

BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO  
TRƯỜNG ĐẠI HỌC QUẢN LÝ VÀ CÔNG NGHỆ HẢI PHÒNG

---



# KHOÁ LUẬN TỐT NGHIỆP

NGÀNH: KỸ THUẬT MÔI TRƯỜNG

Sinh viên : Nguyễn Ngọc Quỳnh

Giáo viên hướng dẫn: TS. Nguyễn Thị Kim Dung

HẢI PHÒNG - 2025

BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO  
TRƯỜNG ĐẠI HỌC QUẢN LÝ VÀ CÔNG NGHỆ HẢI PHÒNG

**KHẢO SÁT KHẢ NĂNG HẤP PHỤ PHẪM MÀU  
VIOLET CỦA VẬT LIỆU  $Fe_2O_3/Fe_3O_4$**

**KHOÁ LUẬN TỐT NGHIỆP ĐẠI HỌC HỆ CHÍNH QUY  
CHUYÊN NGÀNH: KỸ THUẬT MÔI TRƯỜNG VÀ AN  
TOÀN LAO ĐỘNG**

**Sinh viên : Nguyễn Ngọc Quỳnh**

**Giáo viên hướng dẫn: TS. Nguyễn Thị Kim Dung**

**HẢI PHÒNG - 2025**

BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO  
TRƯỜNG ĐẠI HỌC QUẢN LÝ VÀ CÔNG NGHỆ HẢI PHÒNG

---

**NHIỆM VỤ ĐỀ TÀI TỐT NGHIỆP**

Sinh viên: Nguyễn Ngọc Quỳnh

Mã SV: 2212301002

Lớp: MT2601

Ngành: Kỹ thuật môi trường

Tên đề tài: Khảo sát khả năng hấp phụ phẩm màu violet của vật liệu  $Fe_2O_3$   
 $/Fe_3O_4$

# NHIỆM VỤ ĐỀ TÀI

## 1. Lý do chọn đề tài

Ngành dệt nhuộm là một trong những ngành công nghiệp phát sinh lượng nước thải có **độ màu cao**, chứa nhiều **phẩm màu hữu cơ bền** như nhóm violet (Crystal Violet, Methyl Violet, Gentian Violet...).

Các phẩm màu violet có **độc tính cao**, khó phân hủy sinh học, gây ảnh hưởng xấu đến hệ sinh thái thủy sinh và sức khỏe con người.

Phương pháp hấp phụ được đánh giá là hiệu quả, đơn giản, chi phí thấp trong xử lý màu nước thải.

Vật liệu  $\text{Fe}_2\text{O}_3 / \text{Fe}_3\text{O}_4$  có ưu điểm nổi bật: Diện tích bề mặt riêng lớn, Khả năng hấp phụ tốt đối với nhiều phẩm màu.  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  Có từ tính  $\rightarrow$  dễ tách thu hồi bằng nam châm, thuận lợi cho ứng dụng thực tế

Tuy nhiên, các nghiên cứu về khả năng hấp phụ riêng đối với phẩm màu violet vẫn còn hạn chế, đặc biệt trong điều kiện thực nghiệm phù hợp với nước thải dệt nhuộm ở Việt Nam.

☞ Vì vậy, đề tài có ý nghĩa khoa học và thực tiễn, góp phần định hướng ứng dụng vật liệu  $\text{Fe}_2\text{O}_3 / \text{Fe}_3\text{O}_4$  trong xử lý nước thải dệt nhuộm chứa phẩm màu Violet.

## 2. Mục tiêu nghiên cứu

### 2.1. Mục tiêu tổng quát

Đánh giá khả năng hấp phụ phẩm màu violet trong nước thải của vật liệu  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  tái chế từ gỉ sắt của nhà máy đóng tàu.

### 2.2. Mục tiêu cụ thể

a) Khảo sát ảnh hưởng của các yếu tố đến quá trình hấp phụ màu

- pH dung dịch
- Thời gian tiếp xúc
- Liều lượng vật liệu  $\text{Fe}_3\text{O}_4$
- Nồng độ ban đầu của phẩm màu violet

b) Xác định hiệu suất xử lý màu (%) và dung lượng hấp phụ (q) của vật liệu

- c) Xây dựng mô hình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir và Freundlich
- d) Đánh giá khả năng thu hồi vật liệu  $\text{Fe}_3\text{O}_4$

### **3. Nội dung nghiên cứu**

- a) Tổng quan về nước thải dệt nhuộm và phẩm màu Violet
- b) Tổng quan về vật liệu  $\text{Fe}_2\text{O}_3 / \text{Fe}_3\text{O}_4$  và cơ chế hấp phụ
- c) Khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến khả năng hấp phụ phẩm màu Violet của  $\text{Fe}_3\text{O}_4$
- d) Xác định đẳng nhiệt hấp phụ (Langmuir)
- e) Đánh giá khả năng thu hồi vật liệu  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  sau hấp phụ

## CÁN BỘ HƯỚNG DẪN ĐỀ TÀI TỐT NGHIỆP

### Người hướng dẫn thứ nhất:

Họ và tên: Nguyễn Thị Kim Dung

Học hàm, học vị: Tiến sĩ

Cơ quan công tác: Trường Đại học Quản lý và Công nghệ Hải Phòng

Nội dung hướng dẫn: Toàn bộ khoá luận

### Người hướng dẫn thứ hai:

Họ và tên: .....

Học hàm, học vị: .....

Cơ quan công tác: .....

Nội dung hướng dẫn: .....

Đề tài tốt nghiệp được giao ngày tháng năm 2025.

Yêu cầu phải hoàn thành xong trước ngày.... tháng.... năm 2025

Đã nhận nhiệm vụ ĐTTN

Đã giao nhiệm vụ ĐTTN

*Sinh viên*

*Người hướng dẫn*

*Nguyễn Ngọc Quỳnh*

*TS. Nguyễn Thị Kim Dung*

*Hải Phòng, ngày ..... tháng.....năm 2025*

**XÁC NHẬN KHOA MÔI TRƯỜNG**

**TS. Nguyễn Thị Kim Dung**

**CỘNG HÒA XÃ HỘI CHỦ NGHĨA VIỆT NAM**  
**Độc lập - Tự do - Hạnh phúc**

**PHIẾU NHẬN XÉT CỦA GIẢNG VIÊN HƯỚNG DẪN TỐT NGHIỆP**

Họ và tên giảng viên: Nguyễn Thị Kim Dung  
Đơn vị công tác: Khoa Môi trường  
Họ và tên sinh viên: Nguyễn Ngọc Quỳnh  
Chuyên ngành: Kỹ thuật Môi trường  
Nội dung hướng dẫn: “ Khảo sát khả năng hấp phụ phẩm màu Violet của  
vật liệu  $Fe_2O_3/Fe_3O_4$  ”

**1. Tinh thần thái độ của sinh viên trong quá trình làm đề tài tốt nghiệp**

.....  
.....  
.....

**2. Đánh giá chất lượng của đề án/khóa luận (so với nội dung yêu cầu đã đề ra trong nhiệm vụ Đ.T. T.N trên các mặt lý luận, thực tiễn, tính toán số liệu...)**

.....  
.....  
.....

**3. Ý kiến của giảng viên hướng dẫn tốt nghiệp**

Đạt  Không đạt  Điểm:

*Hải Phòng, ngày tháng 12 năm 2025*  
**Giảng viên hướng dẫn**

**TS. Nguyễn Thị Kim Dung**

MỤC LỤC

LỜI MỞ ĐẦU .....	5
CHƯƠNG 1: TỔNG QUAN.....	6
1.1. Tổng quan về nước thải ngành dệt nhuộm.....	6
1.1.1. Đặc điểm chung của ngành công nghiệp dệt nhuộm .....	6
1.2. Nguồn phát sinh phẩm màu violet trong nước thải và tác động đến môi trường .....	6
1.3. Các phương pháp xử lý phẩm màu trong nước thải.....	8
1.4. Tổng quan về vật liệu $Fe_2O_3$ và $Fe_3O_4$ .....	9
1.5. Cơ sở khoa học của quá trình hấp phụ $Fe_2O_3$ và $Fe_3O_4$ .....	11
1.5.1. Đặc điểm bề mặt và bản chất hóa học của $Fe_2O_3$ và $Fe_3O_4$ .....	11
1.5.2. Cơ chế hấp phụ phẩm màu Violet của vật liệu oxit sắt.....	12
1.5.3. Ý nghĩa khoa học và ứng dụng thực tiễn .....	16
1.6. Các mô hình đẳng nhiệt hấp phụ.....	16
1.6.1. Mô hình đẳng nhiệt Langmuir [7].....	16
1.6.2. Mô hình đẳng nhiệt Freundlich [8] .....	17
CHƯƠNG 2 ĐỐI TƯỢNG, PHẠM VI VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU	19
2.1. Đối tượng nghiên cứu.....	19
2.2. Phạm vi nghiên cứu.....	19
2.3. Phương pháp nghiên cứu.....	20
2.3.1. Phương pháp tổng hợp và phân tích tài liệu.....	20
2.3.2. Hóa chất sử dụng.....	20
2.3.3. Thu gom và tiền xử lý gỉ sắt.....	20
2.3.4. Khảo sát các điều kiện tối ưu xử lý màu của vật liệu $Fe_3O_4$ .....	21
2.3.5. Phương pháp phân tích và tính toán.....	22
2.3.6. Cách xây dựng đường chuẩn Violet.....	23
2.3.7. Phương pháp xử lý số liệu.....	24
Chương 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN .....	25
3.1. Quy trình Tách loại $Fe_3O_4$ từ gỉ sắt nhà máy đóng tàu .....	25
3.2. Nghiên cứu khả năng hấp phụ phẩm màu Violet của vật liệu $Fe_3O_4$ .....	26
3.2.1. Kết quả khảo sát các điều kiện tối ưu hấp phụ phẩm màu của Vật liệu ...	26
3.2.2. Khảo sát ảnh hưởng của thời gian tiếp xúc vật liệu .....	29
3.2.3. Khảo sát ảnh hưởng của khối lượng vật liệu $Fe_3O_4$ .....	31

3.2.5. Kết quả khảo sát ảnh hưởng nồng độ ban đầu của phẩm màu.....	33
3.3. Đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir.....	35
3.4. Kết quả Tái sinh vật liệu $Fe_3O_4$ .....	37
KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ.....	41
TÀI LIỆU THAM KHẢO.....	43

**DANH MỤC BẢNG**

Bảng 3.1. Kết quả khảo sát ảnh hưởng của pH .....	26
Bảng 3.2. Kết quả khảo sát ảnh hưởng của thời gian của vật liệu $Fe_3O_4$ .....	29
Bảng 3.3. Kết quả khảo sát ảnh hưởng liều lượng vật liệu .....	31
Bảng 3.4. Kết quả khảo sát ảnh hưởng nồng độ ban đầu của phẩm màu .....	33
Bảng 3.5. Kết quả đẳng nhiệt hấp phụ .....	36
Bảng 3.6. Kết quả tái sinh vật liệu $Fe_3O_4$ .....	38

**DANH MỤC HÌNH**

Hình 1.1. Cấu trúc hóa học của của Crystal Violet .....	
Hình 1.2. Hình ảnh các phẩm màu Violet đại diện.....	
Hình 3.1. Quy trình tái chế gỉ sắt thành vật liệu xử lý máy đóng tàu .....	25
Hình 3.2. Biểu đồ ảnh hưởng của pH đến hiệu quả hấp phụ màu của vật liệu $Fe_3O_4$ .....	27
Hình 3.3. Biểu đồ ảnh hưởng của thời gian đến hiệu suất hấp phụ màu .....	30
Hình 3.4. Biểu đồ ảnh hưởng của khối lượng vật liệu $Fe_3O_4$ .....	32
Hình 3.5. Biểu đồ ảnh hưởng của nồng độ ban đầu của phẩm màu đến hiệu suất xử lý.....	34
Hình 3.6. Đồ thị langmuir .....	36
Hình 3.7. Kết quả tái sinh vật liệu $Fe_3O_4$ .....	38

## LỜI MỞ ĐẦU

Trong bối cảnh công nghiệp hóa và hiện đại hóa đất nước, sự phát triển mạnh mẽ của các ngành công nghiệp dệt nhuộm, in ấn, sản xuất giấy, da giày và hóa chất đã góp phần quan trọng vào tăng trưởng kinh tế, đồng thời cũng làm phát sinh một lượng lớn nước thải chứa các hợp chất ô nhiễm khó xử lý. Trong số đó, nước thải chứa phẩm màu tổng hợp, đặc biệt là phẩm màu Violet, đang trở thành một trong những nguồn gây ô nhiễm môi trường nước đáng quan tâm hiện nay.

Phẩm màu Violet được sử dụng rộng rãi nhờ màu sắc tươi, độ bền màu cao và khả năng bám dính tốt trên nhiều loại vật liệu. Tuy nhiên, do có cấu trúc hóa học phức tạp và độ ổn định cao, phẩm màu Violet rất khó bị phân hủy trong điều kiện tự nhiên cũng như trong các hệ thống xử lý nước thải thông thường. Khi xâm nhập vào môi trường nước, loại phẩm màu này không chỉ làm thay đổi màu sắc và giảm tính thẩm mỹ của nguồn nước mà còn cản trở sự xuyên sáng, ảnh hưởng trực tiếp đến quá trình quang hợp của sinh vật thủy sinh, từ đó gây mất cân bằng hệ sinh thái.

Bên cạnh đó, nhiều nghiên cứu đã chỉ ra rằng một số phẩm màu Violet có thể gây độc đối với vi sinh vật, thủy sinh và tiềm ẩn nguy cơ ảnh hưởng đến sức khỏe con người nếu tồn lưu lâu dài trong môi trường. Trong khi đó, các phương pháp xử lý truyền thống như lắng, lọc hay xử lý sinh học thường không đạt hiệu quả cao đối với các hợp chất màu bền vững này, đòi hỏi phải có những giải pháp xử lý phù hợp và hiệu quả hơn.

Trước thực trạng đó, phương pháp hấp phụ được xem là một trong những hướng tiếp cận triển vọng trong xử lý nước thải chứa phẩm màu Violet nhờ ưu điểm về hiệu quả xử lý cao, quy trình vận hành đơn giản và khả năng ứng dụng linh hoạt. Việc nghiên cứu các vật liệu hấp phụ có hiệu quả tốt, chi phí hợp lý và thân thiện với môi trường nhằm loại bỏ phẩm màu Violet khỏi nước thải có ý nghĩa khoa học và thực tiễn quan trọng.

Xuất phát từ những vấn đề nêu trên, khóa luận nghiên cứu đánh giá hiệu quả xử lý phẩm màu violet của vật liệu  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  tái chế từ gỉ sắt của nhà máy đóng tàu nhằm cải thiện chất lượng môi trường nước trong điều kiện hiện nay.

## CHƯƠNG 1: TỔNG QUAN

### 1.1. Tổng quan về nước thải ngành dệt nhuộm

#### 1.1.1. Đặc điểm chung của ngành công nghiệp dệt nhuộm

Ngành dệt nhuộm Việt Nam hiện đang giữ vai trò chủ đạo trong nền kinh tế, đứng trong top đầu các quốc gia xuất khẩu dệt may trên thế giới. Tuy nhiên, đây cũng là ngành công nghiệp tiêu thụ lượng nước khổng lồ và phát sinh lượng nước thải lớn. Trung bình để sản xuất 1kg vải thành phẩm cần sử dụng từ 80–150 L/kg (nước, tùy thuộc vào loại sợi và công nghệ nhuộm).

Đặc thù của ngành dệt nhuộm là sử dụng rất nhiều hóa chất đa dạng về chủng loại, từ các hợp chất vô cơ (axit, kiềm, muối, chất oxy hóa) đến các hợp chất hữu cơ phức tạp (thuốc nhuộm, chất trợ, hồ tinh bột, chất hoạt động bề mặt...). Do đó, nước thải dệt nhuộm được xem là một trong những loại nước thải công nghiệp ô nhiễm nhất và khó xử lý nhất hiện nay.

### 1.2. Nguồn phát sinh phẩm màu violet trong nước thải và tác động đến môi trường

Phẩm màu Violet là nhóm phẩm màu tổng hợp được sử dụng rộng rãi trong các ngành công nghiệp dệt nhuộm, in ấn, sản xuất mực, giấy và da giày. Các phẩm màu Violet thường được lựa chọn nhờ khả năng tạo màu sắc đậm, bền màu cao và dễ bám trên nhiều loại sợi khác nhau. Về mặt hóa học, nhiều phẩm màu Violet thuộc nhóm phẩm màu cationic, có cấu trúc phân tử phức tạp với các vòng thơm liên hợp và các nhóm mang điện tích dương, giúp tăng khả năng tương tác với bề mặt sợi vải và vật liệu nền.

Trong quá trình sản xuất và nhuộm, chỉ một phần phẩm màu Violet được cố định trên sợi vải, phần còn lại theo nước thải đi ra ngoài môi trường. Do có độ ổn định cao và khả năng kháng phân hủy sinh học, phẩm màu Violet rất khó bị loại bỏ hoàn toàn bằng các phương pháp xử lý sinh học truyền thống. Sự tồn tại của phẩm màu Violet trong nước thải là nguyên nhân chính gây ra độ màu cao, làm suy giảm nghiêm trọng chất lượng nguồn nước tiếp nhận.

Khi xâm nhập vào môi trường nước, phẩm màu Violet gây ảnh hưởng trực tiếp đến các đặc tính vật lý của nước, đặc biệt là khả năng truyền ánh sáng. Độ màu cao làm giảm độ xuyên sáng, cản trở quá trình quang hợp của thực vật thủy sinh và tảo, từ đó làm giảm hàm lượng oxy hòa tan trong nước. Sự suy giảm oxy hòa tan có thể dẫn đến hiện tượng thiếu oxy, ảnh hưởng tiêu cực đến sự sinh trưởng và phát triển của các loài thủy sinh, thậm chí gây chết cá và các sinh vật bậc cao hơn.

Bên cạnh tác động vật lý, phẩm màu Violet còn có thể gây **độc tính sinh học** đối với vi sinh vật và sinh vật thủy sinh. Nhiều nghiên cứu cho thấy các hợp chất phẩm màu Violet có khả năng ức chế hoạt động của vi sinh vật trong các hệ thống xử lý sinh học, làm giảm hiệu quả xử lý nước thải. Ngoài ra, sự tiếp xúc lâu dài với phẩm màu Violet ở nồng độ cao có thể gây tổn thương cho các cơ quan của sinh vật thủy sinh, ảnh hưởng đến khả năng sinh sản và phát triển.

Không chỉ dừng lại ở môi trường nước, phẩm màu Violet còn có khả năng tích lũy sinh học trong chuỗi thức ăn. Khi các sinh vật bậc thấp hấp thụ phẩm màu Violet, các hợp chất này có thể được truyền lên các bậc dinh dưỡng cao hơn, làm gia tăng nguy cơ ảnh hưởng đến sức khỏe con người thông qua việc sử dụng nguồn nước hoặc thực phẩm thủy sinh bị ô nhiễm. Một số nghiên cứu đã chỉ ra rằng các phẩm màu tổng hợp, trong đó có nhóm Violet, có thể gây kích ứng da, ảnh hưởng đến hệ thần kinh và tiềm ẩn nguy cơ gây đột biến nếu tiếp xúc lâu dài.

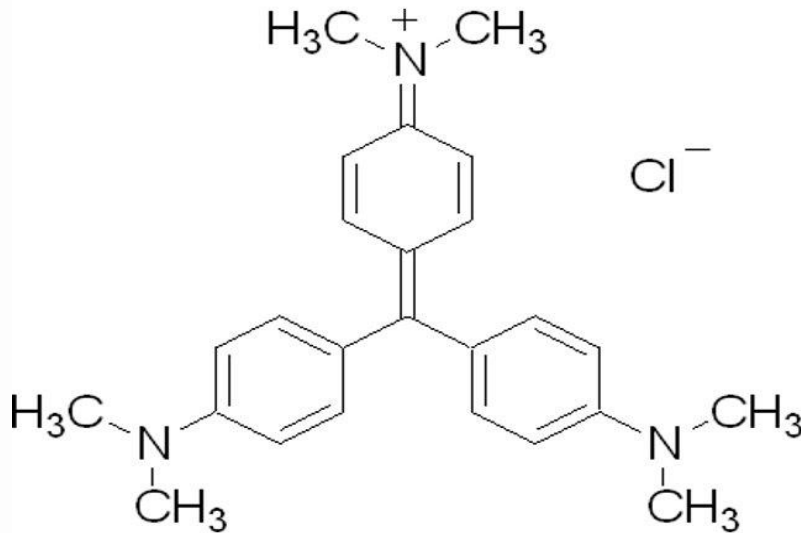
Ngoài ra, sự tồn tại của phẩm màu Violet trong môi trường còn gây ảnh hưởng tiêu cực đến cảnh quan và giá trị sử dụng của nguồn nước. Nước bị nhiễm màu không chỉ mất giá trị thẩm mỹ mà còn làm hạn chế khả năng sử dụng cho mục đích sinh hoạt, tưới tiêu và nuôi trồng thủy sản. Điều này dẫn đến những hệ lụy kinh tế – xã hội, đặc biệt đối với các khu vực tập trung nhiều cơ sở dệt nhuộm.

Từ những tác động nêu trên có thể thấy rằng phẩm màu Violet là một trong những tác nhân gây ô nhiễm môi trường nước nghiêm trọng và khó xử lý. Do đó, việc nghiên cứu bản chất, đặc điểm và tác động môi trường của phẩm màu Violet là cơ sở quan trọng để đề xuất và lựa chọn các phương pháp xử lý phù hợp, hiệu

quả và thân thiện với môi trường trong công tác quản lý nước thải dệt nhuộm hiện nay.

**\* Cấu trúc của phẩm màu violet**

Cấu trúc hóa học của phẩm màu Crystal Violet (dạng cation) là một dẫn xuất của triphenylmethane.



Hình 1.1: Cấu trúc hóa học của Crystal Violet

Crystal Violet (CV) là một thuốc nhuộm nhóm triphenylmethane, có cấu trúc đặc trưng gồm: 3 vòng benzen liên kết với nguyên tử carbon trung tâm mang điện tích dương (cation) 2 nhóm dimethylamino  $-N(CH_3)_2$  gắn trên các vòng thơm  $\rightarrow$  tạo tính bazơ mạnh và khả năng tạo màu cao. Thường tồn tại ở dạng muối clorua (Crystal Violet chloride) trong thực tế sử dụng

Biểu diễn cấu trúc dưới dạng công thức hóa học:  $C(C_6H_4 - N(CH_3)_2)_3^+$

**1.3. Các phương pháp xử lý phẩm màu trong nước thải**

**1.3.1. Phương pháp Vật lý**

Lọc màng: Sử dụng các màng lọc như vi lọc (MF), siêu lọc (UF) hoặc lọc thẩm thấu ngược (RO).

*Ưu điểm:* Hiệu quả tách màu rất cao, có thể thu hồi nước sạch để tái sử dụng.

*Nhược điểm:* Chi phí đầu tư màng lọc rất đắt tiền, hiện tượng nghẹt màng xảy ra thường xuyên, chi phí vận hành cao.

**Hấp phụ:** Đây là phương pháp phổ biến nhất. Chất ô nhiễm được giữ lại trên bề mặt của vật liệu có diện tích bề mặt lớn (như than hoạt tính, zeolite, oxit sắt).

*Ưu điểm:* Quy trình đơn giản, hiệu quả xử lý cao đối với các phẩm màu tan tốt trong nước, có thể tận dụng các phế phụ phẩm làm vật liệu hấp phụ để giảm chi phí.

*Nhược điểm:* Cần tìm nguồn vật liệu rẻ và có khả năng tái sinh để tối ưu hóa kinh tế.

### 1.3.2. Phương pháp Hóa học và Lý - Hóa

**Keo tụ - Tạo bông:** Sử dụng các hóa chất như phèn nhôm, phèn sắt để kết tủa phẩm màu.

*Ưu điểm:* Chi phí thấp, xử lý được lượng nước lớn.

*Nhược điểm:* Đối với các phẩm màu tan hoàn toàn, hiệu quả keo tụ thường không cao. Đặc biệt, phương pháp này phát sinh một lượng bùn thải thứ cấp rất lớn, gây khó khăn cho việc xử lý bùn.

**Oxy hóa nâng cao:** Sử dụng các tác nhân oxy hóa mạnh như  $O_3$ ,  $H_2O_2$ , hoặc phản ứng Fenton ( $Fe^{2+}/H_2O_2$ ) để phá hủy cấu trúc vòng thơm của phẩm màu.

*Ưu điểm:* Có khả năng phân hủy hoàn toàn phẩm màu thành  $CO_2$  và  $H_2O$ .

*Nhược điểm:* Tiêu tốn nhiều hóa chất và năng lượng.

### Phương pháp Sinh học

Sử dụng vi sinh vật (hiếu khí hoặc kỵ khí) để phân hủy phẩm màu.

*Ưu điểm:* Thân thiện với môi trường, chi phí thấp.

*Nhược điểm:* Đối với Phẩm màu có tính kháng sinh học cao và độc với vi sinh vật, thì vsv rất khó "ăn" được loại màu này. Thời gian xử lý thường rất dài và đòi hỏi diện tích bề lớn.

### 1.4. Tổng quan về vật liệu $Fe_2O_3$ và $Fe_3O_4$

$Fe_2O_3$  (oxit sắt(III)) và  $Fe_3O_4$  (oxit sắt từ) là hai dạng oxit phổ biến của sắt, được nghiên cứu và ứng dụng rộng rãi trong nhiều lĩnh vực khoa học và công nghệ, đặc biệt là trong xử lý môi trường. Các vật liệu oxit sắt có ưu điểm nổi bật

như nguồn nguyên liệu dồi dào, chi phí thấp, tính ổn định hóa học cao và khả năng tương tác tốt với nhiều loại chất ô nhiễm trong môi trường nước.

### ***Cấu trúc tinh thể và tính chất vật lý của vật liệu $Fe_2O_3$***

$Fe_2O_3$  tồn tại ở nhiều dạng hình thù khác nhau, trong đó phổ biến nhất là  $\alpha$ - $Fe_2O_3$  (hematit), ngoài ra còn có  $\gamma$ - $Fe_2O_3$  (maghemit),  $\beta$ - $Fe_2O_3$  và  $\epsilon$ - $Fe_2O_3$ .

#### **a, $\alpha$ - $Fe_2O_3$ (Hematit)**

$\alpha$ - $Fe_2O_3$  là dạng bền nhất của  $Fe_2O_3$ , có cấu trúc tinh thể lục giác hoặc thoi. Trong cấu trúc này, các ion  $Fe^{3+}$  được phối trí bát diện bởi các ion  $O^{2-}$ , tạo thành mạng tinh thể ổn định [4]. Nhờ độ bền nhiệt và hóa học cao,  $\alpha$ - $Fe_2O_3$  thường được sử dụng trong các nghiên cứu xử lý môi trường và là pha mong muốn khi tái chế  $Fe_2O_3$  từ gỉ sắt. [5,6]

#### **b, $\gamma$ - $Fe_2O_3$ (Maghemit)**

$\gamma$ - $Fe_2O_3$  có cấu trúc spinel nghịch, thường tồn tại ở kích thước nano và có tính chất từ tính yếu [5]. Dạng này có diện tích bề mặt riêng lớn và nhiều khuyết tật cấu trúc, do đó cũng được nghiên cứu trong hấp phụ và xúc tác. Tuy nhiên,  $\gamma$ - $Fe_2O_3$  kém ổn định hơn so với  $\alpha$ - $Fe_2O_3$  và có thể chuyển pha khi nung ở nhiệt độ cao. [4,5]

### ***Cấu trúc tinh thể và tính chất vật lý của vật liệu $Fe_3O_4$***

Oxit sắt từ hay còn gọi là Magnetite, là một trong những oxit phổ biến nhất của sắt, có công thức hóa học là  $Fe_3O_4$ . Khác với Hematite ( $Fe_2O_3$ ) hay Wustite ( $FeO$ ), Magnetite là một oxit hỗn hợp chứa cả sắt hóa trị II ( $Fe^{2+}$ ) và sắt hóa trị III ( $Fe^{3+}$ ). Công thức thực nghiệm của nó có thể được viết dưới dạng  $FeO \cdot Fe_2O_3$ .

Về mặt cấu trúc tinh thể,  $Fe_3O_4$  có cấu trúc spinel đảo thuộc hệ lập phương tâm mặt. Trong một ô mạng cơ sở:

Các ion oxy ( $O^{2-}$ ) sắp xếp theo kiểu lập phương đặc khít.

Các cation sắt phân bố ở hai vị trí: hốc tứ diện (tetrahedral sites - A) và hốc bát diện (octahedral sites - B).

Điểm đặc biệt của cấu trúc spinel đảo là: Toàn bộ các ion  $\text{Fe}^{2+}$  chiếm vị trí bát diện, trong khi các ion  $\text{Fe}^{3+}$  phân bố đều ở cả vị trí tứ diện và bát diện. Do đó, công thức cấu tạo có thể viết là:  $(\text{Fe}^{3+})_A [\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}]_B \text{BO}_4^{2-}$

Chính sự trao đổi điện tử liên tục giữa các ion  $\text{Fe}^{2+}$  và  $\text{Fe}^{3+}$  tại vị trí bát diện là nguyên nhân tạo nên tính dẫn điện cao và màu đen đặc trưng của vật liệu này.

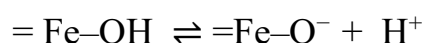
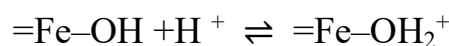
Về tính chất từ tính:  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  là vật liệu sắt có từ mạnh nhất trong các oxit sắt tự nhiên. Ở kích thước nano (dưới 20nm), các hạt  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  thể hiện tính siêu thuận từ – tức là chúng có từ tính rất mạnh khi có từ trường ngoài nhưng không giữ từ dư khi ngắt từ trường. Đây là tính chất quý giá trong xử lý nước, cho phép vật liệu phân tán tốt khi phản ứng và dễ dàng được thu hồi, tách khỏi nước chỉ bằng một nam châm vĩnh cửu đơn giản.

### **1.5. Cơ sở khoa học của quá trình hấp phụ $\text{Fe}_2\text{O}_3$ và $\text{Fe}_3\text{O}_4$**

Quá trình hấp phụ là hiện tượng trong đó các chất hòa tan trong pha lỏng được tích tụ và giữ lại trên bề mặt của vật liệu rắn thông qua các lực tương tác vật lý và/hoặc hóa học. Trong lĩnh vực xử lý nước thải, hấp phụ được xem là phương pháp hiệu quả để loại bỏ các hợp chất khó phân hủy sinh học, đặc biệt là các phẩm màu tổng hợp. Đối với các vật liệu oxit sắt như  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  và  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , khả năng hấp phụ phụ thuộc vào bản chất hóa học của bề mặt vật liệu, cấu trúc tinh thể và trạng thái điện tích bề mặt vật liệu trong môi trường nước.

#### **1.5.1. Đặc điểm bề mặt và bản chất hóa học của $\text{Fe}_2\text{O}_3$ và $\text{Fe}_3\text{O}_4$**

Trong môi trường nước, bề mặt của  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  và  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  không tồn tại ở trạng thái trơ mà luôn bị hydrat hóa, tạo thành các nhóm hydroxyl hoạt động ( $\equiv\text{Fe}-\text{OH}$ ). Các nhóm hydroxyl này đóng vai trò là các tâm hấp phụ chính, quyết định khả năng tương tác giữa vật liệu và các chất ô nhiễm trong dung dịch. Trạng thái proton hóa của các nhóm  $\equiv\text{Fe}-\text{OH}$  phụ thuộc vào pH của môi trường và có thể mô tả thông qua các phản ứng cân bằng sau:



Ở điều kiện pH thấp, bề mặt vật liệu chủ yếu tồn tại ở dạng proton hóa ( $\equiv\text{Fe}-\text{OH}_2^+$ ) và mang điện tích dương. Khi pH tăng và vượt qua giá trị điểm tích điện không ( $\text{pH}_{\text{pzc}}$ ), quá trình khử proton diễn ra mạnh hơn, làm cho bề mặt vật liệu chuyển sang trạng thái mang điện tích âm do sự hình thành các nhóm  $\equiv\text{Fe}-\text{O}^-$ . Sự thay đổi điện tích bề mặt theo pH này là cơ sở khoa học quan trọng chi phối quá trình hấp phụ các chất ô nhiễm.

### **1.5.2. Cơ chế hấp phụ phẩm màu Violet của vật liệu oxit sắt**

Quá trình hấp phụ phẩm màu Violet của  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  và  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  có thể diễn ra thông qua nhiều cơ chế khác nhau, trong đó chủ yếu là hấp phụ vật lý và hấp phụ hóa học.

Hấp phụ vật lý xảy ra do các lực tương tác yếu như lực Van der Waals và lực hút tĩnh điện. Cơ chế này thường diễn ra nhanh, có tính thuận nghịch và phụ thuộc mạnh vào diện tích bề mặt cũng như kích thước hạt của vật liệu.

Hấp phụ hóa học liên quan đến sự hình thành liên kết hóa học hoặc liên kết phối trí giữa các nhóm chức trên bề mặt oxit sắt và các phân tử chất ô nhiễm. Cơ chế này thường có năng lượng liên kết lớn hơn, mang tính chọn lọc và ổn định hơn so với hấp phụ vật lý.

### **Cơ chế hấp phụ phẩm màu Violet của vật liệu oxit sắt**

Hấp phụ phẩm màu Violet trên oxit sắt không do một cơ chế duy nhất, mà là tổ hợp nhiều cơ chế, trong đó tạo phức bề mặt (inner-sphere complexation) là cơ chế chủ đạo, các cơ chế còn lại đóng vai trò hỗ trợ tùy điều kiện pH và bề mặt vật liệu.

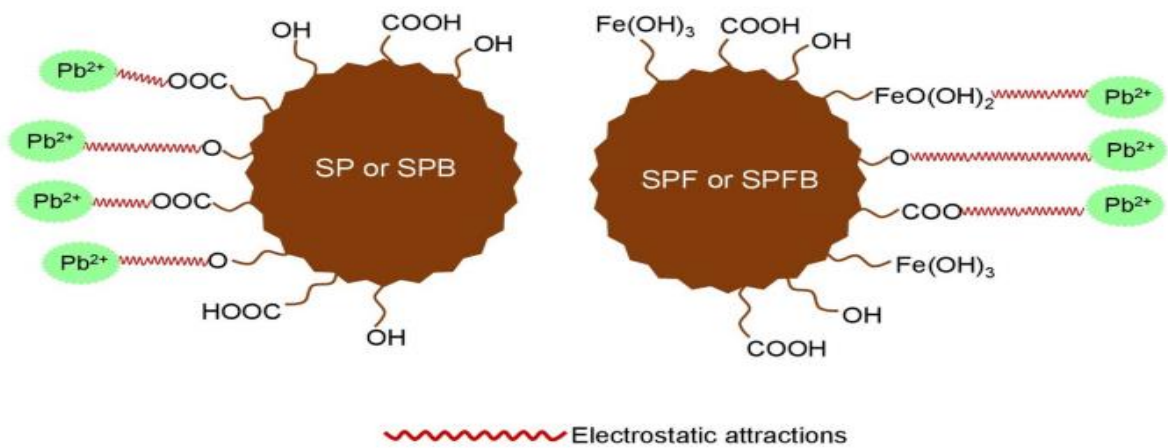
### **Các đại diện phẩm màu Violet thường gặp**

- Crystal Violet
- Methyl Violet

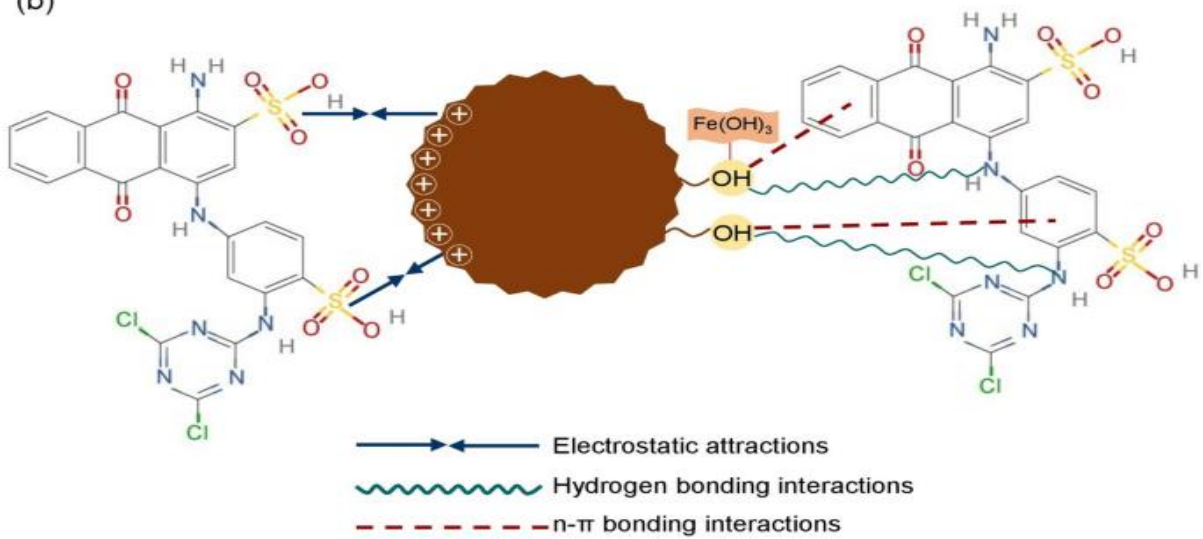
(đều là thuốc nhuộm cation, cấu trúc triphenylmethane, giàu N và hệ  $\pi$  liên hợp)



(a)



(b)



Hình 1.2. Hình ảnh các phẩm màu Violet đại diện

Các cơ chế hấp phụ phẩm màu Violet như sau:

**a, Tạo phức bề mặt (Inner-sphere complexation) cơ chế chủ đạo**

**Bản chất**

- Nguyên tử N có mật độ electron xung quanh lớn trong Violet ( $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ )
- Phối trí trực tiếp với  $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$  trên bề mặt oxit

**Dạng liên kết**

- Liên kết hóa học bề mặt (Fe–N)
- Không phụ thuộc dấu điện tích bề mặt

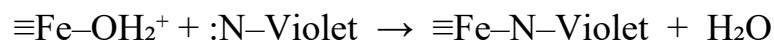
**Điều kiện**

- Xảy ra mạnh ở  $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PZC}}$  (khi bề mặt oxit mang điện dương)

**Ý nghĩa khoa học**

- Giải thích vì sao Violet cation vẫn hấp phụ tốt trong môi trường axit
- Cơ sở để:
  - Phù hợp mô hình Langmuir
  - Tính  $q_{\text{max}}$  cao
  - Hấp phụ bền, ít phụ thuộc lực tĩnh điện

**Phương trình minh họa:**



**b, Liên kết hydro (Hydrogen bonding) – Cơ chế hỗ trợ**

**Bản chất**

- Liên kết Giữa:  
 $-\text{OH} / -\text{OH}_2^+$  trên bề mặt oxit sắt  
N (electron trong Violet)

**Vai trò**

- Ổn định lớp hấp phụ
- Hỗ trợ cho phức bề mặt

**Phụ thuộc**

- pH thấp  $\rightarrow$  nhóm  $-\text{OH}_2^+$  nhiều  $\rightarrow$  liên kết H tăng

**c, Tương tác tĩnh điện (Electrostatic interaction) – Phụ thuộc vào pH**

**Trường hợp thuận lợi**

- $pH > pH_{PZC}$
- Bề mặt oxit sắt :  $\equiv Fe-O^-$
- Violet: cation  $\rightarrow$  hút tĩnh điện mạnh

**Trường hợp không thuận lợi**

- $pH < pH_{PZC}$
- Bề mặt:  $\equiv Fe-OH_2^+$
- Violet: cation  $\rightarrow$  đẩy nhau

$\rightarrow$  Không được dùng làm cơ chế chính ở pH thấp

**d, Tương tác  $\pi-\pi$  ( $\pi-\pi$  stacking) – Thứ yếu gián tiếp**

**Chỉ xảy ra khi:**

- Vật liệu oxit sắt:
  - Có pha carbon
  - Hoặc biến tính hữu cơ / biochar / graphene

**Với  $Fe_2O_3$ ,  $Fe_3O_4$  tinh khiết:**

- Không có hệ vòng thơm
- $\pi-\pi$  rất yếu hoặc không đáng kể

**e. Hấp phụ vật lý (Van der Waals) – NỀN**

- Luôn tồn tại
- Năng lượng thấp
- Không quyết định hiệu suất

**f. Tổng hợp cơ chế theo điều kiện pH**

Điều kiện	Cơ chế chi phối
$pH < pH_{PZC}$	Tạo phức bề mặt + Liên kết hydro
$pH \approx pH_{PZC}$	Phức bề mặt + Hấp phụ vật lý
$pH > pH_{PZC}$	Tĩnh điện + Phức bề mặt
Oxit sắt biến tính carbon	$\pi-\pi$ (hỗ trợ)

### **1.5.3. Ý nghĩa khoa học và ứng dụng thực tiễn**

Từ những phân tích trên có thể khẳng định rằng cơ sở khoa học của quá trình hấp phụ phẩm màu Violet của vật liệu  $Fe_2O_3$  và  $Fe_3O_4$

Việc hiểu rõ bản chất và cơ chế hấp phụ là nền tảng khoa học quan trọng để tối ưu hóa điều kiện xử lý, nâng cao hiệu quả loại bỏ phẩm màu Violet và mở rộng khả năng ứng dụng của các vật liệu oxit sắt trong xử lý nước thải dệt nhuộm.

### **1.6. Các mô hình đẳng nhiệt hấp phụ**

Các mô hình đẳng nhiệt hấp phụ được sử dụng rộng rãi trong nghiên cứu xử lý môi trường nhằm mô tả mối quan hệ giữa lượng chất bị hấp phụ trên bề mặt vật liệu và nồng độ chất đó trong dung dịch tại trạng thái cân bằng, ở nhiệt độ không đổi. Việc áp dụng các mô hình đẳng nhiệt không chỉ giúp đánh giá hiệu quả hấp phụ của vật liệu mà còn cung cấp cơ sở khoa học để phân tích đặc điểm bề mặt vật liệu và bản chất của cơ chế hấp phụ.

Các mô hình đẳng nhiệt hấp phụ đóng vai trò quan trọng trong việc:

- Xác định dung lượng hấp phụ đặc trưng của vật liệu.
- Đánh giá tính thuận lợi của quá trình hấp phụ.
- Làm rõ mức độ đồng nhất hay không đồng nhất của bề mặt  $Fe_2O_3$ .
- Suy luận cơ chế hấp phụ chi phối (đơn lớp hay đa lớp, hấp phụ vật lý hay hóa học).

Trong số các mô hình đẳng nhiệt đã được đề xuất, Langmuir và Freundlich là hai mô hình phổ biến và được áp dụng rộng rãi nhất, đặc biệt đối với các hệ hấp phụ phẩm màu trên vật liệu oxit kim loại.

#### **1.6.1. Mô hình đẳng nhiệt Langmuir [7]**

Mô hình Langmuir được xây dựng dựa trên các giả định cơ bản sau:

- Quá trình hấp phụ xảy ra trên bề mặt vật liệu đồng nhất.
- Các vị trí hấp phụ là tương đương về mặt năng lượng.
- Mỗi vị trí hấp phụ chỉ có thể giữ một phân tử chất bị hấp phụ.
- Không có sự tương tác giữa các phân tử đã hấp phụ trên bề mặt.

Dựa trên các giả định này, mô hình Langmuir mô tả quá trình hấp phụ **đơn lớp**, trong đó lượng hấp phụ tăng dần theo nồng độ chất bị hấp phụ cho đến khi tất cả các vị trí hấp phụ bị chiếm đầy.[7]

Phương trình Langmuir cho phép xác định Tải trọng hấp phụ cực đại ( $q_{\max}$ ), của vật liệu, phản ánh khả năng xử lý tối đa của vật liệu đối với phẩm màu. Giá trị  $q_{\max}$  là thông số quan trọng để so sánh hiệu quả hấp phụ của  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  tái chế từ gỉ sắt với các vật liệu hấp phụ khác đã được công bố.

Ngoài ra, **hằng số Langmuir ( $K_L$ )** liên quan đến ái lực giữa vật liệu hấp phụ và phân tử phẩm màu. Giá trị  $K_L$  càng lớn cho thấy tương tác hấp phụ càng mạnh, phản ánh khả năng liên kết giữa vật liệu và phẩm màu. Một thông số quan trọng khác trong mô hình Langmuir là **hệ số không thứ nguyên  $R_L$** , được sử dụng để đánh giá tính thuận lợi của quá trình hấp phụ. Giá trị  $R_L$  nằm trong khoảng  $0 < R_L < 1$  cho thấy hấp phụ diễn ra thuận lợi;  $R_L$  càng nhỏ thì quá trình hấp phụ càng dễ xảy ra.

### 1.6.2. Mô hình đẳng nhiệt Freundlich [8]

Mô hình Freundlich là mô hình thực nghiệm, được xây dựng nhằm mô tả quá trình hấp phụ trên bề mặt **không đồng nhất** và cho phép xảy ra hấp phụ **đa lớp**. Không giống như Langmuir, mô hình Freundlich không giả định sự tương đương năng lượng của các vị trí hấp phụ.

Mô hình này khá phù hợp với các vật liệu tái chế như  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  từ gỉ sắt, do bề mặt vật liệu thường chứa nhiều khuyết tật, nhóm chức đa dạng và cấu trúc không đồng đều. Trong trường hợp này, các vị trí hấp phụ có thể có năng lượng hấp phụ khác nhau, dẫn đến sự phân bố không đồng đều của Violet trên bề mặt vật liệu.

Trong mô hình Freundlich, **hằng số  $K_F$**  phản ánh khả năng hấp phụ tổng quát của vật liệu, trong khi **hằng số  $n$**  liên quan đến cường độ hấp phụ và mức độ thuận lợi của quá trình. Giá trị  $n$  lớn hơn 1 cho thấy hấp phụ xảy ra thuận lợi; giá trị  $n$  càng lớn thì quá trình hấp phụ càng dễ xảy ra.

Sự phù hợp của mô hình Freundlich thường thể hiện quá trình hấp phụ mang tính vật lý chiếm ưu thế hoặc là sự kết hợp của nhiều cơ chế tương tác khác nhau, bao gồm tương tác tĩnh điện, liên kết hydro và lực Van der Waals.[8]

**c, So sánh và ý nghĩa của các mô hình đẳng nhiệt hấp phụ [6,8]**

Việc áp dụng đồng thời các mô hình Langmuir và Freundlich cho phép đánh giá toàn diện bản chất của quá trình hấp phụ. Khi dữ liệu thực nghiệm phù hợp tốt với mô hình Langmuir, có thể suy ra rằng bề mặt vật liệu có mức độ đồng nhất tương đối và quá trình hấp phụ diễn ra theo cơ chế đơn lớp. Ngược lại, sự phù hợp của mô hình Freundlich cho thấy bề mặt vật liệu không đồng nhất và hấp phụ đa lớp có thể xảy ra.

Đối với vật liệu  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  tái chế từ gỉ sắt, việc so sánh hai mô hình này giúp:

- Làm rõ mức độ không đồng nhất của bề mặt vật liệu.
- Xác định cơ chế hấp phụ chi phối.
- Đánh giá tiềm năng ứng dụng của vật liệu trong xử lý phẩm màu trong nước thải.

## CHƯƠNG 2

### ĐỐI TƯỢNG, PHẠM VI VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

#### 2.1. Đối tượng nghiên cứu

Đối tượng nghiên cứu của đề tài là phẩm màu Violet trong dung dịch nước và vật liệu oxit sắt, cụ thể là  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (oxit sắt(III)) và  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (oxit sắt từ) tổng hợp từ phế thải của nhà máy đóng tàu.

- **Vật liệu nghiên cứu:**

Vật liệu  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  được lựa chọn làm chất hấp phụ do có nhiều ưu điểm như diện tích bề mặt tương đối lớn, giàu nhóm hydroxyl hoạt động, khả năng hấp phụ tốt đối với các hợp chất hữu cơ mang điện tích và tính ổn định hóa học cao. Đặc biệt,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  có tính từ tính, thuận lợi cho quá trình thu hồi và tái sử dụng vật liệu sau xử lý.

- **Phẩm màu nghiên cứu:**

Phẩm màu được sử dụng trong nghiên cứu là **Violet**, cụ thể là **Crystal Violet** (Basic Violet 3), là phẩm màu cationic được sử dụng phổ biến trong ngành dệt nhuộm và in ấn. Phẩm màu Violet có cấu trúc phân tử phức tạp, độ bền màu cao và khó phân hủy sinh học, do đó thường tồn lưu trong nước thải và gây ô nhiễm môi trường nước.

Việc lựa chọn  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  làm vật liệu hấp phụ và phẩm màu Violet làm đối tượng xử lý (bị hấp phụ) nhằm đánh giá khả năng ứng dụng thực tiễn của các vật liệu oxit sắt trong xử lý nước thải dệt nhuộm.

#### 2.2. Phạm vi nghiên cứu

Nghiên cứu được thực hiện quy mô trong phòng thí nghiệm, với các thí nghiệm được tiến hành ở dạng mẻ (batch experiment) nhằm đánh giá bản chất và hiệu quả của quá trình hấp phụ.

- Nghiên cứu tập trung vào phẩm màu Crystal Violet xanh đen trong dung dịch nước, chưa xét đến các yếu tố phức tạp của nước thải thực tế chứa nhiều thành phần ô nhiễm đồng thời.

- Vật liệu  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  được tái chế từ gỉ sắt của nhà máy đóng tàu.
- Các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình hấp phụ như nồng độ ban đầu, thời gian tiếp xúc, liều lượng vật liệu và điều kiện pH được khảo sát trong giới hạn cho phép của phòng thí nghiệm.

### **2.3. Phương pháp nghiên cứu**

#### **2.3.1. Phương pháp tổng hợp và phân tích tài liệu**

Phương pháp tổng hợp và phân tích tài liệu được sử dụng nhằm xây dựng cơ sở lý thuyết cho đề tài. Các tài liệu khoa học trong và ngoài nước được thu thập, chọn lọc và phân tích, bao gồm:

Các nghiên cứu liên quan đến tính chất, cấu trúc và độc tính môi trường của phẩm màu Violet.

Các công trình nghiên cứu về vật liệu  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , đặc biệt là ứng dụng của vật liệu oxit sắt trong xử lý nước thải.

Các tài liệu về quá trình hấp phụ, mô hình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir và Freundlich, cũng như các yếu tố ảnh hưởng đến hiệu quả hấp phụ.

Việc tổng hợp tài liệu giúp xác định hướng nghiên cứu phù hợp, lựa chọn phương pháp thí nghiệm và làm cơ sở để so sánh, đánh giá kết quả nghiên cứu thu được.

#### **2.3.2. Hóa chất sử dụng**

- NaOH 0,1 M: loại bỏ dầu mỡ, tạp chất hữu cơ.
- HCl 0,01 M: dùng cho tái sinh vật liệu.
- Etanol công nghiệp: rửa nhanh (tùy chọn).
- Nước cất/DI.

**Thiết bị – dụng cụ:** tủ sấy  $105\text{ }^\circ\text{C}$ , bộ râu  $< 500\text{ }\mu\text{m}$ , máy khuấy từ gia nhiệt, phễu lọc, giấy lọc sợi thủy tinh, nam châm NdFeB 0,3–0,6 T, UV–Vis, cân phân tích.

#### **2.3.3. Thu gom và tiền xử lý gỉ sắt**

##### **a) Thu gom gỉ sắt**

Gỉ sắt được thu gom trực tiếp tại các khu vực sửa chữa, phun bi và bảo dưỡng tàu của nhà máy đóng tàu. Mẫu được lấy tại nhiều vị trí để đảm bảo tính đại diện, sau đó trộn đều tạo mẫu tổng hợp. Mẫu gỉ sắt được lưu giữ trong thùng kín, tránh ẩm và ánh sáng, trước khi chuyển về phòng thí nghiệm.

### **b) Tiền xử lý và chuyển hóa gỉ sắt thành vật liệu $\text{Fe}_3\text{O}_4$**

**Nguyên liệu:** gỉ sắt/mạt gỉ thu từ bề mặt thép, khu phun bi và khu mài ri.

#### **Quy trình tiền xử lý**

##### **1. Loại tạp chất thô**

Loại bỏ mảnh sơn, nhựa, giẻ lau và các vật liệu không phải oxit sắt.

##### **2. Rửa kiềm để khử dầu mỡ**

- Khuấy gỉ sắt với NaOH 0,1 M ở 60 °C trong 30 phút.
- Tỷ lệ rắn/lỏng: 1:5 (w/v).

##### **3. Lọc – rửa trung hòa**

Rửa bằng nước DI nhiều lần đến pH  $\approx 7$ .

##### **4. Sấy – nghiền – rây**

Sấy ở 105 °C trong 12 giờ, sau đó nghiền và rây thu phân đoạn < 500  $\mu\text{m}$ .

### **c) Tách $\text{Fe}_3\text{O}_4$ bằng phương pháp từ tính**

- Trải vật liệu sau tiền xử lý thành lớp mỏng.
- Dùng nam châm NdFeB để tách phần có từ tính mạnh  $\rightarrow$  thu được vật liệu giàu  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

#### **2.3.4. Khảo sát các điều kiện tối ưu xử lý màu của vật liệu $\text{Fe}_3\text{O}_4$**

##### **a) Khảo sát pH tối ưu**

###### ***Cách tiến hành:***

- Chuẩn bị 4 cốc dung dịch, mỗi cốc chứa 120 mL nước phẩm màu.
- Điều chỉnh pH các cốc lần lượt: **4,0; 5,0; 6,5; 8,0**.
- Thêm 2g vật liệu  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  vào mỗi cốc.
- Khuấy ở 60 °C, 180 vòng/phút trong 60 phút.
- Lọc và đo mật độ quang bằng UV-Vis  $\rightarrow$  tính hiệu suất xử lý (hấp phụ)

**b) Khảo sát ảnh hưởng của thời gian tiếp xúc**

- Chuẩn bị 4 cốc chứa 120 mL dung dịch phẩm màu, pH điều chỉnh về giá trị tối ưu đã xác định.
- Thêm 2g vật liệu vào mỗi cốc.
- Khuấy ở 60 °C, 180 vòng/phút.
- Lấy mẫu tại các thời điểm **20, 40, 60, 90, 120 phút**, lọc và đo mật độ quang rồi tính hiệu suất xử lý

**c) Khảo sát ảnh hưởng của liều lượng vật liệu**

- Chuẩn bị 4 cốc với cùng nồng độ phẩm màu và pH tối ưu.
- Thêm lượng vật liệu tương ứng: **1; 1,5; 2; 3 g**.
- Khuấy ở 60 °C trong thời gian tối ưu.
- Lọc và đo mật độ quang để xác định liều lượng hiệu quả nhất.

**d) Khảo sát nồng độ ban đầu của phẩm màu**

***Chuẩn bị dung dịch phẩm màu Violet***

Dung dịch phẩm màu Violet được chuẩn bị bằng cách hòa tan một lượng xác định Crystal Violet, vào nước DI để tạo dung dịch gốc có nồng độ xác định. Từ dung dịch gốc, các dung dịch làm việc với nồng độ khác nhau được pha loãng theo yêu cầu thí nghiệm.

Chuẩn bị 4 mẫu dung dịch phẩm màu có nồng độ màu ban đầu khác nhau.

- Điều chỉnh pH tối ưu, thêm lượng vật liệu tối ưu.
- Khuấy trong thời gian tối ưu, lọc, đo mật độ quang → đánh giá khả năng xử lý theo nồng độ màu ban đầu.

**2.3.5. Phương pháp phân tích và tính toán**

**a, Xác định nồng độ phẩm màu:**

Nồng độ phẩm màu Violet trong dung dịch trước và sau hấp phụ được xác định bằng phương pháp quang phổ hấp thụ UV–Vis tại bước sóng đặc trưng của phẩm màu.

**b, Tính hiệu suất xử lý màu (%):**

$$H(\%) = (C_0 - C_e) / C_0 \times 100 \quad (1)$$

Trong đó:

$C_0$  là nồng độ ban đầu (mg/L),

$C_e$  là nồng độ sau xử lý (mg/L).

**c, Tính dung lượng hấp phụ  $q$  (mg/g):**

$$q = ((C_0 - C_e) \times V) / m \quad (2)$$

Trong đó:

$V$  là thể tích dung dịch (L),

$m$  là khối lượng vật liệu hấp phụ (g).

**d, Tính tải trọng hấp phụ cực đại ( $q_{\max}$ )**

**Cách tính tải trọng hấp phụ cực đại  $q_{\max}$**

Bước 1: Từ dữ liệu thực nghiệm, tính  $q_e$  theo công thức

Bước 2: Tính  $C_e / q_e$ .

Bước 3: Vẽ đồ thị  $C_e / q_e$  (trục tung y) theo  $C_e$  (trục hoành x)

và thu được phương trình hồi quy tuyến tính  $y = a + bx$ .

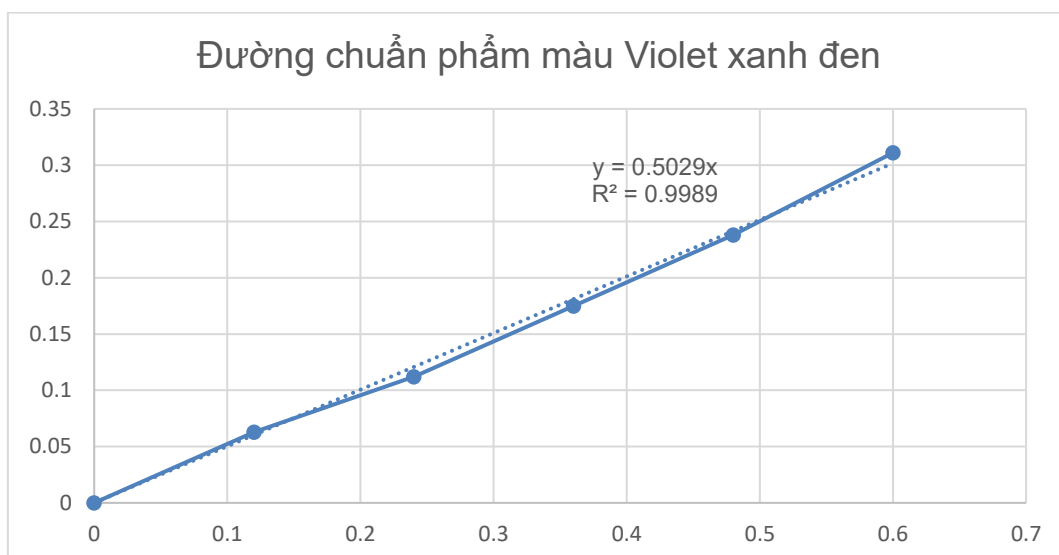
Bước 4: Tính  $q_{\max} = 1/b$

và  $K_L = b/a$ .

### **2.3.6. Cách xây dựng đường chuẩn Violet**

**\* Lập đường chuẩn :**

Lấy 6 bình định mức 100 ml cho vào mỗi bình với lượng Violet khác nhau từ 0,2 - 1 mg. Đo độ hấp thụ quang bước sóng 610 nm. Thu được đường chuẩn sau:



### 2.3.7. Tái sinh vật liệu $\text{Fe}_3\text{O}_4$

Vật liệu sau hấp phụ được tiến hành tái sinh bằng dung dịch thích hợp (ví dụ: dung dịch axit loãng hoặc dung môi phù hợp) nhằm giải hấp phẩm màu Violet. Sau đó, vật liệu được rửa sạch, sấy khô và tái sử dụng cho các chu kỳ hấp phụ tiếp theo để đánh giá khả năng tái sinh và độ bền của vật liệu.

### 2.3.8. Phương pháp xử lý số liệu

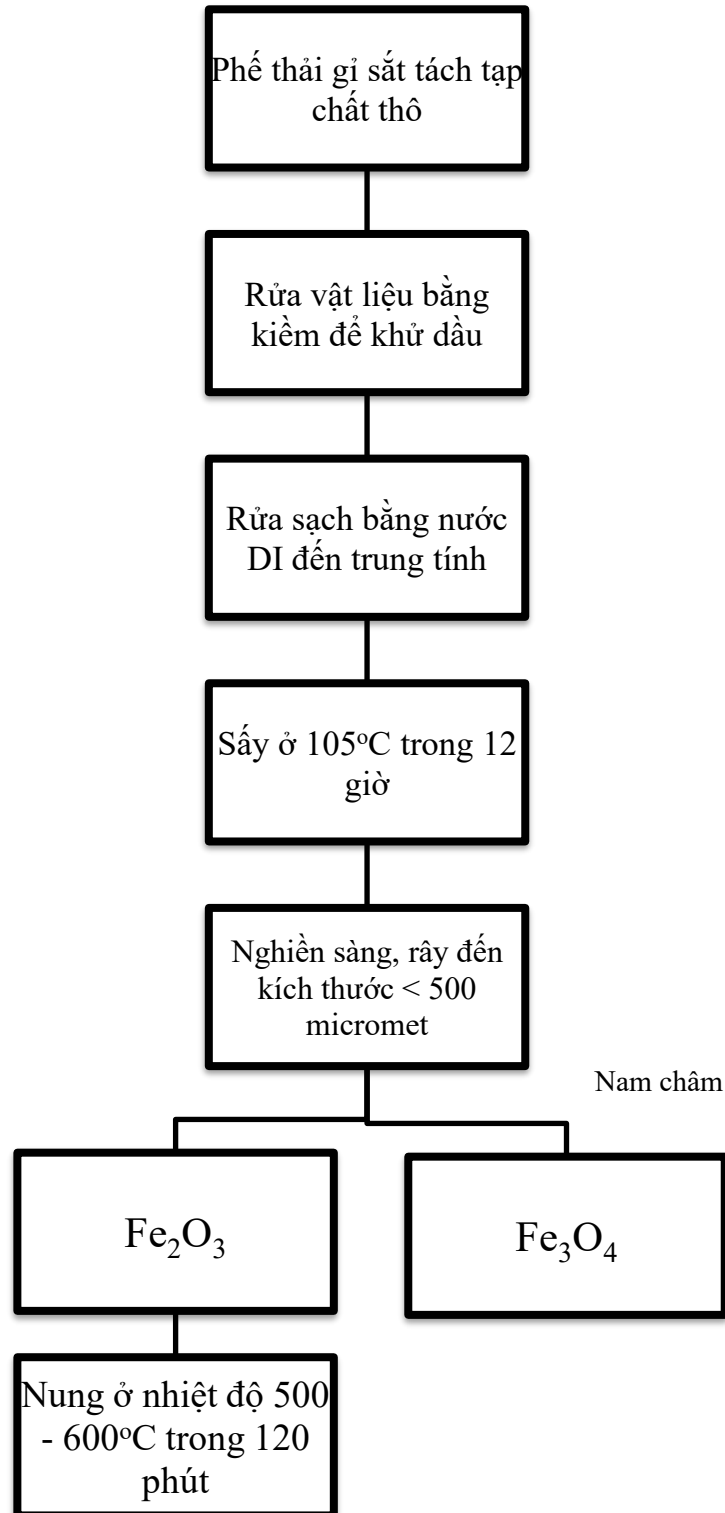
Các số liệu thí nghiệm thu được được xử lý bằng phương pháp thống kê và hồi quy tuyến tính đường đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir

#### Xử lý số liệu:

- Excel để vẽ đồ thị
- Lặp lại thí nghiệm 3 lần để tăng độ tin cậy

Chương 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Quy trình Tách loại  $Fe_3O_4$  từ gỉ sắt nhà máy đóng tàu



Hình 3.1. Quy trình tái chế gỉ sắt thành vật liệu xử lý phẩm màu

***Thuyết minh quy trình:***

Phế thải gỉ sắt sau khi được thu gom được tách bỏ tạp chất thô và đưa vào rửa bằng dung dịch kiềm để khử dầu, trong giai đoạn này vật liệu được khuấy với dung dịch NaOH 0,1 M ở 60°C trong 30 phút theo tỷ lệ vật liệu/NaOH là 1/5 nhằm loại bỏ hoàn toàn dầu mỡ và mảng sơn bám trên bề mặt. Sau xử lý kiềm, vật liệu được rửa sạch bằng nước DI cho đến khi đạt pH trung tính, tiếp theo vật liệu được sấy ở 105°C trong 12 giờ để ổn định độ ẩm. Phần gỉ sắt đã sấy khô được nghiền nhỏ và rây đến khi đạt kích thước < 500 micromet. Sau đó, vật liệu được phân tách Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> bằng nam châm vĩnh cửu. (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> có từ tính mạnh hút bám nam châm được tách riêng).

Vật liệu chứa hỗn hợp oxit sắt sau khi tách Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> tiếp tục được nung ở nhiệt độ 500–600°C trong 120 phút toàn bộ hỗn hợp oxit sắt chuyển về dạng Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> để hoàn thiện cấu trúc, tạo thành vật liệu hấp phụ ổn định dùng cho nghiên cứu xử lý màu trong nước thải.

**3.2. Nghiên cứu khả năng hấp phụ phẩm màu Violet của vật liệu Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>**

**3.2.1. Kết quả khảo sát các điều kiện tối ưu hấp phụ phẩm màu của Vật liệu**

**a, Khảo sát ảnh hưởng của pH**

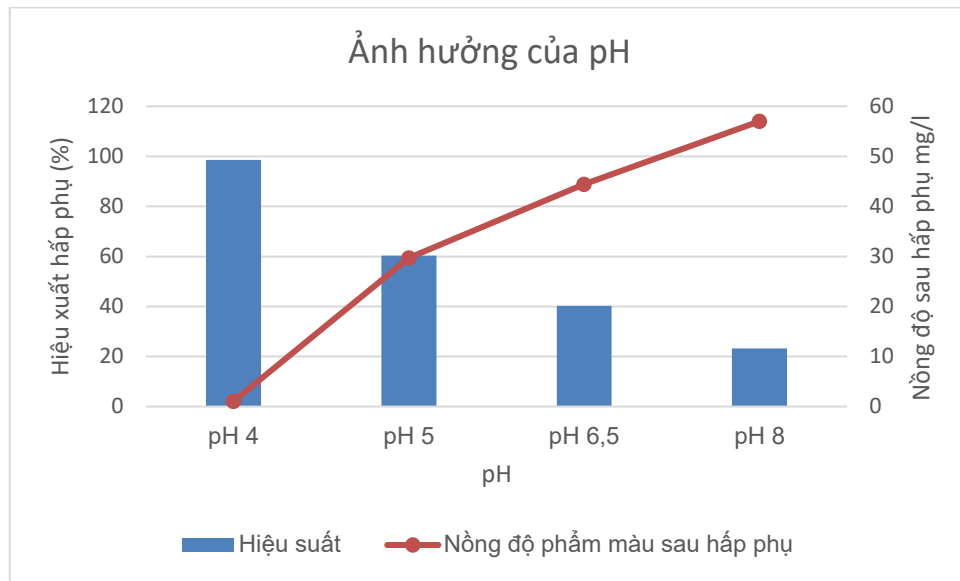
Giá trị pH của dung dịch là một trong những yếu tố quan trọng ảnh hưởng đến quá trình hấp phụ phẩm màu Violet bằng vật liệu Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, pH không chỉ quyết định trạng thái điện tích bề mặt của vật liệu hấp phụ mà còn ảnh hưởng đến trạng thái tồn tại của phân tử phẩm màu trong dung dịch.

Kết quả khảo sát ảnh hưởng của pH đến sự hấp phụ màu thể hiện trong bảng và hình sau:

**Bảng 3.1. Kết quả khảo sát ảnh hưởng của pH**

STT	pH	Mật độ quang (Abs)	Nồng độ phẩm màu sau hấp phụ (mg/l)	Hiệu suất (%)
Mẫu đầu	6,5		74,3	-

Mẫu 1	4,0	0,032	1,06	98,57
Mẫu 2	5,0	0,9	29,7	60,3
Mẫu 3	6,5	1,340	44,40	40,25
Mẫu 4	8,0	1,720	57,0	23,28



**Hình 3.2. Biểu đồ ảnh hưởng của pH đến hiệu quả hấp phụ màu của vật liệu  $Fe_3O_4$**

**Nhận xét :**

\* **Khi pH = 4** thì hiệu suất cao nhất là 98,57 % , Còn pH = 8 bị giảm xuống rất thấp chỉ còn 23,28%

Giải thích: Trong phân tử Crystal Violet, các nguyên tử nitơ thuộc nhóm dimethylamino  $-N(CH_3)_2$  và các vùng có mật độ electron cao trong hệ cation liên hợp có khả năng tham gia tương tác phối trí với các ion  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  chưa bão hòa phối trí trên bề mặt oxit sắt. Sự thay thế ligand nước bề mặt bởi phân tử thuốc nhuộm dẫn đến hình thành phức bề mặt kiểu inner-sphere (Fe–N–Violet). Cơ chế này mang bản chất liên kết hóa học bề mặt, không bị chi phối trực tiếp bởi lực

tính điện, do đó quá trình hấp phụ vẫn diễn ra hiệu quả và bền trong môi trường axit ( $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PZC}}$ ).

Ngoài ra quá trình hấp phụ được chi phối bởi:

- *Liên kết hydro* giữa các nhóm  $-\text{OH}$  trên bề mặt oxit sắt và các nguyên tử nitrogen trong cấu trúc phẩm màu.
- *Tương tác Van der Waals hấp phụ vật lý*, góp phần giữ các phân tử phẩm màu trên bề mặt vật liệu.
- Mặt khác trong môi trường  $\text{pH} = 4$ , phẩm màu violet tồn tại ổn định ở dạng ion, không bị phân hủy hay biến đổi cấu trúc, do đó tạo điều kiện thuận lợi cho quá trình tiếp cận và gắn kết với bề mặt vật liệu.

\* ***Khi pH dung dịch giảm xuống quá thấp*** ( $\text{pH} < 2$ ), nồng độ ion  $\text{H}^+$  trong dung dịch tăng cao sẽ:

- Cạnh tranh trực tiếp với các phân tử phẩm màu tại các vị trí hấp phụ trên bề mặt vật liệu.
- Gây proton hóa mạnh các nhóm  $\equiv\text{Fe}-\text{OH}$ , làm giảm số lượng tâm hấp phụ hiệu quả.
- Có thể dẫn đến hòa tan một phần oxit sắt do phá vỡ liên kết  $\text{Fe}-\text{O}$ , làm giảm độ ổn định của vật liệu và suy giảm hiệu suất xử lý.

Do đó, ở pH rất thấp, mặc dù phẩm màu vẫn tồn tại ở dạng ion, hiệu quả hấp phụ thường giảm.

\* ***Ảnh hưởng của pH cao***

Khi pH tăng vượt quá giá trị  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  của vật liệu ( $\text{pH} > 6-7$ ), bề mặt  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  mang điện tích âm. Trong điều kiện này, lực hút tĩnh điện giữa bề mặt vật liệu và phẩm màu cationic có thể xuất hiện, tuy nhiên hiệu suất hấp phụ thực tế lại không cao do:

- Sự cạnh tranh của các ion  $\text{OH}^-$  với phẩm màu tại các vị trí hấp phụ.

- Sự thay đổi trạng thái ion hóa của các nhóm chức trên bề mặt vật liệu.
- Khả năng giảm độ ổn định của liên kết phức bề mặt.

Kết quả là hiệu suất hấp phụ thường giảm dần khi pH tăng cao.

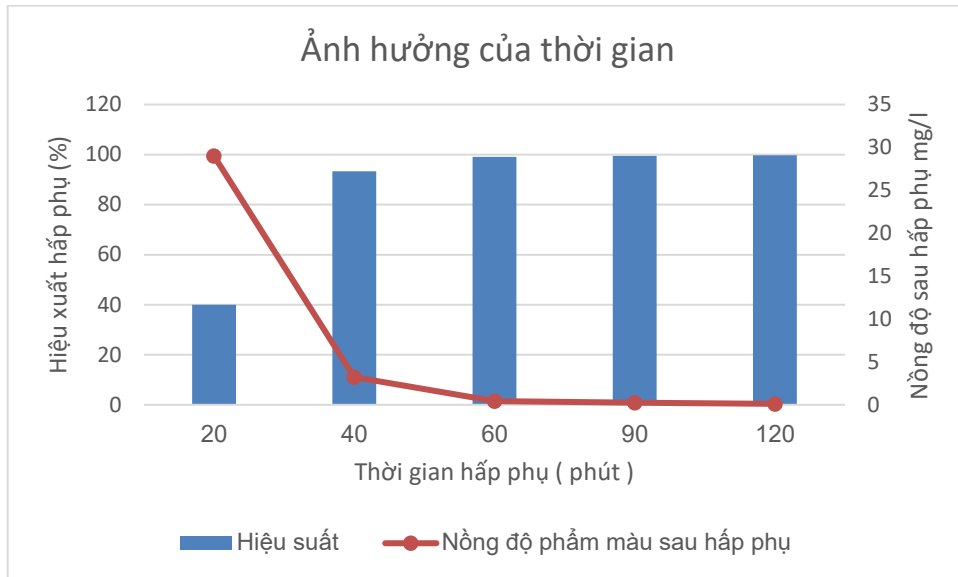
Tóm lại: Phẩm màu Violet thuộc nhóm triphenylmethane, mang điện tích dương trong môi trường axit do sự proton hóa của các nhóm amino. Ở pH = 4, trạng thái điện tích của phẩm màu và bề mặt oxit sắt tạo điều kiện thuận lợi cho quá trình tạo phức bề mặt, các tương tác hấp phụ như liên kết hydro, tương tác tĩnh điện cục bộ và tương tác  $\pi$ - $\pi$ . Đây là nguyên nhân chính dẫn đến hiệu suất hấp phụ của vật liệu Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> đạt giá trị cao nhất tại pH = 4.

### 3.2.2 Khảo sát ảnh hưởng của thời gian tiếp xúc vật liệu

Kết quả khảo sát ảnh hưởng của thời gian đến hiệu suất hấp phụ của Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> thể hiện trong bảng và hình sau:

**Bảng 3.2. Kết quả khảo sát ảnh hưởng của thời gian của vật liệu Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>**

STT	Thời gian ( phút)	Mật độ quang ( Abs)	Nồng độ phẩm màu sau hấp phụ ( mg/l)	Hiệu suất ( %)
Mẫu đầu	-	-	48,3	-
Mẫu 1	20	0,88	29,0	40
Mẫu 2	40	0,098	3,247	93,27
Mẫu 3	60	0,013	0,43	99, 10
Mẫu 4	90	0,008	0,265	99,45
Mẫu 5	120	0,004	0,11	99,77



**Hình 3.3. Biểu đồ ảnh hưởng của thời gian đến hiệu suất hấp phụ màu**

**Nhận xét :**

Kết quả thí nghiệm cho thấy hiệu suất hấp phụ tăng nhanh trong giai đoạn đầu của quá trình. Tại 60 phút hiệu suất cực đại, hệ thống tiến tới đạt trạng thái cân bằng. Sau khoảng thời gian 60 – 90 – 120 phút, hiệu suất hấp phụ tăng không đáng kể. Kết quả này chứng tỏ quá trình hấp phụ phẩm màu Violet của  $Fe_3O_4$  diễn ra tương đối nhanh, phù hợp cho ứng dụng xử lý nước thải trong thực tế.

**Giải thích:**

Sau 40 phút hiệu suất xử lý tăng nhanh hiệu suất hấp phụ đạt 93,27%. Nguyên nhân là do tại thời điểm ban đầu, bề mặt của  $Fe_3O_4$  còn nhiều vị trí hấp phụ trống, tạo điều kiện thuận lợi cho các phân tử phẩm màu Violet khuếch tán từ dung dịch và gắn lên bề mặt vật liệu thông qua các cơ chế tạo phức bề mặt và liên kết hydro. Dẫn đến hiệu suất hấp phụ tăng nhanh

Khi thời gian tiếp xúc tăng từ 60 phút, tốc độ hấp phụ đạt rất cao hiệu suất đạt 99,10% đến 90 phút hiệu suất tăng không đáng kể. Ở giai đoạn này, một phần lớn các vị trí hấp phụ đã bị chiếm giữ, làm giảm số lượng tâm hấp phụ khả dụng. Quá trình hấp phụ và giải hấp bắt đầu diễn ra đồng thời, dẫn đến sự giảm dần tốc độ tăng dung lượng hấp phụ theo thời gian. Tại 120 phút, hệ thống hấp phụ đạt trạng thái cân bằng. Khi đó, số lượng phân tử phẩm màu Violet được hấp phụ trên

bề mặt vật liệu gần như không tăng thêm theo thời gian. Việc kéo dài thời gian tiếp xúc vượt quá 90 phút không làm tăng đáng kể hiệu suất xử lý, do các vị trí hấp phụ đã bão hòa và xảy ra cân bằng động giữa hấp phụ và giải hấp. Hiệu suất xử lý cao nhất khoảng 99,77%

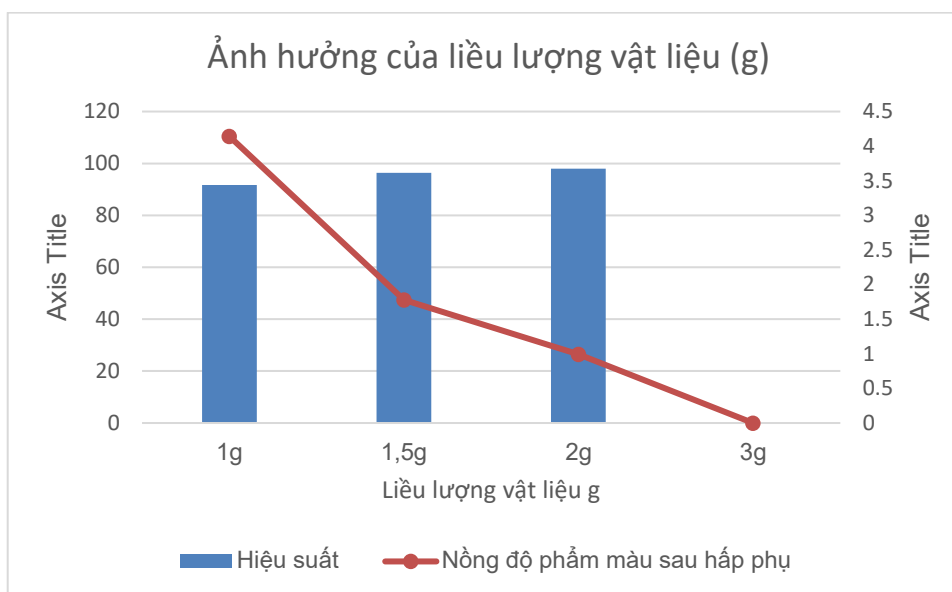
=> Như vậy để vừa tiết kiệm được thời gian và vừa đạt hiệu suất cao lựa chọn 60 phút là thời gian tối ưu hấp phụ phẩm màu Violet.

### 3.2.3. Khảo sát ảnh hưởng của khối lượng vật liệu Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

Liều lượng vật liệu hấp phụ cũng là một trong những yếu tố quan trọng ảnh hưởng trực tiếp đến hiệu suất xử lý và dung lượng hấp phụ phẩm màu Violet của vật liệu Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Kết quả khảo sát ảnh hưởng của liều lượng vật liệu Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> đến hiệu suất hấp phụ thể hiện trong bảng và hình sau:

**Bảng 3.3. Kết quả khảo sát ảnh hưởng liều lượng vật liệu**

STT	Liều lượng vật liệu (g)	Mật độ quang (Abs)	Nồng độ phẩm màu sau hấp phụ (mg)	Hiệu suất (%)
Mẫu đầu	-	1,502	49,77	-
Mẫu 1	1	0,125	4,142	91,68
Mẫu 2	1,5	0,054	1,78	96,43
Mẫu 3	2	0,03	0,994	98,0
Mẫu 4	3	0	0	0



**Hình 3.4. Biểu đồ ảnh hưởng của khối lượng vật liệu  $Fe_3O_4$**

#### Nhận xét:

Kết quả thí nghiệm cho thấy khi liều lượng vật liệu  $Fe_3O_4$  chỉ cần 1g hiệu suất xử lý phẩm màu Violet tăng 91,68 %. Khi liều lượng vật liệu tiếp tục tăng lên 1-2 g, hiệu suất xử lý tăng cao 98%. Lượng phẩm màu còn lại 1,78 - 0,994 mg/l. Liều lượng 3g phẩm màu mất màu hoàn toàn. Như vậy chỉ cần 2g vật liệu có thể đạt theo Quy định Cơ quan Bảo vệ Môi trường Hoa Kỳ (US EPA) (yêu cầu độ màu  $\leq 50$  Pt-Co, nồng độ phẩm màu còn lại trong nước thải thường phải nhỏ hơn 0,5–1,0 mg/L)

#### Giải thích

Khi liều lượng vật liệu **1g**, tại pH =4 hiệu suất xử lý phẩm màu Violet tăng nhanh lên 91,68%. Khi tiếp tục tăng liều lượng vật liệu lên 1- 2g, hiệu suất xử lý tăng lên 98% có xu hướng tăng chậm lại hoặc gần như ổn định. Điều này cho thấy hệ thống hấp phụ đã tiến gần đến trạng thái bão hòa đối với lượng phẩm màu có trong dung dịch.

Ở liều lượng cao, thậm chí có thể xảy ra hiện tượng kết tụ hoặc chong lúp giữa các hạt vật liệu có thể xảy ra, làm giảm diện tích bề mặt hữu hiệu và số lượng vị trí hấp phụ tham gia vào quá trình hấp phụ.

Xét về **dung lượng hấp phụ tính theo đơn vị khối lượng vật liệu (mg/g)**, giá trị này thường giảm khi liều lượng vật liệu tăng từ 1 g lên 3 g. Nguyên nhân

là do tổng lượng phẩm màu trong dung dịch là cố định; khi lượng vật liệu tăng, phẩm màu được phân bố trên nhiều hạt hơn, làm giảm lượng phẩm màu hấp phụ trên mỗi đơn vị khối lượng vật liệu.

=> Từ kết quả thí nghiệm có thể xác định rằng **liều lượng vật liệu tối ưu nằm trong khoảng 1,5 -2 g**, vừa đảm bảo hiệu suất xử lý cao vừa sử dụng vật liệu một cách hợp lý. Việc tăng liều lượng vật liệu vượt quá giá trị này không mang lại hiệu quả xử lý tương ứng và có thể làm tăng chi phí xử lý.

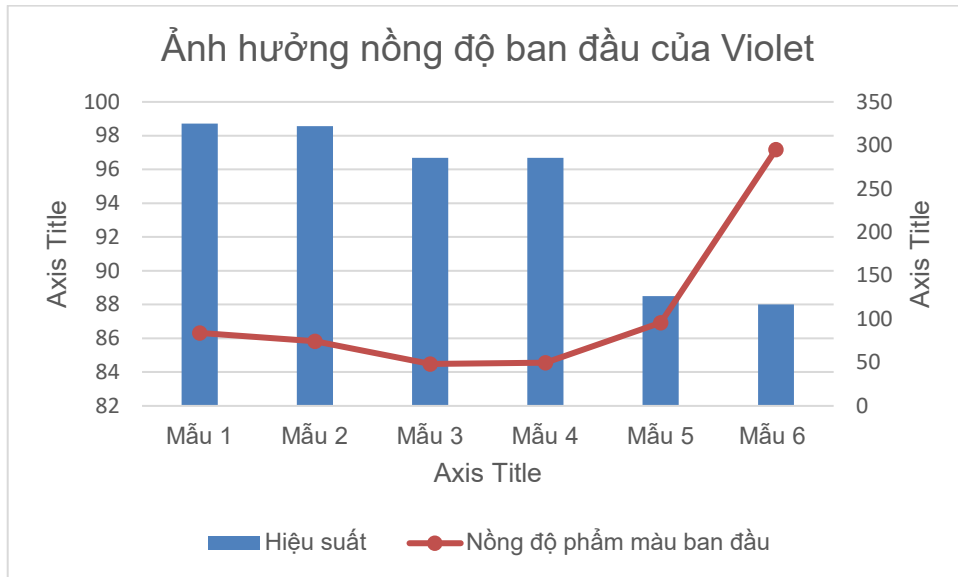
### 3.2.5. Kết quả khảo sát ảnh hưởng nồng độ ban đầu của phẩm màu

Nồng độ ban đầu của phẩm màu Violet cũng là một trong những yếu tố quan trọng ảnh hưởng đến hiệu quả và cơ chế của quá trình hấp phụ của vật liệu  $Fe_3O_4$

Trong nghiên cứu này, các thí nghiệm được tiến hành với các nồng độ ban đầu khác nhau của phẩm màu Violet trong điều kiện các yếu tố khác được giữ không đổi.

**Bảng 3.4. Kết quả khảo sát ảnh hưởng nồng độ ban đầu của phẩm màu**

STT	Nồng độ phẩm màu ban đầu (mg/l)	Nồng độ phẩm màu sau xử lý (%)	Hiệu suất (%)	Dung lượng hấp phụ q (mg/g)
Mẫu 1	84,16	1,08	98,72	2,49
Mẫu 2	74,3	1,06	98,57	2,2
Mẫu 3	48,3	1,6	96,69	1,40
Mẫu 4	49,77	1,649	96,69	1,44
Mẫu 5	95,97	10,98	88,5	2,55
Mẫu 6	295,3	35,4	88,01	7,8



**Hình 3.5. Biểu đồ ảnh hưởng của nồng độ ban đầu của phẩm màu đến hiệu suất xử lý**

**Nhận xét:**

Kết quả thí nghiệm cho thấy nồng độ phẩm màu ban đầu có ảnh hưởng rõ rệt đến hiệu suất xử lý và tải trọng hấp phụ q.

Khi nồng độ ban đầu tăng từ 48,3 lên 84,16 mg/L, **hiệu suất xử lý đạt giá trị cao (>96%)**, đồng thời tải trọng hấp phụ q tăng dần từ 1,40 lên 2,49 mg/g, như vậy vật liệu hấp phụ hoạt động hiệu quả trong vùng nồng độ khảo sát (thấp đến trung bình 84,16 mg/L)

Tuy nhiên, khi nồng độ ban đầu tiếp tục tăng lên 95,97 và 295,3 mg/L, hiệu suất xử lý giảm xuống còn khoảng 88%, trong khi tải trọng hấp phụ q tăng mạnh, đạt 7,80 mg/g ở nồng độ cao nhất.

**Giải thích:** Nồng độ ban đầu của phẩm màu Violet là yếu tố quan trọng chi phối động lực và hiệu quả của quá trình hấp phụ. Khi nồng độ ban đầu tăng, chênh lệch nồng độ giữa dung dịch và bề mặt vật liệu tăng lên, tạo ra **động lực truyền khối lớn hơn**, giúp các phân tử phẩm màu dễ dàng khuếch tán từ dung dịch đến các vị trí hấp phụ trên bề mặt vật liệu. Do đó, **dung lượng hấp phụ q (mg/g) tăng** khi nồng độ ban đầu tăng.

Tuy nhiên, số lượng các vị trí hấp phụ trên bề mặt  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  là **hữu hạn**. Khi nồng độ ban đầu của phẩm màu ở mức thấp đến trung bình, số vị trí hấp phụ còn trống nhiều, cho phép vật liệu hấp phụ hiệu quả phần lớn các phân tử phẩm màu trong dung dịch, dẫn đến **hiệu suất xử lý cao**. Khi nồng độ ban đầu tiếp tục tăng cao, các vị trí hấp phụ nhanh chóng bị chiếm đầy và hệ thống tiến tới trạng thái **bão hòa hấp phụ**. Khi đó, một phần phẩm màu không được giữ lại và vẫn tồn tại trong dung dịch sau xử lý, làm cho **hiệu suất xử lý (%) giảm** mặc dù dung lượng hấp phụ trên mỗi đơn vị khối lượng vật liệu vẫn tăng.

Ngoài ra, ở nồng độ cao, sự cạnh tranh giữa các phân tử phẩm màu tại các vị trí hấp phụ trở nên mạnh hơn, làm giảm khả năng tiếp cận của từng phân tử với bề mặt vật liệu. Điều này góp phần làm hạn chế hiệu quả hấp phụ trong điều kiện nồng độ ban đầu cao.

Như vậy, sự thay đổi của dung lượng hấp phụ và hiệu suất xử lý theo nồng độ ban đầu phản ánh đúng bản chất của quá trình hấp phụ bề mặt và là cơ sở khoa học để áp dụng các mô hình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir trong việc mô tả và đánh giá khả năng hấp phụ của vật liệu  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  đối với phẩm màu Violet.

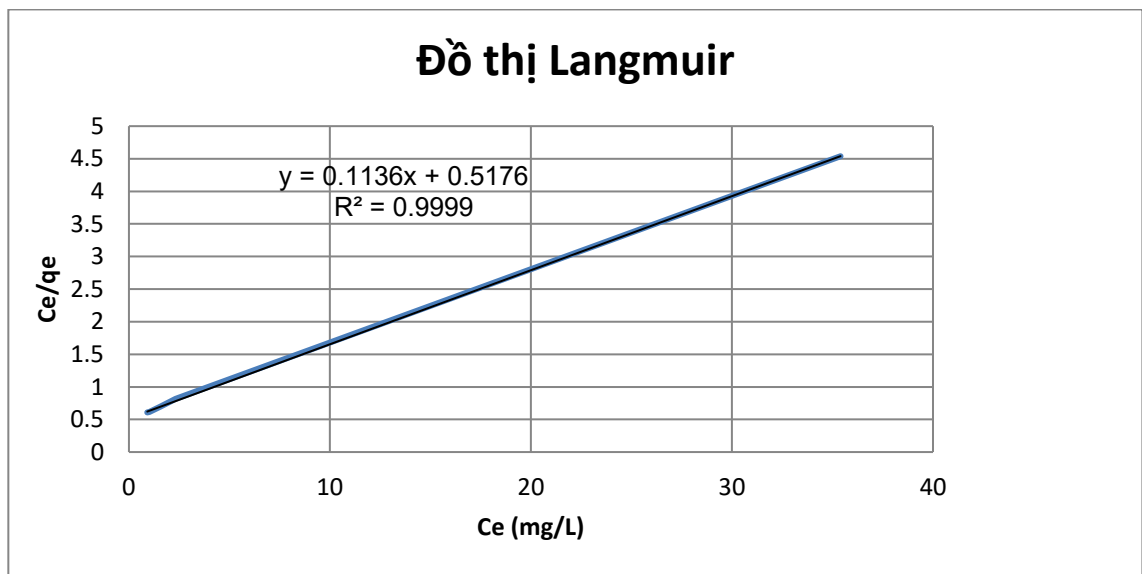
### 3.3. Đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir

Dữ liệu thực nghiệm được sử dụng để xây dựng các mô hình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir và Freundlich nhằm mô tả cơ chế hấp phụ của phẩm màu Violet trên vật liệu  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

Mô hình Langmuir giả thiết rằng quá trình hấp phụ xảy ra trên bề mặt đồng nhất, với các vị trí hấp phụ tương đương và mỗi vị trí chỉ hấp phụ một phân tử. Đường thẳng Langmuir được xây dựng từ mối quan hệ giữa  $C_e/q_e$  và  $C_e$ . Từ đồ thị Langmuir, các thông số như tải trọng hấp phụ cực đại  $q_{\max}$  và hằng số Langmuir  $K_L$  được xác định.

**Bảng 3.5. Bảng dữ liệu xây dựng đồ thị Langmuir**

Nồng độ đầu $C_0$ (mg/l)	Nồng độ cân bằng $C_e$ (mg/l)	Thể tích mẫu (l)	KL vật liệu m (g)	Dung lượng hấp phụ $q_e$ (mg/g)	$C_e/q_e$
48,3	0,912	0,06	2	1,5	0,608
49,77	1,01	0,06	2	1,65	0,612121212
74,3	1,57	0,06	2	2,25	0,697777778
84,16	2,32	0,06	2	2,85	0,814035088
295,3	35,4	0,06	2	7,8	4,538461538



**Hình 3.6. Đồ thị langmuir**

Dựa theo đồ thị Langmuir phương trình tuyến tính thu được  $y = b + ax$

$$Y = 0,1136x + 0,5176$$

$$Q_{\max} = 1/b = 1/0,1136 = 8,8 \text{ mg/g}$$

$$K_L = b/a \approx 0,219 \text{ L/mg}$$

### Nhận xét

Phương trình tuyến tính của đồ thị Langmuir thu được là  $Y = 0,1136x + 0,5176$ , trong đó hệ số góc  $b = 0,1136$  và hệ số chặn  $a = 0,5176$ .

Tải trọng hấp phụ cực đại được xác định là  $Q_{\max} = 1/b = 8,8$  mg/g, trong khi hằng số Langmuir  $K_L = b/a \approx 0,219$  L/mg, cho thấy vật liệu có ái lực hấp phụ tương đối tốt đối với phẩm màu Violet nghiên cứu.

Hệ số tương quan  $R^2 = 0,9999$  chứng tỏ mức độ phù hợp rất cao của mô hình Langmuir với số liệu thực nghiệm. Điều này khẳng định quá trình hấp phụ diễn ra chủ yếu theo **cơ chế hấp phụ đơn lớp trên bề mặt đồng nhất**, với các vị trí hấp phụ có năng lượng gần như tương đương.

So sánh với các nghiên cứu sử dụng **vật liệu oxit sắt kích thước micromet không biến tính**, trong đó giá trị  **$Q_{\max}$  thường dao động trong khoảng 5–20 mg/g**, Tải trọng hấp phụ cực đại thu được trong nghiên cứu này (8,8 mg/g) nằm trong khoảng điển hình. Kết quả này cho thấy vật liệu nghiên cứu có tính ổn định, hiệu quả hấp phụ tốt và tiềm năng ứng dụng thực tế trong xử lý nước thải dệt nhuộm chứa phẩm màu.

### 3.4. Kết quả Tái sinh vật liệu $Fe_3O_4$

Quy trình tái sinh vật liệu  $Fe_3O_4$  như sau:

Bước 1 – Thu hồi vật liệu sau sử dụng

Rửa bằng nước DI để loại bỏ tạp chất.

Bước 2 – Giải hấp

HCl 0,01 M: 50 mL, khuấy 30 phút.

Bước 3 – Rửa trung hòa

Rửa nhiều lần bằng nước cất hay nước DI đến khi pH  $\approx 6,5-7,0$ .

Lọc và thu vật liệu.

Bước 4 – Sấy khô

Sấy vật liệu ở  $60-80^\circ\text{C}$  trong 6–12 giờ.

Bước 5 – Sử dụng lại cho chu kỳ tiếp theo

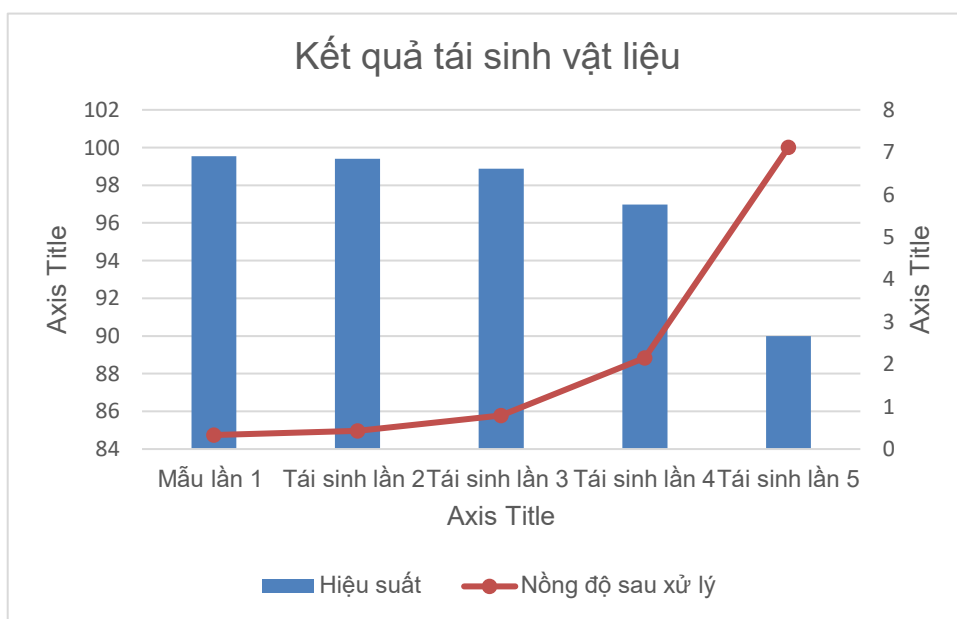
\* Điều kiện thí nghiệm:

- ✓ pH phẩm màu: pH: 4
- ✓ Tỷ lệ: Khối lượng vật liệu: 2g
- ✓ Nhiệt độ: 60 °C
- ✓ Thời gian tiếp xúc 60 phút

Kết quả sau 5 lần tái sinh vật liệu như sau:

**Bảng 3.6. Kết quả tái sinh vật liệu Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>**

STT	Nồng độ ban đầu (mg/l)	Nồng độ sau xử lý (mg/l)	Hiệu suất (%)
Mẫu lần 1	71,2	0,331	99,54
Mẫu tái sinh lần 2	71,2	0,43	99,40
Mẫu tái sinh lần 3	71,2	0,795	98,88
Mẫu tái sinh lần 4	71,2	2,154	96,97
Mẫu tái sinh lần 5	71,2	7,12	90,0



**Hình 3.7. Kết quả tái sinh vật liệu Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>**

**Nhận xét :**

- Ở lần hấp phụ đầu, vật liệu cho **hiệu suất rất cao (99,54%)**, chứng tỏ khả năng hấp phụ phẩm màu là rất tốt.

- Qua các **chu kỳ tái sinh (lần 2 → lần 4)**, **nồng độ phẩm màu sau xử lý tăng dần** từ 0,43 lên 2,154 mg/L. **Hiệu suất xử lý giảm dần** từ 99,40% xuống 96,97%, tuy nhiên vẫn duy trì ở mức **>96%**, cho thấy vật liệu **vẫn hoạt động hiệu quả sau 4 lần tái sinh**.

- Tuy nhiên đến **lần tái sinh thứ 5**, hiệu suất giảm xuống **khoảng 90%**, nồng độ phẩm màu sau xử lý tăng rõ rệt (**7,12 mg/L**), cho thấy khả năng hấp phụ đã bắt đầu suy giảm tuy hiệu suất hấp phụ vẫn cao 90% .

**Giải thích cơ chế :**

- Trong quá trình tái sinh vật liệu hấp phụ, **không phải toàn bộ các phân tử phẩm màu đã hấp phụ ở chu kỳ trước được loại bỏ hoàn toàn** khỏi bề mặt vật liệu. Một phần phẩm màu vẫn còn tồn lưu trong các lỗ xốp hoặc trên bề mặt, dẫn đến hiện tượng tích lũy dần theo số lần tái sinh.

- Bên cạnh đó, các **tâm hấp phụ hoạt động có xu hướng bị che lấp hoặc suy giảm hoạt tính**, làm giảm số lượng vị trí hấp phụ tự do ở các chu kỳ tiếp theo. Đồng thời, **cấu trúc bề mặt cũng như các nhóm chức hoạt động của vật liệu có thể bị biến đổi nhẹ sau mỗi lần tái sinh**, làm giảm cường độ tương tác và khả năng liên kết giữa vật liệu và các phân tử phẩm màu.

=> Từ các kết quả trên có thể kết luận rằng, **vật liệu hấp phụ có khả năng tái sinh và tái sử dụng hiệu quả trong nhiều chu kỳ**, đặc biệt là trong bốn lần tái sinh đầu tiên. Mặc dù hiệu suất xử lý có xu hướng giảm dần theo số lần tái sinh, nhưng vẫn duy trì ở mức cao trong giai đoạn đầu, cho thấy **tiềm năng ứng dụng thực tế của vật liệu trong xử lý nước thải chứa phẩm màu**. Chu kỳ tái sinh thứ 5 được xem là **giới hạn tái sinh hiệu quả của vật liệu** trong điều kiện nghiên cứu.

**Tóm lại**

**Vật liệu  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  tái chế từ gỉ sắt có khả năng hấp phụ tốt phẩm màu Crystal Violet trong khoảng nồng độ nghiên cứu phù hợp nước thải dệt nhuộm sau khi xử lý sơ bộ hoặc xử lý giai đoạn cuối của quy trình xử lý với Tải trọng hấp phụ cực đại của vật liệu là 8,8 mg/g trong điều kiện thực nghiệm tối ưu như sau:**

- ✓ pH = 4
- ✓ Thời gian tiếp xúc: 60 phút
- ✓ Liều lượng vật liệu: 1,5 -2 g
- ✓ Nhiệt độ ổn định: 60<sup>0</sup> C

**KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ**

**❖ KẾT LUẬN**

Qua một thời gian Nghiên cứu khả năng hấp phụ phẩm màu Violet bằng vật liệu  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  em đã thu được các kết quả chính sau:

Vật liệu  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  tái chế từ gỉ sắt của nhà máy đóng tàu có khả năng xử lý tốt phẩm màu Violet

pH dung dịch ảnh hưởng rõ rệt đến hiệu quả hấp phụ, PH = 4 là pH tối ưu. Vật liệu có hiệu suất xử lý rất cao.

Thời gian tiếp xúc ảnh hưởng đến động học của quá trình hấp phụ, khoảng thời gian 60 phút là thời gian tối ưu cho quá trình hấp phụ phẩm màu. Việc kéo dài thời gian tiếp xúc sau thời điểm cân bằng không làm tăng đáng kể hiệu suất xử lý.

Liều lượng vật liệu hấp phụ có ảnh hưởng trực tiếp đến hiệu suất xử lý phẩm màu: Liều lượng 1,5 - 2 g được xác định là tối ưu trong điều kiện nghiên cứu.

Nồng độ ban đầu của phẩm màu ảnh hưởng đồng thời đến dung lượng hấp phụ và hiệu suất xử lý. Trong khoảng nồng độ thấp và trung bình < 100mg/l hiệu quả xử lý rất tốt.

Vật liệu  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  thể hiện khả năng tái sinh và tái sử dụng khá tốt, hiệu suất hấp phụ sau nhiều 5 chu kỳ vẫn duy trì ở mức tương đối cao > 90 % cho thấy tiềm năng ứng dụng vật liệu  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  vào thực tiễn trong xử lý nước thải chứa phẩm màu.

## KIẾN NGHỊ

Từ các kết quả đạt được, đề tài xin đề xuất một số kiến nghị như sau:

- Mở rộng nghiên cứu trên nước thải dệt nhuộm thực tế, xem xét ảnh hưởng của các thành phần gây nhiễu như muối, chất hoạt động bề mặt và các chất hữu cơ khác.
- Đánh giá hiệu quả kinh tế và khả năng ứng dụng ở quy mô lớn, làm cơ sở cho việc triển khai trong thực tế.
- Tiếp tục khảo sát **khả năng tái sinh lâu dài và độ bền của vật liệu** qua nhiều chu kỳ sử dụng nhằm đảm bảo tính ổn định khi ứng dụng.

**TÀI LIỆU THAM KHẢO**

**Tài liệu tiếng Việt**

- [1] Nguyễn Văn Phước (2012), *Xử lý nước thải công nghiệp*, Nhà xuất bản Xây dựng, Hà Nội.
- [2] Trần Đức Hạ (2014), *Kỹ thuật xử lý nước thải*, Nhà xuất bản Khoa học và Kỹ thuật, Hà Nội.
- [3] Lê Văn Khoa (2016), *Ô nhiễm môi trường nước và phương pháp xử lý*, Nhà xuất bản Giáo dục Việt Nam.
- [4] Bộ Tài nguyên và Môi trường (2015), *QCVN 13-MT:2015/BTNMT – Quy chuẩn kỹ thuật quốc gia về nước thải dệt nhuộm*.

**Tài liệu tiếng Anh**

- [5] Langmuir, I. (1918), “The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum”, *Journal of the American Chemical Society*, 40(9), 1361–1403.
- [6] Freundlich, H. (1906), “Over the adsorption in solution”, *Journal of Physical Chemistry*, 57, 385–470.
- ☞ (Tài liệu gốc mô hình Freundlich)
- [7] Crini, G. (2006), “Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review”, *Bioresource Technology*, 97, 1061–1085.
- [8] Forgacs, E., Cserhádi, T., Oros, G. (2004), “Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review”, *Environment International*, 30, 953–971.
- [9] Gupta, V.K., Suhas (2009), “Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review”, *Journal of Environmental Management*, 90, 2313–2342.
- [10] Hu, J., Lo, I.M.C., Chen, G. (2005), “Removal of Cr(VI) by magnetite nanoparticles”, *Water Science and Technology*, 52(10–11), 231–239.
- [11] Liu, J., Zhao, Z., Jiang, G. (2008), “Coating Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetic nanoparticles with humic acid for high efficient removal of heavy metals”, *Environmental Science & Technology*, 42, 6949–6954.
- [12] Wang, S., Zhu, Z.H. (2007), “Effects of acidic treatment of activated carbons on dye adsorption”, *Dyes and Pigments*, 75, 306–314.
- [13] Foo, K.Y., Hameed, B.H. (2010), “Insights into the modeling of adsorption isotherm systems”, *Chemical Engineering Journal*, 156, 2–10.

[14] Hameed, B.H., Mahmoud, D.K., Ahmad, A.L. (2008), “Sorption equilibrium and kinetics of basic dye from aqueous solution using banana stalk waste”, *Journal of Hazardous Materials*, 158, 499–506.

[15] Mittal, A., Mittal, J., Malviya, A., Kaur, D., Gupta, V.K. (2010), “Adsorption of hazardous dye crystal violet from wastewater by waste materials”, *Journal of Colloid and Interface Science*, 343, 463–473.