

**ĐẠI HỌC THÁI NGUYÊN
TRƯỜNG ĐẠI HỌC KHOA HỌC**

VŨ TIẾN THÀNH

**NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO VẬT LIỆU TỔ HỢP
CẤU TRÚC NANO Fe_3O_4 -Ag-THAN SINH HỌC
ĐỂ XỬ LÝ HẤP PHỤ XANH METHYLENE**

LUẬN VĂN THẠC SĨ VẬT LÝ

THÁI NGUYÊN – 2019

ĐẠI HỌC THÁI NGUYÊN
TRƯỜNG ĐẠI HỌC KHOA HỌC

VŨ TIẾN THÀNH

**NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO VẬT LIỆU TỔ HỢP
CẤU TRÚC NANO Fe_3O_4 -Ag-THAN SINH HỌC
ĐỂ XỬ LÝ HẤP PHỤ XANH METHYLENE**

Chuyên ngành: Quang học
Mã số: 8440110

LUẬN VĂN THẠC SĨ VẬT LÝ

NGƯỜI HƯỚNG DẪN KHOA HỌC
TS. NGUYỄN THỊ LUYẾN

THÁI NGUYÊN - 2019

LỜI CAM ĐOAN

Tôi xin cam đoan luận văn “*Nghiên cứu chế tạo vật liệu tổ hợp cấu trúc nano Fe_3O_4 -Ag-than sinh học để xử lý hấp phụ xanh methylene*”. do tôi thực hiện dưới sự hướng dẫn của TS. Nguyễn Thị Luyện trong chương trình đào tạo của trường Đại học Khoa Học Thái Nguyên. Các số liệu và kết quả trong luận văn được thực hiện trong phòng thí nghiệm khoa vật lí trường Đại học Khoa Học Thái Nguyên là trung thực và chưa từng được công bố. Tôi hoàn toàn chịu trách nhiệm về nội dung luận văn.

Thái Nguyên, ngày 11 tháng 11 năm 2019

Người thực hiện luận văn

Vũ Tiến Thành

LỜI CẢM ƠN

Trong quá trình học tập và nghiên cứu hoàn thành luận văn tốt nghiệp, tôi đã nhận được sự động viên, giúp đỡ quý báu của nhiều đơn vị và cá nhân. Đầu tiên, tôi xin chân thành bày tỏ lòng biết ơn đến quý Thầy Cô tham gia giảng dạy lớp Cao học Quang học khóa 11, quý Thầy Cô công tác tại Phòng Sau Đại học, Thầy Cô công tác phòng thí nghiệm khoa quang học, khoa môi trường của Trường Đại học Khoa học - Đại học Thái Nguyên. Tôi cũng xin chân thành cảm ơn Ban Giám hiệu Trường THPT Ngô Sĩ Liên - Tỉnh Bắc Giang và trường Cao đẳng Thông Kê Bắc Ninh.

Đặc biệt, tác giả xin bày tỏ lòng tri ân sâu sắc đến TS. Nguyễn Thị Luyên, người đã hết lòng giúp đỡ và hướng dẫn tận tình chỉ bảo tôi trong suốt quá trình chuẩn bị, nghiên cứu và hoàn thành luận văn.

Dù đã có nhiều cố gắng trong quá trình thực hiện, song chắc chắn luận văn sẽ không thể tránh khỏi thiếu sót. Tôi rất mong nhận được sự góp ý của quý Thầy Cô và các bạn đồng nghiệp để luận văn được bổ sung hoàn thiện hơn.

Xin trân trọng cảm ơn!

Thái Nguyên, tháng 10 năm 2019

Tác giả

Vũ Tiến Thành

MỤC LỤC

LỜI CAM ĐOAN	iii
LỜI CẢM ƠN	iii
DANH MỤC CÁC BẢNG	vii
DANH MỤC CÁC HÌNH VẼ	viii
DANH MỤC TỪ VIẾT TẮT	x
MỞ ĐẦU	1
CHƯƠNG I: TỔNG QUAN	3
1.1. Tổng quan về chất màu hữu cơ gây ô nhiễm môi trường nước	3
1.1.1. Sơ lược về thuốc nhuộm	3
1.1.2. Phân loại thuốc nhuộm	3
1.1.3. Giới thiệu chung về xanh methylene	6
1.2. Tổng quan về vật liệu hấp phụ	7
1.2.1. Than sinh học	7
1.2.2. Cấu trúc nano oxit sắt từ	8
Các phương pháp chế tạo	9
1.3. Một số kết quả nghiên cứu xử lý hấp phụ	10
1.4. Phương pháp hấp phụ	17
1.4.1. Các khái niệm	17
1.4.2. Cân bằng hấp phụ	18
1.4.3. Dung lượng hấp phụ cân bằng	19
1.4.4. Hiệu suất hấp phụ	19
1.4.5. Nghiên cứu động nhiệt học hấp phụ	19
1.4.5.1. Động học hấp phụ	19
1.4.5.2. Nhiệt học hấp phụ	21
CHƯƠNG 2: CÁC KỸ THUẬT THỰC NGHIỆM	24
2.1. Công nghệ chế tạo vật liệu	24
2.1.1. Nguyên liệu ban đầu	24
2.1.2. Dụng cụ và thiết bị	24
2.1.3. Công nghệ chế tạo	25

2.1.4. Đánh giá khả năng hấp phụ của vật liệu than sinh học gốc, cấu trúc nano Fe ₃ O ₄ -Ag và vật liệu tổ hợp Fe ₃ O ₄ -Ag-than sinh học	27
2.1.5. Khảo sát một số yếu tố ảnh hưởng đến khả năng hấp phụ xanh methylene của vật liệu hấp phụ Fe ₃ O ₄ -Ag-than sinh học theo phương pháp hấp phụ tĩnh	27
2.1.5.1. Khảo sát ảnh hưởng của pH.....	27
2.1.5.2. Khảo sát ảnh hưởng của nồng độ MB ban đầu.....	27
2.1.5.3. Khảo sát ảnh hưởng của thời gian.....	28
2.1.5.4. Khảo sát ảnh hưởng của khối lượng	28
2.2. Các phương pháp khảo sát các đặc trưng của vật liệu	28
2.2.1. Phương pháp phân tích trắc quang.....	28
2.2.2. Phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD).....	31
2.2.3. Phương pháp hiển vi điện tử quét	32
2.2.4. Phương pháp phổ tán xạ năng lượng tia X.....	33
2.2.5. Phương pháp đo VSM	34
CHƯƠNG 3: KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN	35
3.1. Khảo sát hình thái, thành phần, cấu trúc	35
3.2. Khảo sát khả năng hấp phụ xanh methylene	39
3.2.1. Xây dựng đường chuẩn xanh methylene.....	39
3.2.2. So sánh khả năng hấp phụ xanh methylene của than sinh học, Fe ₃ O ₄ -Ag, Fe ₃ O ₄ -Ag-than sinh học.....	40
3.3. Khảo sát một số yếu tố ảnh hưởng đến khả năng hấp phụ MB của Fe ₃ O ₄ -Ag-than sinh học theo phương pháp hấp phụ tĩnh.....	44
3.3.1. Ảnh hưởng của độ pH.....	44
3.3.2. Ảnh hưởng của nồng độ MB ban đầu	45
3.3.3. Ảnh hưởng của thời gian rung lắc.....	47
3.3.4. Ảnh hưởng của khối lượng chất hấp phụ	48
3.4. Khảo sát cơ chế và quá trình hấp phụ MB theo các mô hình khác nhau.....	50
KẾT LUẬN.....	53
TÀI LIỆU THAM KHẢO	54

DANH MỤC CÁC BẢNG

Bảng 1.1. So sánh khả năng hấp phụ một số chất màu hữu cơ của các VLHP khác nhau.	16
Bảng 3.1. Thành phần hóa học của mẫu than sinh học được phân tích từ phổ tán sắc năng lượng.	37
Bảng 3.2. Thành phần hóa học của mẫu Fe ₃ O ₄ -Ag được phân tích từ phổ tán sắc năng lượng.	37
Bảng 3.3. Thành phần hóa học của mẫu Fe ₃ O ₄ -Ag-than sinh học được phân tích từ phổ tán sắc năng lượng.	37
Bảng 3.4. Kết quả đo độ hấp thụ quang của dung dịch MB với các nồng độ khác nhau.	39
Bảng 3.5. Ảnh hưởng của thời gian rung lắc đến hiệu suất và dung lượng hấp phụ MB của BO, sử dụng nồng độ ban đầu MB = 50 mg/L, nhiệt độ 30°C, khối lượng chất hấp phụ 25 mg/25 mL.	41
Bảng 3.6. Ảnh hưởng của thời gian rung lắc đến hiệu suất và dung lượng hấp phụ MB của Fe ₃ O ₄ -Ag, sử dụng nồng độ đầu MB = 50 mg/L, nhiệt độ 30°C, khối lượng chất hấp phụ 25 mg/25 mL.	41
Bảng 3.7. Ảnh hưởng của thời gian rung lắc đến hiệu suất và dung lượng hấp phụ MB của Fe ₃ O ₄ -Ag-BO, sử dụng nồng độ đầu MB = 50 mg/L, nhiệt độ 30°C, khối lượng chất hấp phụ 25 mg/25 mL.	42
Bảng 3.8. Ảnh hưởng của độ pH đến hiệu suất và dung lượng hấp phụ MB của Fe ₃ O ₄ -Ag-BO, sử dụng nồng độ ban đầu MB = 30 mg/L, thời gian rung lắc 60 phút, khối lượng chất hấp phụ 25 mg/25 mL, nhiệt độ 30°C.	44
Bảng 3.9. Ảnh hưởng của nồng độ MB ban đầu đến hiệu suất và dung lượng hấp phụ MB của Fe ₃ O ₄ -Ag-BO, khối lượng chất hấp phụ 25 mg/25 mL, tại nhiệt độ 30°C, thời gian rung lắc 60 phút.	46
Bảng 3.10. Ảnh hưởng của thời gian rung lắc đến hiệu suất và dung lượng hấp phụ MB của Fe ₃ O ₄ -Ag-BO, sử dụng nồng độ ban đầu MB = 30 mg/L, khối lượng chất hấp phụ 25 mg/25 mL, nhiệt độ 30°C.	47

Bảng 3.11. Ảnh hưởng của khối lượng chất hấp phụ đến hiệu suất và dung lượng hấp phụ MB của Fe ₃ O ₄ -Ag-BO, sử dụng nồng độ ban đầu MB = 30 mg/L, pH = 10, nhiệt độ 30°C.....	49
Bảng 3.12. Các thông số nhiệt học hấp phụ và các hệ số tương quan của các mô hình Langmuir, Freundlich và Temkin.	51
Bảng 3.13. Các thông số động học hấp phụ và các hệ số tương quan của các mô hình giả bậc 1, giả bậc 2 và mô hình Weber-Morris.	52

DANH MỤC CÁC HÌNH VẼ

Hình 1.1. Công thức cấu tạo của xanh methylene [24].....	6
Hình 1.2. Công thức cấu tạo cation MB ⁺ [24].....	6
.....	10
Hình 1.3. Mô hình minh họa công nghệ chế tạo vật liệu tổ hợp cấu trúc nano Fe ₃ O ₄ – than sinh học [28].....	10
Hình 1.4. (a) Mô hình minh họa công nghệ chế tạo MBC, với nguồn than sinh học được sử dụng từ lá bạch đàn; (b) Mô hình tách MBC từ dung dịch nước lọc [29].	10
Hình 1.5. (a) Ảnh hưởng của khối lượng chất hấp phụ, (b) thời gian rung lắc, (c) độ MB ban đầu và (d) pH đến khả năng hấp phụ MB của carbon hoạt tính được làm từ lá cây vả [25].....	11
Hình 1.6. Ảnh hưởng của khối lượng chất hấp phụ, thời gian rung lắc, nồng độ MB ban đầu và pH đến khả năng hấp phụ MB của than hoạt tính kết hợp hạt nano bạc [30].	12
Hình 1.7. (a) Ảnh hưởng của khối lượng chất hấp phụ, (b) thời gian rung lắc và (c) pH đến khả năng hấp phụ MB của Fe ₃ O ₄ /than sinh học từ bèo hoa dâu (kí hiệu MNLA) và Fe ₃ O ₄ /than sinh học từ lá vả (kí hiệu MNLFL) [20].	13
Hình 1.8. Sơ đồ minh họa cơ chế hấp phụ ion kim loại nặng của than sinh học [31].	14
Hình 1.9. Sơ đồ minh họa cơ chế hấp phụ chất màu hữu cơ của than sinh học [31].	15

Hình 1.10. Mô hình và cơ chế hấp phụ MB của hạt nano từ Fe ₃ O ₄ được phủ carbon hoạt tính [32].	16
Hình 1.11. Sơ đồ quá trình hấp phụ và giải hấp phụ [34].	17
Hình 2.1. Một số thiết bị phục vụ nghiên cứu.	25
Hình 2.2. Sơ đồ quy trình chế tạo than sinh học từ phế phẩm nông nghiệp.	25
Hình 2.3. Hình ảnh thực tế quá trình chế tạo than sinh học từ vỏ trấu.	26
Hình 2.4. Mô hình hệ chế tạo cấu trúc nano lõi-vỏ Fe ₃ O ₄ -Ag bằng phương pháp biến đổi đồng kết tủa.	26
Hình 2.5. Máy đo UV-Vis Jasco V770 tại Trường Đại học Khoa học.	29
Hình 2.6. Sơ đồ nguyên tắc hệ đo hấp thụ quang hai chùm tia.	29
Hình 2.7. Sơ đồ nguyên tắc của phép đo nhiễu xạ tia X.	31
Hình 2.8. Kính hiển vi điện tử quét S-4800 (FE-SEM, Hitachi).	33
Hình 2.9. Sơ đồ nguyên lý của hệ ghi nhận tín hiệu phổ EDS trong FE-SEM.	33
Hình 2.10. Máy đo từ kế mẫu rung (VSM) MicroSense EZ9 (Mỹ)-(Nguồn: Viện AIST- Đại học Bách khoa Hà Nội).	34
Hình 3.1. (a,b,c) là ảnh FE-SEM và (d,e,f) là phổ tán sắc năng lượng tương ứng của: than sinh học, Fe ₃ O ₄ -Ag với [Ag ⁺] = 10 mM và Fe ₃ O ₄ -than sinh học.	36
Hình 3.2. Giải đồ nhiễu xạ tia X của: (a) hạt nano oxit sắt từ Fe ₃ O ₄ ; (b,c,d) cấu trúc nano lõi-vỏ Fe ₃ O ₄ -Ag với các nồng độ [Ag ⁺] tương ứng: 1 mM, 5 mM và 10 mM.	38
Hình 3.3. Đường cong từ trễ của: (a) cấu trúc nano lõi-vỏ Fe ₃ O ₄ -Ag với nồng độ [Ag ⁺] = 10 mM và (b) Fe ₃ O ₄ -Ag-than sinh học.	39
Hình 3.4. (a) Phổ hấp thụ của dung dịch MB với các nồng độ ban đầu khác nhau; (b) Đường chuẩn của MB.	40
Hình 3.5. So sánh sự phụ thuộc của: (a) hiệu suất hấp phụ và (b) dung lượng hấp phụ MB của BO, Fe ₃ O ₄ -Ag và Fe ₃ O ₄ -Ag-BO vào thời gian rung lắc: nồng độ ban đầu MB là 50 mg/L; khối lượng chất hấp phụ 25 mg/25 mL; nhiệt độ 30°C.	43
Hình 3.6. Ảnh hưởng của pH đến hiệu suất và dung lượng hấp phụ MB của Fe ₃ O ₄ -Ag-BO, sử dụng nồng độ ban đầu MB = 30 mg/L, thời gian rung lắc 60 phút, khối lượng chất hấp phụ 25 mg/25 mL, nhiệt độ 30°C.	45

Hình 3.7. Ảnh hưởng của nồng độ MB ban đầu đến hiệu suất và dung lượng hấp phụ MB của Fe₃O₄-Ag-BO, thời gian rung lắc 60 phút, khối lượng chất hấp phụ 25 mg/25 mL, pH = 10, nhiệt độ 30°C..... 47

Hình 3.8. Ảnh hưởng của thời gian rung lắc đến hiệu suất và dung lượng hấp phụ MB của Fe₃O₄-Ag-BO tại nồng độ ban đầu MB = 30 mg/L, pH = 10, khối lượng chất hấp phụ Fe₃O₄-Ag-BO là 25 mg/25 mL, nhiệt độ 30°C..... 48

Hình 3.9. Ảnh hưởng của khối lượng chất hấp phụ Fe₃O₄-Ag-BO đến hiệu suất và dung lượng hấp phụ MB tại nồng độ ban đầu MB = 30 mg/L, pH = 10, nhiệt độ 30°C. 49

Hình 3.10. Nhiệt học hấp phụ MB của Fe₃O₄-Ag-BO tại thời gian rung lắc 60 phút, khối lượng chất hấp phụ 25 mg/25 mL, pH = 10, nhiệt độ 30°C..... 50

Hình 3.11. Mô hình động học hấp phụ MB của Fe₃O₄-Ag-BO, khối lượng chất hấp phụ 25 mg/25 mL, pH =10, nồng độ MB ban đầu = 30 mg/L, nhiệt độ 30°C..... 52

DANH MỤC TỪ VIẾT TẮT

STT	Kí hiệu viết tắt	Nội dung
1	MB	Xanh methylene
2	CV	Thuốc nhuộm màu
3	VLHP	Vật liệu hấp phụ
4	BO	Than sinh học
5	MBC	Oxit sắt từ/than sinh học
6	q	Dung lượng hấp phụ
7	H	Hiệu suất hấp phụ
8	Abs	Độ hấp thụ
9	XRD	Nhiễu xạ tia X
10	FE-SEM	Kính hiển vi điện tử phân giải cao