## NGHIÊN CỨU KHẢ NĂNG HẤP PHỤ MỘT SỐ KIM LOẠI NẶNG TRONG NƯỚC BẰNG VẬT LIỆU NANO COMPSITE GO/MnO<sub>2</sub>

Đến tòa soạn 10-10-2016

Nguyễn Mạnh Tường

Viện Hoá học – Vật liệu/Viện KH&CN QS Hoàng Thị Chi, Trần Đình Trinh, Nguyễn Văn Nội ĐHKHTN/ĐHQGHN, 334 Nguyễn Trãi, Thanh Xuân, Hà Nội

#### SUMMARY

## DEVELOPMENT OF GRAPHENE OXIDE/MNO<sub>2</sub> NANOCOMPOSITES FOR THE REMOVAL OF SOME HEAVY METALS FROM AQUEOUS MEDIA

Graphene oxide/manganese dioxide composite (GO/MnO<sub>2</sub>) was synthesized from graphene oxide by precipitation method, and was used as a novel adsorbent for the removal of some heavy metals from aqueous media. The synthesized sorbent was characterized by SEM, IR, Laser Diffraction Particle Size Analyzer and EDX. Through a chemical deposition method, MnO<sub>2</sub> nanoparticles with a typical size of 50 nm were homogeneously dispersed onto graphene oxide surface. The sorption behavior of some heavy metals on GO/MnO<sub>2</sub> was investigated under ambient conditions. The maximum adsorption capacity of GO/MnO<sub>2</sub>, MnO<sub>2</sub> and GO obtained from Langmuir isotherms for Pb<sup>2+</sup> were 333.3 mg/g, 61.3 mg/g and 82.0 mg/g; for Ni<sup>2+</sup> were 208.3 mg/g, 58.1 mg/g and 80,6 mg/g; for Cu<sup>2+</sup> were 99.0 mg/g, 37.6 mg/g and 61.0 mg/g, respectively. The maximum adsorption capacity (q<sub>max</sub>) of materials for Pb<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> and Cu<sup>2+</sup> was classified as follows: q<sub>max</sub>(GO/MnO<sub>2</sub>) > q<sub>max</sub>(GO) > q<sub>max</sub>(MnO<sub>2</sub>). When comparing the competitiveness in sorption capacity of GO/MnO<sub>2</sub> for 3 metals namely lead, copper and nickel, the order of magnitude of sorption capacity expressed in (mmol/g) was found to be in the following oder Ni<sup>2+</sup> > Cu<sup>2+</sup> > Pb<sup>2+</sup>.

#### 1. MỞ ĐẦU

Môi trường nước ở Việt Nam, kể cả nước mặt và nước ngầm ở nhiều nơi đang bị ô nhiễm kim loại nặng (Cu, Ni, Pb, Cd, Zn,...) trầm trọng [1]. Có nhiều phương pháp để loại bỏ kim loại nặng khỏi nước ô nhiễm trong đó, hấp phụ là phương pháp có nhiều ưu điểm vì vật liệu sử dụng làm chất hấp phụ tương đối phong phú và thân thiện với môi trường [2].

Graphen với những đặc tính hấp dẫn như tính dẫn điện cao, diện tính bề mặt lớn, đô ổn đinh hoá học cao và tính đàn hồi tốt đã được nhiều nhà khoa học trên thể giới ghi nhận [5]. Ngày nay, graphen và các dẫn xuất của nó đang được nghiên cứu trong nhiều lĩnh vực và ứng dụng quan trọng công nghệ điện tử, máy tính như tích trữ năng lượng, pin mặt trời, transistors, xúc tác cảm biến, đặc biệt trong xử lý môi trường [6,7]. Gần đây, một số oxit kim loại như MnO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO,... đã được nhiều nhà khoa học nghiên cứu bởi khả năng hấp phụ các ion kim loại năng trong nước. Tuy nhiên, việc sử dung độc lập các oxit kim loại gặp nhiều khó khăn bởi các hạt oxit dễ dàng kết dính lại với nhau và phân tán kém trong dung dich. Graphen oxit là chất nền lí tưởng cho việc gắn các oxit kim loại để nâng cao hiệu suất hấp phụ. Cho đến nay các oxit kim loại đã được tổng hợp trên nền graphen bao gồm TiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, ZnO, MnO<sub>2</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Cu<sub>2</sub>O, RuO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O3, ZnFeO<sub>4</sub>, BiWO<sub>6</sub> và LiFePO<sub>4</sub>. Một khó khăn trong việc tổng hợp vật liệu là việc đạt được sự phân tán đồng đều các oxit kim loai trên graphen, làm tăng các tính chất quan trọng của vật liệu. Chính vì vậy, trong nghiên cứu này, chúng tôi đã nghiên cứu chế tao vật liêu nanocomposit graphen oxit/MnO<sub>2</sub> và ứng dung để hấp phụ các kim loại nặng Pb, Ni và Cu trong môi trường nước.

## 2. THỰC NGHIỆM

#### 2.1. Hóa chất

Graphit Việt Nam có kích thước hạt trung bình là 17  $\mu$ m. Các hoá chất khác như H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>, KMnO<sub>4</sub>, MnSO<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O, NaOH, iso propyl alcol,... đều là các hóa chất tinh khiết.

## 2.2. Chế tạo vật liệu hấp phụ

Vật liệu graphen oxit (GO): Chuyển từ từ bột graphit vào hỗn hợp axit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

và H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, sau đó làm lanh hồn hợp bằng nước đá sao cho nhiệt đô của hỗn hợp không quá 10°C. Tiếp theo, thêm từ từ dung dịch KMnO<sub>4</sub> vào hỗn hợp và tăng tốc đô khuẩy để đảm bảo hỗn hợp graphit và KMnO<sub>4</sub> phân tán đều trong dung dich. Tiếp đó đun nóng hỗn hợp ở 70°C trong thời gian 3 giờ. Hỗn hợp sau phản ứng được làm nguội tới nhiệt đô phòng, pha loãng hỗn hợp bằng nước cất. Quá trình rửa sản phẩm được thực hiện nhiều lần bằng thiết bị quay ly tâm. Sản phẩm thu được có dang gel màu nâu đen, hàm lương GO trong gel thu được trong sản phẩm là 5%.

Vật liệu nano MnO<sub>2</sub>: Nano MnO<sub>2</sub> được điều chế bằng cách hoà tan 12,05g KMnO<sub>4</sub> trong 100 ml nước cất và 19,25g MnCl<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O trong 50 ml nước cất. Sau đó nhỏ từ từ dung dịch KMnO<sub>4</sub> vào dung dịch MnCl<sub>2</sub>, kết hợp với khuấy từ ở nhiệt độ phòng. Kết tủa MnO<sub>2</sub> được lọc rửa nhiều lần bằng nước cất đến pH = 7 và sấy ở nhiệt độ 70°C trong vòng 24 giờ.

Vật liệu tổ hợp GO/MnO<sub>2</sub>: Hỗn hợp gồm 27,5g GO ở dạng gel (2,2g GO) và 3g MnCl<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O được phân tán trong 100 ml dung dịch iso propyl ancol và siêu âm trong 30 phút. Tiến hành khuấy và đun hồi lưu hỗn hợp ở 85°C trong vòng 15 phút. Sau đó hòa tan 0,4g KMnO<sub>4</sub> trong 10 ml nước cất, và cho từ từ vào hỗn hợp trên. Kết tủa được lọc rửa nhiều lần bằng nước cất tới pH = 7 và sấy chân không ở 60°C trong 24 giờ.

## 2.3. Các phương pháp phân tích

Các vật liệu tổng hợp được đặc trưng bởi các phương pháp kính hiển vi điện tử quét phân giải cao trên thiết bị Hitachi S-4800 Serial Number HI-9022-0003, phân tích thành phần trên thiết bị EDX JSM 6610 LA- Jeol- Nhật Bản, tán xạ laser trên thiết bị HORIBA partica LA- 650V2, phân tích phổ hồng ngoại Infra Red trên thiết bị Nicolet iS 10- Mỹ. Diện tích bề mặt riêng được đặc trưng bởi phương pháp BET trên thiết bị Micromeritics TriStar 3000.

Nồng độ các ion kim loại nặng trong dung dịch trước và sau quá trình xử lý được xác định bằng phương pháp cực phổ trên máy 797 VA COMPUTRACE.

#### 2.4. Khảo sát khả năng hấp phụ một số ion kim loại nặng và sự hấp phụ cạnh tranh các ion kim loại nặng trong môi trường nước lên các vật liệu tổng hợp được.

Khảo sát khả năng hấp phụ Pb<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> trong môi trường nước của vật liệu nano composite đối với các ion kim loại trong nước bằng mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir.

Chuyển lần lượt 0,05g vật liệu hấp phụ (GO, MnO<sub>2</sub>, GO/MnO<sub>2</sub>) vào 50ml dung dịch Cu<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup> và Ni<sup>2+</sup> ở các nồng độ khác nhau (C<sub>0</sub>, mg/l), pH=7 và tiến hành lắc ở các khoảng thời gian khác nhau (t) từ t = 0 phút tới t = 180 phút . Sau khi kết thúc thời gian phản ứng, tiến hành lọc bằng giấy lọc băng xanh, xác định nồng độ các ion Pb<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> và Ni<sup>2+</sup> còn lại trong dung dịch (C<sub>t</sub>, mg/l) bằng phương pháp cực phổ như đã trình bày ở trên. Từ đó xác định được hiệu suất hấp phụ (H, %), tải trọng hấp phụ (q<sub>t</sub>, mg/g).

Khảo sát sự hấp phụ cạnh tranh của các ion  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  lên vật liệu GO/MnO<sub>2</sub>: Tiến hành lấy 0,05g GO/MnO<sub>2</sub> khuấy đều trong 50ml dung dịch chứa đồng thời  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  và  $Ni^{2+}$ ở các nồng độ khác nhau trong 60 phút và duy trì ở pH = 7. Sau đó lọc lấy mẫu để xác định nồng độ  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  và  $Ni^{2+}$ còn lại trong dung dịch (C<sub>t</sub>) và tính tải trọng hấp phụ (q<sub>t</sub>, mg/g).

#### 3. KÊT QUẢ VÀ THẢO LUẬN 3.1. Khảo sát, đánh giá đặc tính cấu trúc của vật liệu

## 3.1.1 Kết quả đặc trưng bề mặt vật liệu bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM)

Kính hiển vi điện tử quét SEM được sử dụng để khảo sát hình thái học của các vật liệu trước và sau khi tổ hợp. Ảnh SEM của GO, MnO<sub>2</sub>, GO/MnO<sub>2</sub> được trình bày trong hình 1.



a. MnO<sub>2</sub>



b. Graphen Oxit (GO)



## c. GO/MnO<sub>2</sub> 3:2



d. GO/MnO<sub>2</sub> 1:1 Hình 1: Ảnh SEM của MnO<sub>2</sub> (a), GO (b) và GO/MnO<sub>2</sub> (c,d)

Các kết quả thu được từ ảnh SEM cho thấy sự khác biệt rõ rệt về hình thái học của các vật liêu MnO2 GO và GO/MnO<sub>2</sub>. Cu thể, MnO<sub>2</sub> là các nano kết tụ theo hình hoa (hình 1a). Vật liệu GO có bề mặt xốp, xuất hiện các lớp rõ ràng (hình1b). Đối với vật liêu tổ hợp GO/MnO<sub>2</sub> ta thấy các hat MnO<sub>2</sub> phân bố đồng đều trên bề mặt GO và có khả năng chèn vào giữa các lớp graphen, từ đó sẽ hình thành nhiều tâm hấp phu hơn so với vật liệu ban đầu (hình 1c và 1d). Với vật liêu GO/MnO<sub>2</sub> tỷ lê 1:1 (hình 1d) ta thấy các hat nano MnO<sub>2</sub> phân bố với số lượng nhiều dày đặc hơn so với GO/MnO<sub>2</sub> tỉ lê 3:2 (hình 1c). Vì thế vật liệu GO/MnO2 tỷ lệ 1:1 có khả năng hấp phu cao hơn do có chứa nhiều tâm hấp phu hơn. Trong các thí nghiêm sau, vật liệu tổ hợp GO/MnO<sub>2</sub> tỷ lệ 1:1 được sử dung.

#### 3.1.2. Khảo sát kích thước vật liệu

Kích thước hạt vật liệu được khảo sát bằng phương pháp tán xạ laser. Giản đồ phân bố kích thước hạt của graphit, GO,  $MnO_2$ ,  $GO/MnO_2$  được trình bày trong hình 2.





d. GO/MnO<sub>2</sub> Hình 2: Giản đồ phân bố kích thước hạt của MnO<sub>2</sub>(a), Graphit (b), GO(c), GO/MnO<sub>2</sub>(d).

Ta có thể nhận thấy mỗi loại vật liệu chế tạo được đều có duy nhất một dải phân bố kích thước hạt (mono-modal), với độ phân bố kích thước theo thể tích hạt là tương đối đối xứng. Cụ thể, các hạt MnO<sub>2</sub> và graphit có sự phân bố theo thể tích hạt là đối xứng nhất, trong đó có tới gần 90% các hạt graphit có kích cỡ lớn hơn 10  $\mu$ m (kích thước trung bình là 17,8  $\mu$ m) trong khi có đến gần 100% các hạt MnO<sub>2</sub> nằm trong khoảng 100 nm đến 1  $\mu$ m (kích thước trung bình là 500 nm). Điều đó cho thấy sự bóc tách thành công các lớp của graphit bởi quá trình tổng hợp GO theo phương pháp Tour. Về phần vật liệu GO, các hạt phân bố ít đối xứng hơn so với các vật liêu graphit và MnO<sub>2</sub> và được đặc trưng bởi các hat nằm trong dải từ 50 nm đến 4 µm, trong đó có đến khoảng 80% các hat nhỏ hơn 1 µm và kích thước trung bình của GO là 503 nm (hình 2c). Một điều thú vi ở đây là vật liêu tố hợp từ GO và MnO<sub>2</sub> lai có kích thước lớn hơn so với chính hai vật liệu ban đầu (hình 2d). Cu thể, vật liêu tổ hợp GO/MnO<sub>2</sub> có kích thước nằm trong dải 400 nm đến 8 µm, với giá tri trung bình là 2,3 µm và có sự phân bố theo kích thước hạt bất đối xứng. Nếu tính theo thể tích thì có đến khoảng 80% các hat GO/MnO<sub>2</sub> có kích thước hạt lớn hơn 1 µm. Việc tăng kích thước này có thể được giải thích bởi sự hình thành các tập hợp (agglomerates) các hat MnO<sub>2</sub> phân bố đồng đều và có khả năng chèn vào giữa các lớp graphen.

3.1.3. Phổ hồng ngoại IR



Sau khi tổng hợp vật liệu, phương pháp phổ hồng ngoại đã được áp dụng để kiểm tra kết quả chế tạo vật liệu tổ hợp GO/MnO<sub>2</sub>. Phổ IR của GO, GO/MnO<sub>2</sub> được trình bày ở hình 3.

#### (a) GO (b) GO/MnO<sub>2</sub> Hình 3: Phổ IR của GO (a), GO/MnO<sub>2</sub>

#### *(b)*

Từ phổ IR ta thấy rằng với GO có xuất hiện các pic ở 3568 cm<sup>-1</sup> đặc trưng cho dao động liên kết O-H (-COOH), pic ở 1629 cm<sup>-1</sup> đặc trưng cho liên kết C=O. Pic ở 1384, 1070, 1045 cm<sup>-1</sup> đặc trưng cho liên kết C-O, -C-C. Điều này chứng tỏ các nhóm chức C=O, C-O, -OH đã được hình thành trên bề mặt của vật liệu graphit và GO.



Đối với GO/MnO<sub>2</sub>, ngoài những pic tương tự của vật liệu GO, ta thấy xuất hiện thêm pic 511 cm<sup>-1</sup> với cường độ cao đặc trưng cho dao động của liên kết Mn-O. Bên cạnh đó cũng có thể nhận thấy sự dịch chuyển các pic đặc trưng cho dao động liên kết O-H và C=O, có thể được giải thích do có sự tạo liên kết giữa các hạt oxit với các nhóm (-COOH). Điều này cho thấy các hạt nano MnO<sub>2</sub> đã được gắn bề mặt của GO và tạo thành vật liệu GO/MnO<sub>2</sub>[3]. **3.1.4. Xác định thành phần loại có** trong vật liệu (phổ EDX)



Từ biểu đồ EDX của GO/MnO<sub>2</sub> ta có thể nhận thấy vật liệu chứa 3 nguyên tố C, O và Mn, trong đó pic của O có độ lớn cao nhất. Điều này cho thấy vật liệu nano composite GO/MnO<sub>2</sub> tổng

hợp được có độ tinh khiết cao. Nguyên tố O có mặt chủ yếu trong  $MnO_2$ , ngoài ra nó còn tồn tại trong các nhóm chức (C=O, COOH,...) trên bề mặt GO. Một cách ước lượng, nồng độ nguyên tố C trong mẫu chụp là nhỏ nhất, điều này gợi ý rằng mẫu đo chứa chủ yếu hạt nano  $MnO_2$ . Kết quả này có thể được giải thích là do một lượng lớn các hạt nano  $MnO_2$  xen vào giữa các hốc trống và/hoặc bao phủ lên bề mặt của vật liệu GO.

# 3.1.5. Xác định diện tích bề mặt riêng của vật liệu (BET)

Diện tích bề mặt riêng của vật liệu được xác định bằng sự hấp phụ khí  $N_2$ . Đường hấp phụ đẳng nhiệt của  $N_2$  được xác định ở vùng áp suất tương đối từ 0,04 tới 0,35 atm, nhiệt độ 77,35 K. Diện tích bề mặt được xác định từ đồ thị BET trong vùng áp suất tương đối từ 0 tới 0,27 atm.



Hình 5: Đồ thị đường hấp phụ đẳng nhiệt BET của N<sub>2</sub> trên vật liệu GO/MnO<sub>2</sub>

Theo phương pháp BET diện tích bề mặt riêng của vật liệu tổ hợp  $GO/MnO_2$  là khá lớn: 80,6 m²/g; trong khi giá trị này xác định theo đường hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir là 117,4 m²/g.

3.2. Khảo sát năng hấp phụ Cu<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup> và Ni<sup>2+</sup> của vật liệu trong môi trường nước

3.2.1. Khảo sát thời gian đạt cân bằng hấp phụ

Т	GO/MnO <sub>2</sub>		MnO <sub>2</sub>			GO			
(phút)	q <sub>t</sub> (mg/g)		q <sub>t</sub> (mg/g)			q <sub>t</sub> (mg/g)			
	Pb <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Pb <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Pb <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>
0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
10	54,4	49,2	44,7	38,9	17,0	29,3	43,3	27,7	29,4
20	57,8	53,6	49,2	46,6	22,4	34,6	48,9	34,7	31,6
60	59,9	57,9	57,7	51,6	30,8	39,7	53,0	40,9	35,5
90	59,9	57,9	57,9	52,1	30,7	40,7	53,7	41,0	37,4
180	60,0	58,0	58,3	53,0	31,0	42,6	53,8	41,0	39,4

Bảng 1. Khảo sát thời gian đạt cân bằng hấp phụ của vật liệu đối với Pb<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> và Cu<sup>2+</sup>

Từ các số liệu ở bảng 1, ta thấy rằng từ 0 đến 20 phút đầu tiên, dung lượng hấp phụ  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  đối với cả 3 vật liệu hấp phụ đều tăng rất nhanh, sau đó hiệu suất hấp phụ tăng chậm và đạt cân bằng sau 60 phút.

Ngoài ra có thể nhận thấy khả năng hấp phụ các ion kim loại nặng đối với vật liệu GO/MnO<sub>2</sub> là cao nhất. Như vậy kết quả ban đầu cho thấy hiệu quả của việc gắn MnO<sub>2</sub> lên GO đối với khả năng hấp phụ các ion kim loại nặng trong dung dịch nước.

# 3.2.2. Khảo sát dung lượng hấp phụ cực đại $Pb^{2+}$ , $Cu^{2+}$ và $Ni^{2+}$

Kết quả khảo sát dung lượng hấp phụ cực đại các ion kim loại thể hiện trong các hình sau:



Hình 6: Đồ thị xác định tải trọng hấp phụ cực đại theo mô hình Langmuir của GO,  $MnO_2$  và  $GO/MnO_2$  đối với:  $Pb^{2+}(a)$ ,  $Cu^{2+}(b)$  và  $Ni^{2+}(c)$ .

Từ hình 6 ta tính được tải trọng hấp phụ cực đại của vật liệu đối với các ion  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  và  $Ni^{2+}$ . Kết quả được trình bày ở bảng 2.

Bảng 2. Tải trọng hấp phụ cực đại của vật liêu đối với Pb<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> và Ni<sup>2+</sup>

q <sub>max</sub> (mg/g)	GO	MnO <sub>2</sub>	GO/MnO <sub>2</sub>
Pb <sup>2+</sup>	82,0	61,3	333,3
Ni <sup>2+</sup>	80,6	58,1	208,3
Cu <sup>2+</sup>	61,0	37,6	99,0

Khi tính theo số mol ion kim loại được hấp phụ, có thể nhận thấy rằng dung

lượng hấp phụ  $Pb^{2+}$  của vật liệu  $GO/MnO_2$  là thấp nhất, trong khi giá trị này đối với Ni<sup>2+</sup> là cao nhất. Điều này có thể được giả thích là do bán kính Vanderwalls của Pb là lớn nhất (202 pm), so với 163 pm đối với Ni và 140 pm đối với Cu. Bên cạnh đó, độ âm điện của Pb cũng lớn nhất (2,33), so với 1,91 (Ni) và 1,90 (Cu) có thể là nguyên nhân dẫn đến sự giảm ái lực của nó với bề mặt GO vốn có bản chất tích điện âm, từ đó giảm khả năng hấp phụ của Pb lên vật liệu.

## 3.2.3. So sánh khả năng cạnh tranh hấp phụ của chì, đồng và niken

Các kết quả thực nghiêm chỉ ra rằng trong dung dịch có chứa đồng thời một số ion kim loai thì khả năng hấp phu của vật liệu GO/MnO<sub>2</sub> đối với từng ion so với khi ion đó tồn tại một mình trong dung dịch là thấp hơn rất nhiều. Chẳng hạn với dung dịch chỉ chứa ion  $Pb^{2+}$  có nồng độ ban đầu  $C_o = 330 \text{ mg/l}$ và cùng khoảng thời gian hấp phu như nhau thì  $q_t = 1,35 \text{ mmol/g trong khi}$ trong dung dich có chứa hỗn hợp nhiều ion kim loại thì giá trị tương ứng của  $q_t$ = 0.92 mmol/g. Điều này có thể được giải thích do sự canh tranh hấp phụ của các ion trong dung dịch. Các ion kim loại bị hấp phụ một phần và ngăn cản sự hấp phụ của các ion kim loại khác.

Bảng 3. Sự hấp phụ cạnh tranh của  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  và  $Ni^{2+}$  lên vật liệu  $GO/MnO_2$ 

$OO/MINO_2$							
C₀ (mg/l)	I	$^{2}b^{2+}$	I	Ni <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>		
	Ct	$\mathbf{q}_{t}$	Ct	qt	Ct	q <sub>t</sub>	
	(mg/l)	(mmol/g)	(mg/l)	(mmol/g)	(mg/l)	(mmol/g)	
250	86,2	0,79	103,6	2,48	182	1,06	
333	142	0,92	194,4	2,35	253	1,25	
Khi tính theo số mol ion kim loại được							
hấp phụ, ta có thể nhận thấy rằng dung							
lượng hấp phụ Pb <sup>2+</sup> của vật liệu							
GO/MnO <sub>2</sub> là thấp nhất, trong khi giá trị							
này đối với Ni <sup>2+</sup> là cao nhất (bảng 3).							
Điều này có thể được giả thích là do							
bán kính Vanderwalls của Pb là lớn							
nhất (202 pm), so với 163 pm đối với							
Ni và 140 pm đối với Cu. Bên cạnh đó,							
độ âm điện của Pb cũng lớn nhất (2,33)							

so với 1,91 (Ni) và 1,90 (Cu) có thể là nguyên nhân dẫn đến sự giảm ái lực của nó với bề mặt GO vốn có bản chất tích điện âm, từ đó giảm khả năng hấp phụ của Pb lên vật liệu.

### 4. KẾT LUẬN

Vật liêu tố hợp trên cơ sở GO và MnO<sub>2</sub> đã được chế tạo bằng phương pháp Tour với diện tích bề mặt riêng lên tới 242 m<sup>2</sup>/g. Các phương pháp đặc trưng cấu trúc vật liệu hiện đại (SEM, EDX, tán xạ laser, IR,...) đã chứng minh sự thành công của quá trình tổng hợp. Khả năng hấp phụ ion Pb<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> và Cu<sup>2+</sup> trong dung dich của GO, MnO<sub>2</sub> và vật liêu tố hợp GO/MnO<sub>2</sub> đã được khảo sát. Kết quả cho thấy đối với cả 3 loại vật liệu hấp phụ, quá trình hấp phụ  $Pb^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  và  $Cu^{2+}$  đều đạt cân bằng sau khoảng thời gian 60 phút. Bên canh đó, tải trọng hấp phụ cực đại Pb<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> và Cu<sup>2+</sup> của các vật liêu tổ hợp cao hơn hẳn so với các vật liệu ban đầu và được sắp xếp như sau:  $q_{max}(GO/MnO_2) >$  $q_{max}(GO) > q_{max}(MnO_2)$ . Kết quả nhận được cho thấy vật liêu tố hợp có triển vong ứng dung để xử lý hiệu quả các kim loai năng trong các nguồn nước bi ô nhiễm.

## LỜI CẢM ƠN

Công trình này được hoàn thành với sự hỗ trợ kinh phí của Đề tài nghiên cứu khoa học cấp Đại học Quốc Gia Hà Nôi, mã số OG.16.21.

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Nguyễn Thị Ngọc Ân, Dương Thị Bích Huệ (2007). "Hiện trạng ô nhiễm kim loại nặng trong rau xanh ở ngoại ô thành phố Hồ Chí Minh". Tạp chí phát triển KH&CN, 10, 53 - 62.

2. Hà Quang Ánh (2016). "Nghiên cửu tổng hợp và đặc trưng vật liệu mới cấu trúc nano trên cơ sở graphen ứng dụng trong xử lý môi trường". Luận án tiến sỹ. Học viện Khoa Học và Công Nghệ - Viện Hàn Lâm và Công Nghệ Việt Nam. 3. Phan Ngọc Minh (2014). "Vật liệu cacbon cấu trúc nano và các ứng dụng tiềm năng". NXB Khoa học tự nhiên và công nghệ Hà Nội.

4. Nguyễn Thị Vương Hoàn, Nguyễn Ngọc Minh, Lê Thị Thanh Thúy (2015). "Khả năng hấp phụ chì trong dung dịch nước của vật liệu nano compozit  $Fe_3O_4/Graphene$  oxit tổng hợp theo phương pháp gián tiếp". Tạp chí xúc tác hấp phụ, 4, 91 - 96

5. Nguyễn Thị Thu Hiền, Lương Văn Thưởng, Hoàng Mai Chi và cộng sự (2015). "Nghiên cứu tổng hợp vật liệu nano graphene oxide từ nguồn nguyên liệu graphit Việt Nam làm chất phụ gia giảm thải nước cho dung dịch khoan ở nhiệt độ cao". Dầu khí, 8, 41 - 50.

6. G. Andre, K. S. Novoselov (2007). *"The rise of graphene". Nature Materials pp*,183 - 191.

7. Sekhar C. Ray (2015). *Applications of Graphene and Graphene-Oxide Based Nanomaterials. Micro and NanoTechnologies.* 

8. Zhengguo Song, E. Lian, Z. Yu, L. Zhu, B. Xing, W. Qiu (2014). "Synthesis and characterization of a novel  $MnO_x$ -loaded biochar and its adsorption properties for  $Cu^{2+}$  in aqueous solution". Chemical Engineering Journal, 36 - 42.

9. Sangit Varma, Sarode, WaKale, Bhanvase, Deosarkar (2013). "Removal of Nickel from Waste Water Using Graphene Nano composite". International Juornal of Chemical and Physical Sciences, 2319 - 6602.

10. Wenshu Tang, Qi li, Shian Gao, Jian Ku Shang (2011). "Arsenic (III, V) removal from aqueous solution by ultrafine  $Fe_2O_3$ nanoparticles αsynthesized from solvent thermal method". Journal Hazardous of Materials, 192, 131 - 138.