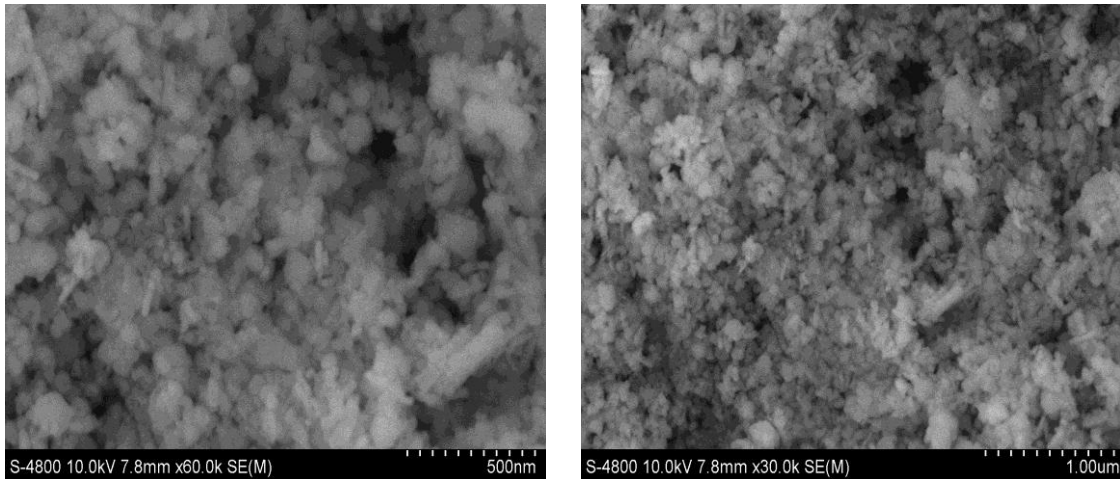
Hình thái và kích thước hạt của nano MnO_2 được xác định từ kính hiển vi điện tử truyền qua. Các kết quả quan sát được đưa ra trong *Hình 4.1* cho các hạt nano mangan dioxit. Các hạt nano MnO_2 tổng hợp có sự phân bố rộng về kích thước và hình dạng. Kích thước trung bình 53.513 nm (đo bằng phần mềm ImageJ)



Hình 4.1 Ảnh TEM của nano MnO_2

4.1.2. Phân tích SEM

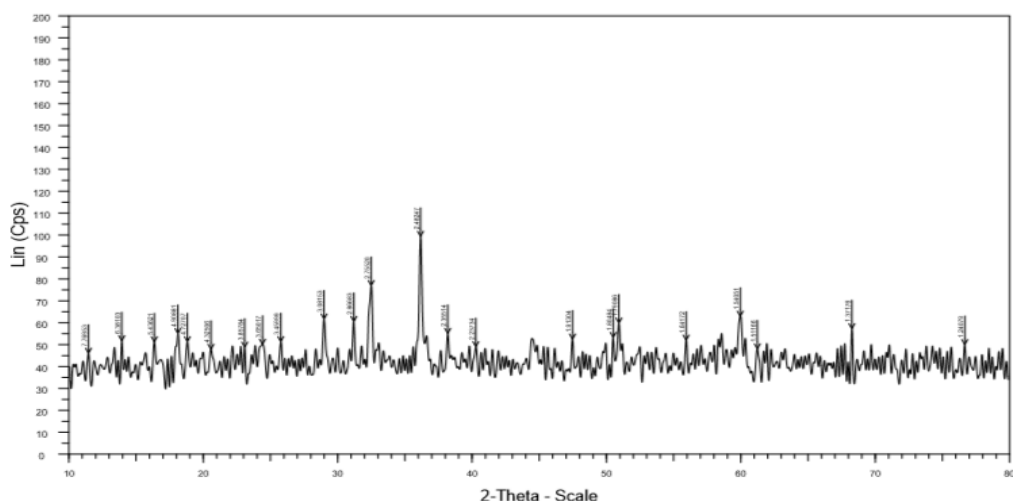
Hình 4.2 trình bày ảnh SEM của nano MnO_2 với độ dày đặc các hạt nano MnO_2 . Một lần nữa có thể thấy hình thái đa dạng của MnO_2 điều chế bằng phương pháp kết tủa với sự trợ giúp của vi sóng.



Hình 4.2 Ảnh SEM của nano MnO₂

4.1.3. Phân tích XRD

Để nghiên cứu độ kết tinh và tinh thể của nano MnO₂, các pha của nhiễu xạ tia X đã được xem xét phân tích. Biết rằng MnO₂ có các dạng đa hình khác nhau (nghĩa là tồn tại trong các cấu trúc tinh thể khác nhau), α -, β -, γ -, δ -,..., mỗi dạng khác nhau thể hiện cách sắp xếp cơ bản đơn vị cấu trúc của ([MnO₆] octahedron). Theo các liên kết này của octahedron, MnO₂ có thể tồn tại dưới dạng cấu trúc đường hầm tương tự như chuỗi và cấu trúc lớp hoặc tấm như MnO₂, và như cấu trúc 3D như các loại λ , α - MnO₂, β - MnO₂ và γ - MnO₂ có các đường hầm tăng dần (1D) với mặt cắt bất diện $X * X$ ($X = 1, 2, 3, 4$ hoặc 5) trong cấu trúc tinh thể của chúng, pha δ -MnO₂ là hợp chất có lớp 2D, trong khi γ - MnO₂ có cấu trúc spinel 3D. Hình 4.3 cho thấy mẫu XRD Nano MnO₂ với sự hiện diện của các đỉnh khác nhau chứng tỏ các pha khá hỗn tạp trong nano MnO₂ [28].

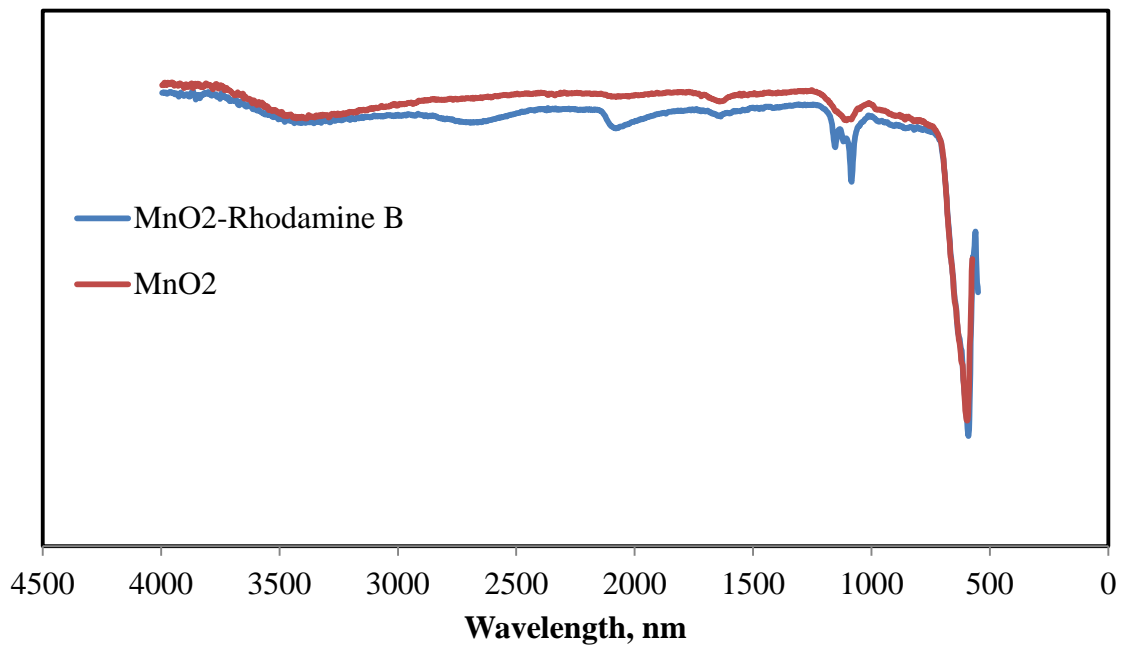


Hình 4.3 Phổ XRD của nano MnO_2

4.1.4. Phân tích phổ FTIR

Phổ FTIR của nano MnO_2 (đường màu xanh) được trình bày trong Hình 4.4. Hai dải hấp thụ quan sát được ở 600 cm^{-1} tương ứng với dao động co giãn đặc trưng trung của liên kết Mn–O, chứng minh sự có mặt của MnO_2 trong mẫu. Độ hấp thụ rộng điển hình trong bước sóng nằm trong khoảng từ 4.000 đến 3.000 cm^{-1} được đặc trưng của nhóm hydroxyl, Sự hiện diện của đỉnh này cho thấy sự tồn tại của phân tử H_2O .

Có sự khác biệt về phổ FTIR của MnO_2 sau khi hấp phụ Rhodamine B (đường màu đỏ) là cường độ của các đỉnh quan sát được trước đó bị giảm vì sự có mặt của Rhodamine trên bề mặt nano MnO_2 .



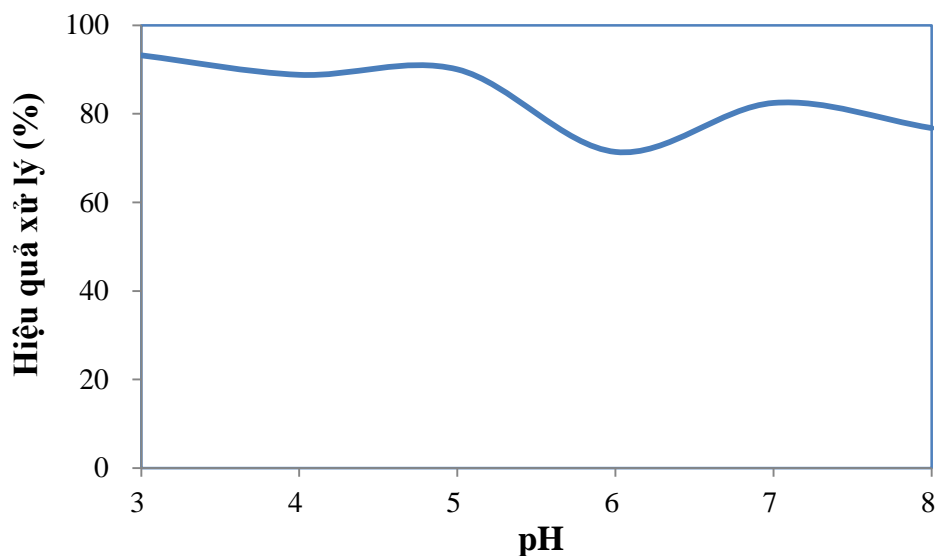
Hình 4.4 Phổ FTIR của nano MnO_2

4.2. Nghiên cứu hấp phụ Rhodamine B

4.2.1. Ảnh hưởng của pH

pH là một tham số quan trọng cho quá trình hấp phụ Rhodamine B bằng nano MnO_2 . Điều này liên quan đến điện tích bề mặt trên MnO_2 và dạng tồn tại cation hay anion của Rhodamine B trong dung dịch. Như đã biết Rhodamine B tồn tại cation trong dung dịch ở pH < 7 và anion ở pH > 7. Hơn nữa pHzpc của MnO_2 là 4,5 [29]. Như vậy, chắc chắn Rhodamine B sẽ hấp phụ ở pH thấp nếu tồn tại trong dung dịch là cation. Kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của pH đưa ra trong Hình 4.5. Có thể thấy trong khoảng pH từ 3 – 4,5 phần trăm hấp phụ Rhodamine B đạt cực đại và giảm dần khi tăng pH của dung dịch.

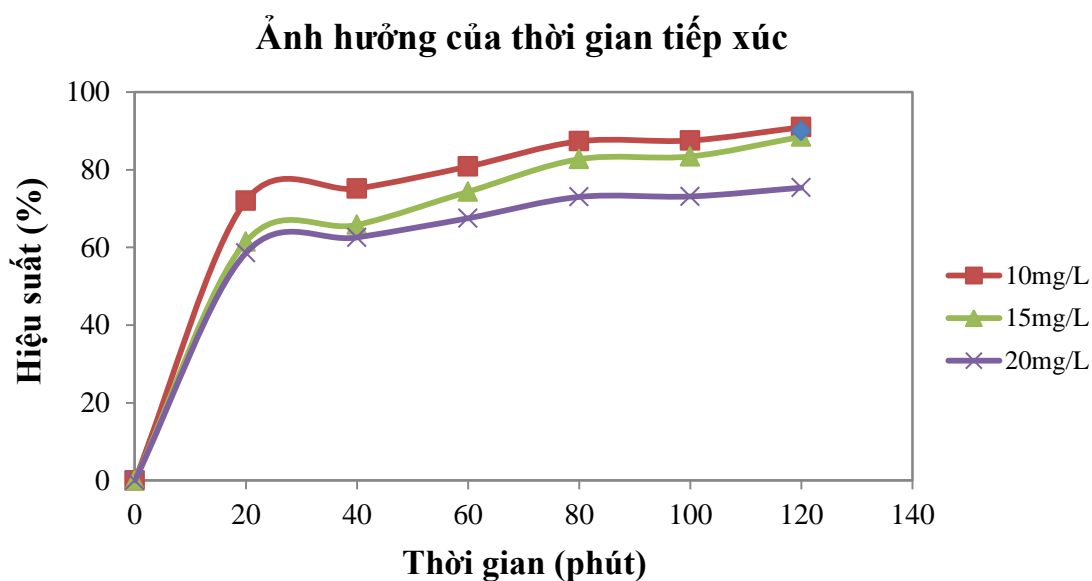
Ảnh hưởng của pH



Hình 4.5 Ảnh hưởng của pH đến sự hấp phụ của Rhodamine B bằng nano MnO_2

4.2.2. Ảnh hưởng của thời gian tiếp xúc

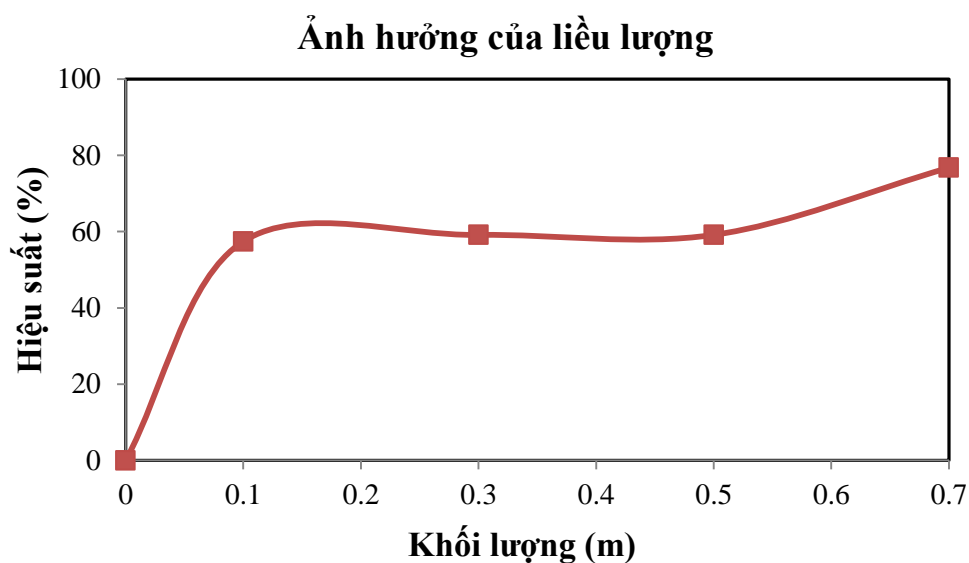
Ảnh hưởng của thời gian tiếp xúc của quá trình hấp phụ Rhodamine B bằng nano MnO_2 được nghiên cứu với điều kiện nồng độ Rhodamine B là 10 mg/L và lượng chất hấp phụ là 0,1 g trong 200 mL dung dịch hấp phụ. Có thể nhận thấy kết quả được biểu diễn trong Hình 4.6 trong thời gian ban đầu tốc độ hấp phụ xảy ra rất nhanh sau đó giảm dần và tốc độ hấp phụ đạt cân bằng sau khoảng 100 phút. Điều này có thể được giải thích là sẵn có các tâm hấp phụ trên bề mặt MnO_2 trong thời gian ban đầu sau đó là quá trình cạnh tranh của các phân tử Rhodamine B để giành được tâm hấp phụ làm cho tốc độ hấp phụ chậm lại và kết thúc là sự cân bằng của quá trình hấp phụ và nhả hấp phụ xảy ra.



Hình 4.6 Ảnh hưởng của thời gian tiếp xúc đến hấp phụ của Rhodamine B bằng nano MnO₂

4.2.3. Ảnh hưởng của liều lượng

Ảnh hưởng của liều lượng chất hấp phụ nano MnO₂ đến phần trăm hấp phụ Rhodamine B đưa ra trong *Hình 4.7*. Thực tế là liều lượng MnO₂ từ 0.1g/200 mL đến 0.3g/200 mL dung dịch hầu như không ảnh hưởng đến hiệu suất hấp phụ mà còn làm giảm hiệu suất hấp phụ khi tăng lượng nano MnO₂ trong dung dịch. Đây là hiện tượng chung thường bắt gặp trong tất cả các nghiên cứu hấp phụ với liều lượng chất hấp phụ. Nguyên nhân của hiện tượng này là sự mất cân bằng giữa nồng độ chất bị hấp phụ (Rhodamine B) và sự dư thừa tâm hấp phụ (MnO₂) [30, 31].

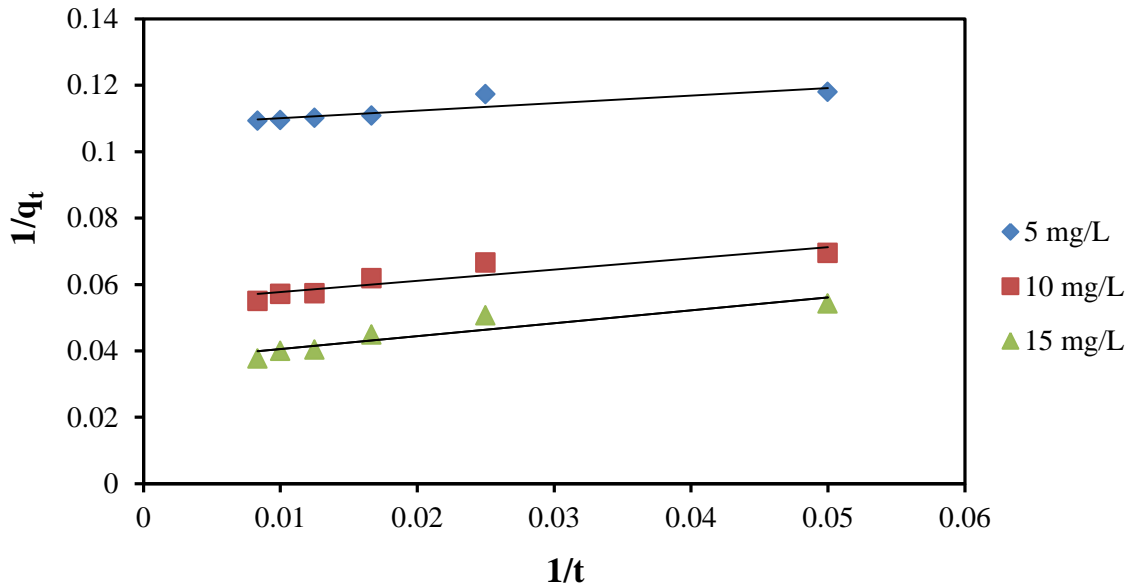


Hình 4.7 Ảnh hưởng của lượng chất hấp phụ đến hiệu suất hấp phụ Rhodamine B bằng nano MnO₂

4.3. Động học hấp phụ

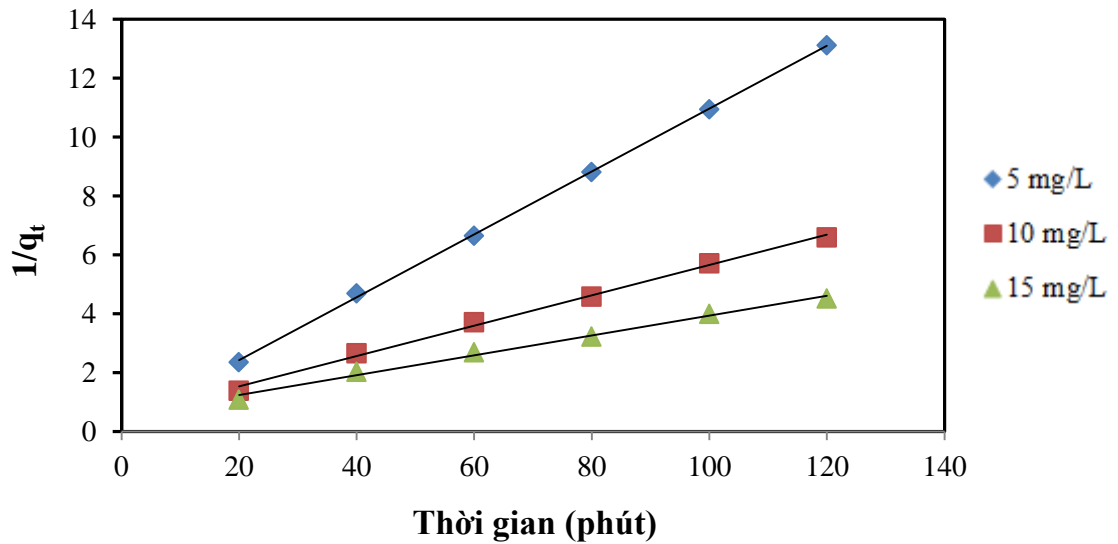
Các số liệu sử dụng cho động học hấp phụ được lấy từ số liệu thu được nghiên cứu thời gian tiếp xúc. Động học giả định bậc nhất và bậc hai được sử dụng để mô tả quá trình hấp phụ Rhodamine B trên bề mặt nano MnO₂. Kết quả nghiên cứu động học hấp phụ giả định bậc nhất và bậc hai Rhodamine B bằng nano MnO₂ đưa ra trong Hình 4.8, Hình 4.9 và Bảng 4.1.

Động học bậc nhất



Hình 4.8 Đồ thị biểu diễn động học giả bậc nhất của quá trình hấp phụ Rhodamine B bằng nano MnO₂

Động học bậc hai



Hình 4.9 Đồ thị động học giả bậc hai của quá trình hấp phụ Rhodamine B bằng MnO₂

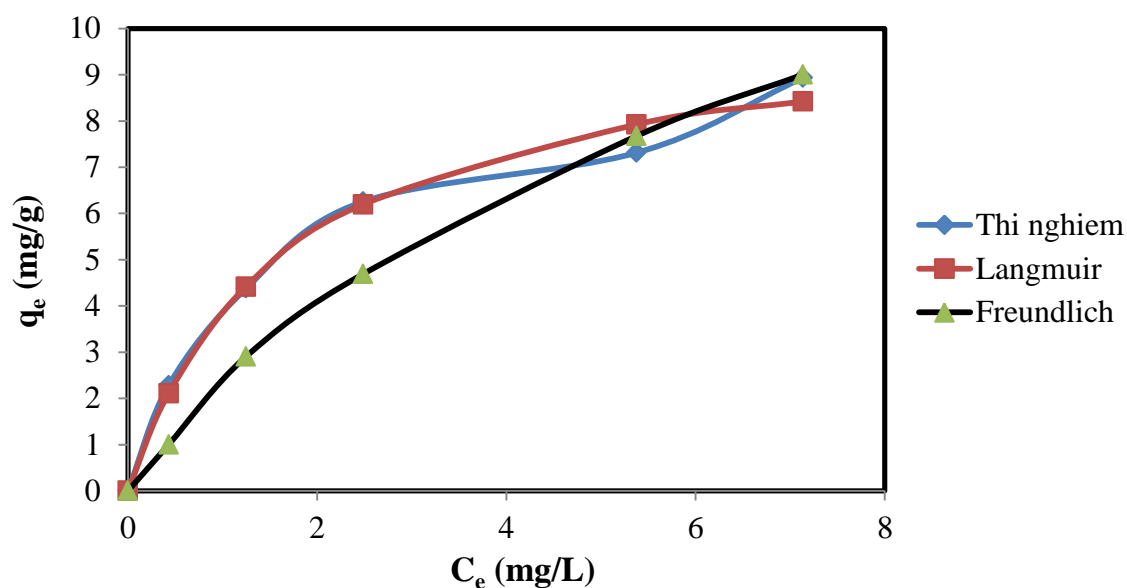
Bảng 4.1 Các tham số động học giả bậc nhất và bậc hai của quá trình hấp phụ Rhodamine B trên nano MnO₂

Nồng độ ban đầu của Rhodamine B (mg/L)	Động học giả bậc nhất			Động học giả bậc hai		
	q _t (mg/g)	k ₁ (min ⁻¹)	R ²	q _t (mg/g)	k ₂ (g/mg.min)	R ²
5	9,267	2,101	0,784	9,372	0,039	0,999
10	18,41	6,233	0,836	19,417	0,005	0,997
15	27,24	10,618	0,855	29,673	0,002	0,992

Từ các kết quả thu được trong các Hình 4.8, Hình 4.9 và Bảng 4.1 có thể thấy quá trình hấp phụ Rhodamine B bằng MnO₂ tuân theo động học phản ứng giả bậc hai với hệ số tương quan > 0.99 và hằng số tốc độ k tuân theo quy luật giảm dần khi tăng nồng độ ban đầu của Rhodamine B. Hơn nữa dung lượng hấp phụ q_t thu được từ lý thuyết khá phù hợp khi tính bằng thực nghiệm (q_t đối với 5 mg/L, 10 mg/L và 15 mg/L ở 120 phút) tương ứng là 9,142 mg/g, 18,189 mg/g và 26,54 mg/g. Sự tuân theo phản ứng giả bậc hai có thể liên quan đến lực hấp phụ hóa học giữa Rhodamine B và tâm hấp phụ trên bề mặt của MnO₂.

4.4. Nghiên cứu cân bằng hấp phụ

Hai mô hình cân bằng hấp phụ đẳng nhiệt được chúng tôi sử dụng để nghiên cứu quá trình hấp phụ Rhodamine B trên nano MnO₂. Kết quả nghiên cứu được trình bày trong Hình 4.10 và Bảng 4.2



Hình 4.10 Mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir và Freundlich đối với quá trình hấp phụ Rhodamine B bằng nano MnO_2

Bảng 4.2 Các tham số trong mô hình hấp phụ

Mô hình hấp phụ Langmuir			Mô hình hấp phụ Freundlich		
K_L (L/mol)	Q_{max} (mg/g)	RSME	K_F (mg/Lg)	n	RMSE
0,583	10,42	0,408	3,094	1,32	1,264

Theo các kết quả thu được từ Hình 4.10 và Bảng 4.2, với các giá trị RMSE sai số toàn phương trung bình (Root Mean Square error) của mô hình đẳng nhiệt Langmuir nhỏ hơn rất nhiều so với RMSE của mô hình Freundlich. Giá trị RMSE càng bé thì mô hình càng phù hợp với các giá trị thực nghiệm [32]. Như vậy, quá trình hấp phụ của Rhodamine B trên nano MnO_2 có thiên hướng tuân theo mô hình hấp phụ Langmuir. Điều đó có nghĩa là hấp phụ đơn lớp và bề mặt nano MnO_2 đồng nhất về mặt năng lượng.

4.5. Quy hoạch thực nghiệm

Để đánh giá sự tương tác của các tham số như pH, nồng độ ban đầu của Rhodamine B, C_0 và liều lượng chất hấp phụ (đây là những tham số thường được

xem là những tham số ảnh hưởng nhất trong hầu hết các nghiên cứu về hấp phụ). Chúng tôi đã sử dụng phương pháp quy hoạch thực nghiệm Box–Behnken trong đáp ứng bề mặt để giải đáp các mối liên quan tương hỗ của các tham số này.

Kết quả phân tích 15 thí nghiệm về hiệu suất hấp phụ Rhodamine B trên nano MnO₂ với các giá trị mã hóa (code) của pH (A), nồng độ ban đầu C₀ (B) và lượng chất hấp phụ m (C) đưa ra trong Bảng 4.3.

Bảng 4.3 Kết quả xác định hiệu suất hấp phụ theo quy hoạch thực nghiệm

Số thí nghiệm	A	B	C	Y (%)
1	0	-1	-1	42,80
2	0	0	0	38,24
3	1	0	-1	36,85
4	0	0	0	33,28
5	1	1	0	31,10
6	-1	0	-1	35,31
7	0	1	1	30,71
8	0	0	0	33,28
9	0	-1	1	50,65
10	1	0	1	42,49
11	1	-1	0	41,15
12	0	1	-1	30,30
13	-1	0	1	31,92
14	-1	1	0	25,60
15	-1	-1	0	36,72

Phân tích các biến (ANOVA) đưa ra trong Bảng 4.4 cho thấy phần lớn các tham số độc lập và sự tương tác của chúng đều có ý nghĩa (F lớn và P < 0,05).

Bảng 4.4 Phân tích các biến (ANOVA) pH (A), C₀ (B) và m (C)

Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value
Model	9	522.930	58.103	7.77	0.018
Linear	3	433.782	144.594	19.34	0.004
A	1	60.720	60.720	8.12	0.036
B	1	359.254	359.254	48.05	0.001
C	1	13.808	13.808	1.85	0.232
Square	3	54.638	18.213	2.44	0.180
A*A	1	9.830	9.830	1.31	0.303
B*B	1	0.429	0.429	0.06	0.820
C*C	1	41.210	41.210	5.51	0.066
2-Way Interaction	3	34.510	11.503	1.54	0.314
A*B	1	0.286	0.286	0.04	0.853
A*C	1	20.385	20.385	2.73	0.160
B*C	1	13.838	13.838	1.85	0.232
Error	5	37.387	7.477		
Lack-of-Fit	3	20.986	6.995	0.85	0.579
Pure Error	2	16.401	8.201		
Total	14	560.316			

Phương trình hồi quy bậc hai để xác định hiệu suất hấp phụ Rhodamine B bằng nano MnO₂ trong điều kiện thí nghiệm của chúng tôi thu được như sau:

$$\% = 34.93 + 2.755 A - 6.701 B + 1.314 C - 1.63 A*A + 0.34 B*B + 3.34 C*C + 0.27 A*B + 2.26 A*C - 1.86 B*C$$

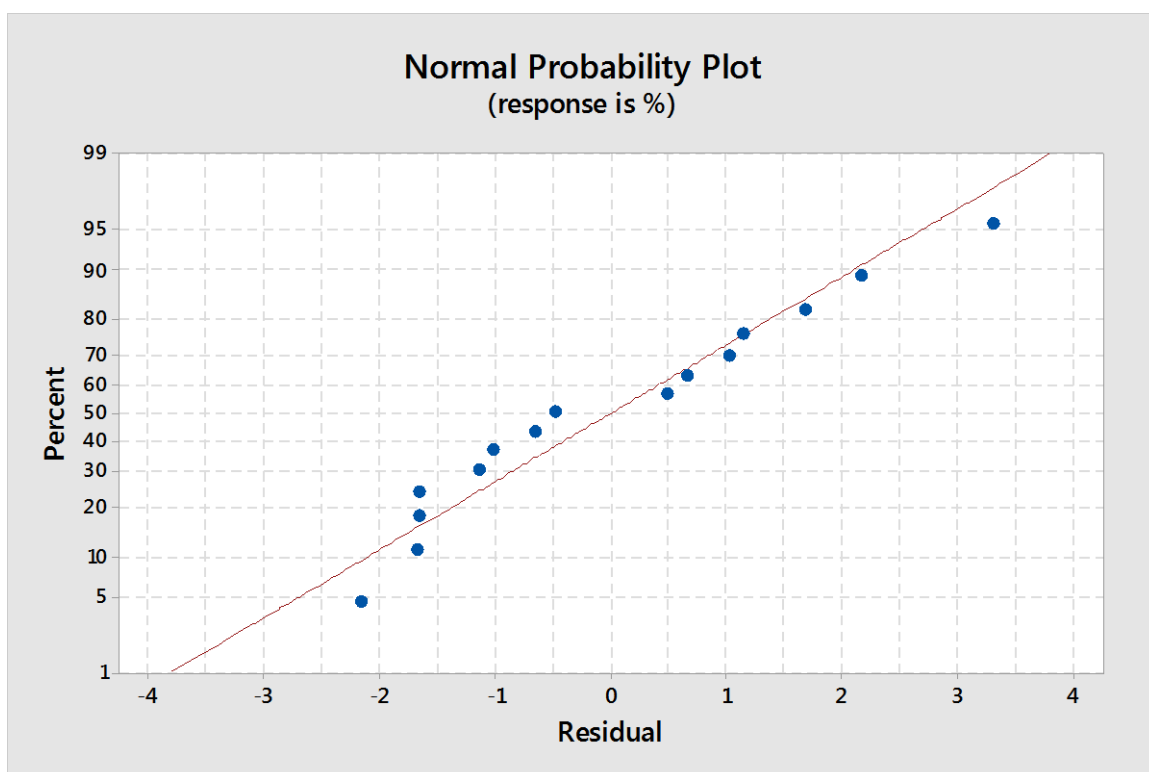
Có thể nhận thấy các dấu dương và âm trong phương trình hồi quy biểu hiện ảnh hưởng dương hoặc âm của từng hệ số hoặc giữa các biến. Trong đó các biến pH*pH (A*A), nồng độ ban đầu C₀ (B) và lượng chất hấp phụ m (C), B*C có hiệu ứng âm, làm giảm hiệu suất hấp phụ.

Với các giá trị hệ số hồi quy trong Bảng 4.5 cho thấy phương trình hồi quy phù hợp với các kết quả thực nghiệm đưa trong Bảng 4.3.

Bảng 4.5 Các hệ số tương quan của phương trình hồi quy

S	R – sq	R – sq(adj)	R – sq(pred)
2.73447	93.33%	81.32%	33.49%

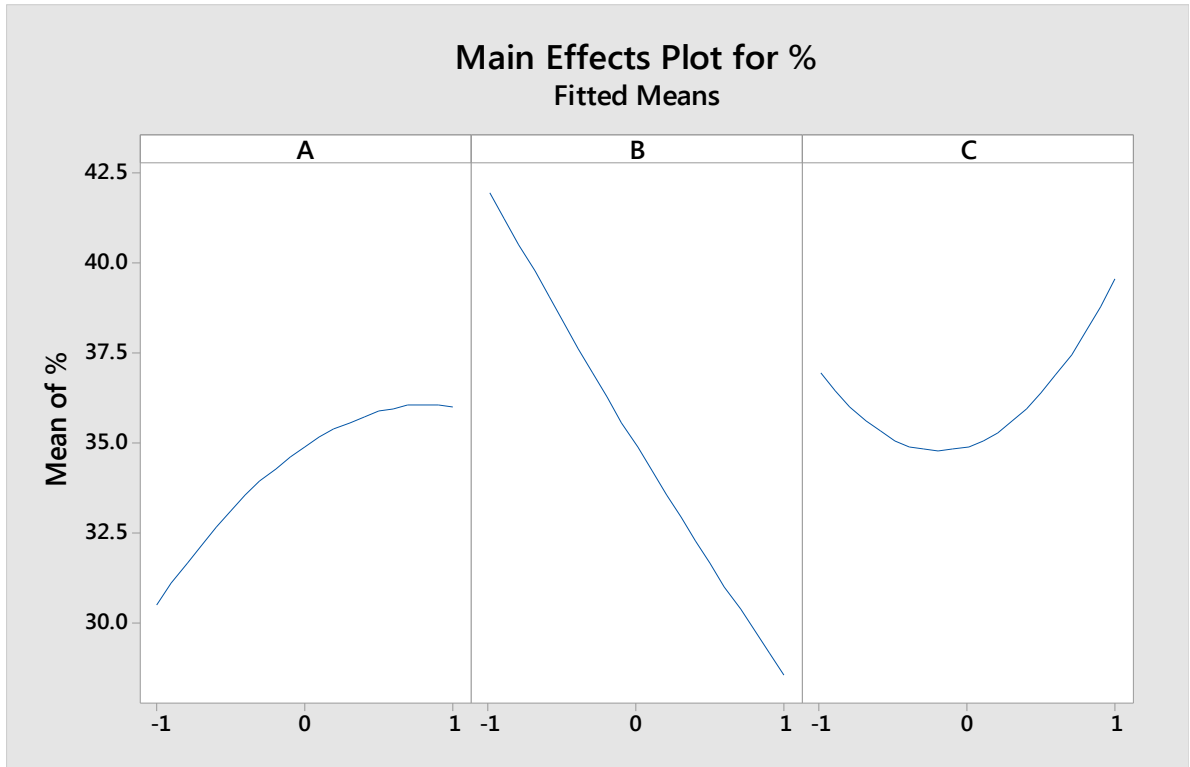
Kết quả thí nghiệm hấp phụ cũng được phản ánh rõ nét trong đồ thị xác suất tiêu chuẩn biểu diễn mối liên hệ phần trăm xác suất sai số và sai số số (residue). Sự phân bố các điểm tập trung theo trục tuyến tính thể hiện tính chính xác của mô hình quy hoạch thực nghiệm (Hình 4.11).



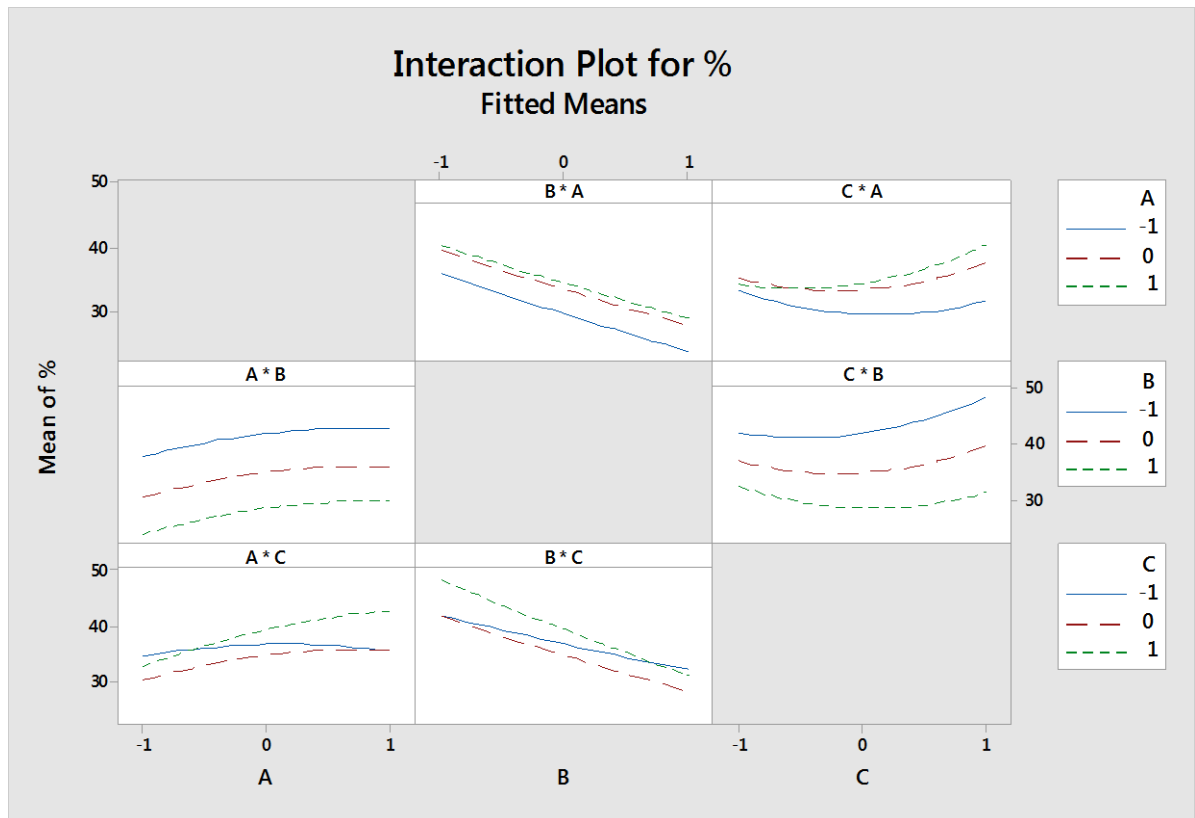
Hình 4.11 Đồ thị đáp ứng sai số

Ảnh hưởng do sự tương tác của các tham số riêng biệt (pH, C_0 và m) và ảnh hưởng đồng vận của các tham số được đưa ra trong các Hình 4.12, Hình 4.13 tương ứng. Từ độ dốc của đồ thị có thể dự đoán được mức độ ảnh hưởng của các tham số. Độ thị càng dốc thì mức độ ảnh hưởng càng mạnh. Từ Hình 4.12 có thể thấy tham số C_0 (B) ảnh hưởng nhiều nhất đến hiệu suất hấp phụ. C_0 càng tăng, hiệu suất hấp

phụ càng giảm. Trong trường hợp ảnh hưởng của pH (A), có thể thấy hiệu suất hấp phụ tăng khi pH tăng. Ngược lại có giá trị cực tiểu của khối lượng chất hấp phụ tại điểm mã hóa $C = 0$. Ảnh hưởng tương tác của các tham số (Hình 4.13) làm giảm hiệu suất hấp phụ là $B \cdot A$ ($C_0 \cdot \text{pH}$) và $B \cdot C$ ($C_0 \cdot m$), còn các ảnh hưởng tương tác khác phần lớn làm tăng hiệu suất. Điều này cũng phù hợp các dấu + hoặc - trong phương trình hồi quy.



Hình 4.12 Ảnh hưởng của các tham số A, B và C



Hình 4.13 Ảnh hưởng tương tác của các tham số A, B và C

Chương 5 KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ

5.1. Kết luận

1. Nước thải trong công nghệ dệt nhuộm phát sinh từ các công đoạn hồ sợi, giữ hồ, nấu tẩy, nhuộm và hoàn tất, trong đó lượng nước thải chủ yếu do quá trình giặt sau mỗi công đoạn. Hàm lượng các chất gây ô nhiễm nước thải trong từng loại hình công nghệ và từng loại sản phẩm thường khác nhau.

2. Ô nhiễm màu hiện nay đang ngày càng đe dọa đến môi trường nước do sự phức tạp của các chất màu nhuộm ngày càng tăng. Độ màu cao do lượng thuốc nhuộm dư đi vào nước thải gây màu cho dòng tiếp nhận, ảnh hưởng tới quá trình quang hợp của các loài thủy sinh, ảnh hưởng xấu tới cảnh quan.

3. Yếu tố thành công khi xây dựng hệ thống xử lý nước thải dệt nhuộm hấp phụ Rhodamine B bằng nano MnO_2 là hệ thống đơn giản, dễ sử dụng, chi phí vận hành thấp, nguyên vật liệu dễ tìm, giá thành hợp lý và đạt hiệu suất tương đối cao.

4. Ngoài các vật liệu hấp phụ có nguồn gốc tự nhiên, một số vật liệu hấp phụ được chế tạo từ hóa chất cũng được nhiều tác giả quan tâm nghiên cứu nhằm mục đích hấp phụ các chất độc hại trong môi trường nước.

5. Quy trình điều chế nano MnO_2 bằng microwave đơn giản, rẻ tiền do nó được tổng hợp từ các chất phổ biến trong phòng thí nghiệm.

6. Từ các kết quả trên quy mô phòng thí nghiệm về các yếu tố ảnh hưởng của hiệu quả xử lý như ảnh hưởng của pH, thời gian tiếp xúc, liều lượng chất hấp phụ đến hiệu suất hấp phụ của Rhodamine B bằng nano MnO_2 cho thấy khả năng xử lý màu của MnO_2 có hiệu quả cao.

- Đã xác định được các thông số tối ưu cho quá trình hấp phụ.
 - pH tối ưu trong khoảng từ 3 – 4.5 và giảm dần khi pH của dung dịch càng tăng.
 - Sau thời gian 100 phút tốc độ hấp phụ đạt cân bằng
 - Liều lượng MnO_2 trong khoảng từ 0.1g đến 0.3g hầu như không ảnh hưởng đến hiệu suất hấp phụ do sự mất cân bằng giữa nồng độ chất bị hấp phụ và vật liệu
- Quá trình hấp phụ Rhodamine B bằng nano MnO_2 tuân theo phản ứng giả bậc hai do các lực hấp phụ hóa học giữa Rhodamine B và tâm hấp phụ trên bề mặt của MnO_2
- Quá trình hấp phụ có thiên hướng tuân theo mô hình hấp phụ Langmuir, hấp phụ đơn lớp và bề mặt nano MnO_2 đồng nhất về mặt năng lượng.
- Trong quá trình quy hoạch thực nghiệm tham số C_0 ảnh hưởng nhiều nhất đến hiệu suất hấp phụ. C_0 càng tăng, hiệu suất hấp phụ càng giảm. Trong trường hợp ảnh hưởng của pH, hiệu suất hấp phụ tăng khi pH tăng. Ngược lại có giá trị cực tiểu của khối lượng chất hấp phụ tại điểm mã hóa $m = 0$. Còn các ảnh hưởng tương tác khác phần lớn làm tăng hiệu suất.

7. Nano MnO_2 là một vật liệu hấp phụ màu rất tốt có thể ứng dụng vào xử lý màu nước thải dệt nhuộm thực tế, đáp ứng chuẩn đầu ra (theo quy chuẩn Việt Nam QCVN 13 : 2008/BTNMT, giới hạn xả thải về độ màu là 150 Pt – Co).

5.2. Kiến nghị

1. Cần phải nghiên cứu thêm khả năng hấp phụ các chất màu dệt nhuộm khác, các kim loại nặng trong nước thải và các nguồn nước bị ô nhiễm.

2. Thực hiện nhiều nghiên cứu ở quy mô rộng lớn hơn với nhiều các thông số ảnh hưởng để khai thác các khả năng xử lý màu của MnO_2 trong nước thải công nghiệp.

3. Do nano MnO_2 là chất bán dẫn có khả năng xúc tác quang ở vùng khả kiến, nên có thể nghiên cứu sự phân hủy chất bị ô nhiễm chất hữu cơ bằng nano MnO_2 trong điều kiện chiếu sáng ánh sáng mặt trời

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] <http://www.hocday.com/1-vai-tr-ca-nc-sch-v-tnh-trng--nhim-nc.html>
- [2] <http://ecoclean.com.vn/vn/nhung-tac-dong-cua-nganh-cong-nghiep-det-nhuom-den-moi-truong-song-ky-2.html>.
- [3] <http://www.thuvientailieu.vn/tai-lieu/tong-quan-ve-nganh-cong-nghiep-det-nhuom-va-kha-nang-gay-o-nhiem-cua-nuoc-thai-det-nhuom-20635/>
- [4] <https://123doc.org//document/3500425-tong-quan-ve-nganh-det-nhuom-va-cac-chat-thai.htm>.
- [5] http://repository.vnu.edu.vn/bitstream/VNU_123/7738/1/01050000059.pdf
- [6] Nguyen Van Suc and Dang Kim Chi, Removal of rhodamine B from aqueous solution via adsorption onto microwave-activated rice husk ash, J. Disp. Sci. Technol., 38, 216-222, 2017.
- [7] <https://123doc.org//document/3500425-tong-quan-ve-nganh-det-nhuom-va-cac-chat-thai.htm>
- [8] Hoàng Văn Huệ, Trần Đức Hạ, 2002, Thoát nước tập II – Xử lý nước thải, NXB Khoa học và Kỹ thuật
- [9] <http://xulydaumo.com/cac-chat-gay-o-nhiem-chinh-trong-nuoc-thai-det-nhuom-news3-76.html>
- [10] <https://issuu.com/daykemquynhonofficial/docs/ntdnvcppxIntdn>
- [11] <http://moitruongvietgroup.vn/tin-tuc/xu-ly-nuoc-thai-bang-phuong-phap-keo-tu-tao-bong-84.html>
- [12] <http://www.gree-vn.com/xu-ly-nuoc-thai-bang-cong-nghe-hap-phu-trao-doi-ion.htm>
- [13] <https://congnghexulynuocmet.com.vn/xu-ly-nuoc-thai-bang-phuong-phap-hoa-hoc/>
- [14] <https://tincay.com/xu-ly-nuoc-thai-bang-phuong-phap-sinh-hoc/>
- [15] https://vi.wikipedia.org/wiki/H%E1%BA%A5p_ph%E1%BB%A5
- [16] <http://moitruongviet.edu.vn/hap-phu-trong-xu-ly-nuoc-va-nuoc-thai/>
- [17] <http://moitruongtoanphat.com.vn/tai-lieu/than-hoat-tinh-hap-phu-nhu-the-nao>

- [18] <https://tailieu.vn/doc/nguyen-cuu-kha-nang-hap-phu-nh4-mn-ii-phosphat-cua-vat-lieu-mno2-nano-tren-laterit-2096870.html>
- [19] <http://doc.edu.vn/tai-lieu/luan-van-dieu-che-va-xac-dinh-cac-dac-tinh-cua-nano-mangan-dioxit-theo-phuong-phap-oxi-hoa-khu-giua-kmno4-va-c6h5coo2mn-51888/>
- [20] Nguyễn Văn Sứ, Công nghệ hấp phụ trong xử lý nước và nước thải, Nhà Xuất bản Đại học Quốc gia Thành phố Hồ Chí Minh, 2017.
- [21] T-T Liu, G-J Shao, M-T Ji and Z-P Ma, Research Progress in Nano-Structured MnO₂ as Electrode Materials for Supercapacitors, Asian J. Chem. 25, 7065-7070, 2013.
- [22] I.R. Ramprasath, G. Kalpana, T. Pandiselvi, Synthesis and adsorption Study of manganese dioxide nanoparticles, Imperial J. Interdisc. Res. 2, 1409-1413, 2016.
- [23] Q. Qin, T. Sun, W. Yin, Y. Xu, Rapid and efficient removal of methylene blue by freshly prepared manganese dioxide, Cogent Engineering 4, 1345289, 1-10, 2017.
- [24] B.M. Pradeep Kumara, K.H. Shivaprasada, R.S. Raveendra, R. Hari Krishnac, S. Karikkatd, B.M. Nagabhushanac, Preparation of MnO₂ nanoparticles for the adsorption of environmentally hazardous malachite green dye, Int. J. Appl. Inn. Eng. Manag. 3, 102-106, 2014.
- [25] I. Khan, M. Sadiq, I. Khan, K. Saeek, Manganese dioxide nanoparticles/activated carbon composite as efficient UV and visible-light photocatalyst, Environ. Sci. Poll. Res. Int. 26, 5140-5154, 2019.
- [26] N. S. Muluh, J. N. Ghogomu, N.E.B. Tamungang, Application of the box-behken design for modelling and optimization of direct red 81 dye adsorption using raffia palm (*Raphia hookeri*) fruit epicarp activated carbon, Int. J. Res. Adv. Eng. Technol., 3, 15-24, 2017.
- [27] P. Demircivi, C.N. Saygili, Response surface modeling of boron adsorption from aqueous solution by vermiculite using different adsorption agents: Box- Behnken experimental design, Wat. Sci. Technol., 76, 515-520, 2017.

- [28] K.S. Shaker, Synthesis and characterization nano structure of MnO₂ via chemical method, *J. Eng. Technol.*, 36, 946-950, 2018.
- [29] S. Saha, A. Pal, Microporous assembly of MnO₂ nanosheets for malachite green degradation, *Sep. Purif. Technol.*, 134, 26-36, 2014.
- [30] A. Fahdil, D. AL-Niaimi, A. A. Olaiwy, Adsorption of orange G dye from aqueous solution using magnesium oxide nanoparticles, *J. Biochem. Tech.*, 9, 31-38, 2018.
- [31] Q. Qin, T. Sun, W. Yin and Y. Xu, Rapid and efficient removal of methylene blue by freshly prepared manganese dioxide, *Civil Environ. Eng.*, 4, 1-10, 2017.
- [32] Nguyen Van Suc, Dang Kim Chi, removal of rhodamine B from aqueous solution via adsorption onto microwave-activated rice husk ash, *J. Disp. Sci. Technol.*, 38, 216-222, 2017.

