

NGHIÊN CỨU TỔNG HỢP VẬT LIỆU AEROGEL TRÊN NỀN GRAPHEN VÀ ỨNG DỤNG ĐỂ XỬ LÝ XANH METHYLEN TRONG MÔI TRƯỜNG NƯỚC

Đến tòa soạn 22-02-2021

Trần Đình Trinh, Dương Minh Sơn

Khoa hoá học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội

SUMMARY

SYNTHESIS OF GRAPHENE BASED AEROGELS AND THEIR APPLICATION IN THE REMOVAL OF METHYLENE BLUE FROM WATER

In this study, we successfully synthesized graphene aerogel (GA) by hydrothermal method followed by the freeze-drying technique. The structural analysis of the materials obtained by XRD, SEM/EDX, and FT-IR spectroscopy showed that the GA presented a 3D structure while its precursor was the 2D material. When graphene oxide (GO) was transformed to GA, the characteristic XRD peak at about 10° was completely removed and there were no other significant peaks, indicating that the crystalline structure of GO was converted to amorphous form of GA. The C/O ratio in GO (1.4/1.0) was significantly lower than in GA (3.2/1.0). The absorption of methylene blue (MB) in aqueous solutions by GA was influenced by different parameters such as pH, reaction time, adsorbent load, and initial concentration of MB. The optimum conditions for the adsorption of MB were 100 mL of 20 mg/L MB solution, pH11, 100 min adsorption time under atmospheric conditions. In our research, the Langmuir and Freundlich models received the coefficients of 0.987 and 0.970, respectively, suggesting that Langmuir isotherm model better described the experimental data compared to Freundlich one. According to Langmuir isotherm model, the maximum adsorption capacity (Q_{max}) of GA regarding MB in solutions was 32.9 mg/g.

Keywords: Graphene aerogel, methylene blue, adsorption, isotherm models, operating parameters.

1. MỞ ĐẦU

Sự phát triển mạnh mẽ của các ngành công nghiệp dệt, giấy, da, cao su, và ngành công nghiệp mỹ phẩm đã và đang tạo ra nhiều công ăn việc làm cho người lao động, góp phần vào sự tăng trưởng GDP của đất nước. Bên cạnh những đóng góp tích cực vô cùng to lớn đó, các ngành công nghiệp này cũng đã và đang gây ra những tác động tiêu cực đến môi trường nước và sức khỏe con người do sử dụng lượng lớn các hóa chất, đặc biệt là thuốc nhuộm. Xanh methylen là một thuốc nhuộm có ứng dụng rất lớn trong công nghiệp dệt; tuy nhiên nó lại có những tác động tiêu cực đối với sức khỏe con người, động vật và các hệ thủy sinh. Các hệ

thủy sinh sẽ khó hấp thụ được oxy và ánh sáng mặt trời khi tiếp xúc với xanh methylen, qua đó gây cản trở hô hấp và sự phát triển của các sinh vật trong nước [1,2]. Là thuốc nhuộm cation, xanh methylen mang điện tích âm trong dung dịch, bên cạnh đó trong phân tử của xanh methylen cũng chứa các liên kết đôi liên hợp. Đây là những tính chất quan trọng để các nhà nghiên cứu đề xuất được các phương pháp xử lý phù hợp.

Graphen được biết đến là vật liệu 2D được hình thành bởi các nguyên tử cacbon sp^2 được sắp xếp theo hình lục giác, và có các đặc tính quang học tuyệt vời, tính dẻo uốn cơ học và ổn định nhiệt, có độ bền hóa học rất tốt [3,4]. Các

dẫn xuất của graphen như graphen oxit (GO) và graphen oxit dạng khử (rGO) cũng có những tính chất đặc biệt như tính ưa nước và có các nhóm chức chứa oxy như HO^- , $-\text{C}=\text{O}$, $-\text{COOH}$... [5,6] có thể tham gia các phản ứng hóa học, hỗ trợ các quá trình xử lý chất ô nhiễm hữu cơ trong môi trường nước. Graphen aerogel là một trong các dẫn xuất của graphen có các tính chất thú vị do khả năng nén của các aerogel, có cấu trúc không gian, diện tích bề mặt lớn và mang các tính chất của tấm graphen, RGO hay GO tùy vào con đường và cách thức tổng hợp ra graphen aerogel [7].

Trong nghiên cứu này chúng tôi tổng hợp, đặc trưng cấu trúc vật liệu các aerogel và nghiên cứu các điều kiện phản ứng đến quá trình xử lý xanh metylen trong dung dịch nước.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Hóa chất

Graphit bột, tinh khiết > 99%, cỡ hạt < 45 μm , Merck; Axit sunfuric (H_2SO_4) 98%, Sigma-Aldrich; Natri nitrat (NaNO_3) 99%, Quangdong; Kali pemanganat (KMnO_4) 99%, Merck; Hydro peoxit (H_2O_2) 30%, Sigma-Aldrich; Etylen diamin-EDA ($\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2$), Sigma Aldrich; Natri hydroxit (NaOH) 99%, Quangdong; Axit clohydric (HCl) 36%, Quangdong. Nước cất đề ion.

2.2. Tổng hợp vật liệu

Graphen oxit được điều chế theo phương pháp Hummer cải tiến [8]. Một cách tóm tắt, bột graphit được oxi hóa bởi hỗn hợp NaNO_3 và KMnO_4 trong môi trường axit H_2SO_4 đặc để tạo các nhóm chức chưa oxi như $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, epoxy... Quá trình rung siêu âm sau khi oxi hóa bột graphit sẽ cho phép tạo được các tấm GO.

Quá trình tổng hợp graphen aerogel (GA) được thực hiện như sau: Lấy 5 mL dung dịch GO (5 mg/mL) đã được phân tán đều và 20 μL EDA đem trộn lẫn, thêm vào lọ thủy tinh. Tiếp theo, cho hỗn hợp phản ứng trong 24 h ở 85°C để tạo thành graphen hydrogel (GH). GH được rửa với nước cất đề ion để loại bỏ EDA dư và các tạp chất khác. Sau đó, GH được sấy đông khô trong 24 giờ trên máy Zirbus, Đức để loại bỏ hoàn toàn dung môi bên trong mẫu để thu được sản phẩm GA.

2.3. Phân tích cấu trúc và thành phần hóa

học của các mẫu vật liệu

Các phương pháp phân tích hóa lý hiện đại được sử dụng để nghiên cứu đặc trưng bề mặt vật liệu như: Phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD- D8 Advance, hãng Bruker); thiết bị kính hiển vi điện tử quét SEM (TM4000, Hitachi) tích hợp tán xạ năng lượng tia X – EDX (Foxford, Anh); phổ hồng ngoại FT-IR (4600, Jasco, Nhật Bản) và phương pháp Brunauer–Emmett–Teller (BET) trên máy Nova touch 4LX, Mỹ.

Xác định điểm đẳng điện của vật liệu: Chuẩn bị 25 mL dung dịch NaNO_3 0,1 M, điều chỉnh pH của dung dịch NaNO_3 từ pH = 2 đến pH = 12 bằng các dung dịch HNO_3 0,1 M và NaOH 0,1 M. Thêm 0,025 g vật liệu GA vào 25 mL dung dịch NaNO_3 ở các pH khác nhau, lắc với tốc độ 150 vòng/phút trong 3 giờ và lọc lấy dung dịch để đo lại giá trị pH (pH_f). Chênh lệch giữa pH ban đầu (pH_i) và pH cân bằng (pH_f) là $\Delta\text{pH} = \text{pH}_i - \text{pH}_f$. Vẽ đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc của ΔpH vào pH, giao điểm giữa ΔpH và trục pH chính là điểm đẳng điện (pH_{pzc}) của vật liệu.

Nồng độ dung dịch xanh metylen được xác định trên máy quang phổ tử ngoại khả kiến UV-Vis UH5300, Hitachi, Nhật Bản tại bước sóng 665 nm.

2.3. Nghiên cứu hấp phụ xanh metylen bằng vật liệu GA đã tổng hợp được

2.3.1. Ảnh hưởng của thời gian đến hiệu suất hấp xử lý

Chuẩn bị 7 bình tam giác có thể tích 250 mL, thêm vào mỗi bình 0,01 g vật liệu GA và 100 mL dung dịch xanh metylen có nồng độ 20 mg/L. pH khảo sát là pH của dung dịch xanh metylen ban đầu. Hỗn hợp trong các bình được lắc đồng thời trên máy lắc với tốc độ 150 vòng/phút ở nhiệt độ phòng. Dung dịch ở các bình tương ứng được lấy ra tại các khoảng thời gian 20, 40, 60, 80, 100, 120 phút, và được lọc qua đầu lọc. Phần dung dịch sau lọc được chuyển đến đo. Sau đó xác định nồng độ còn lại của dung dịch xanh metylen trên máy quang phổ tử ngoại khả kiến UV-Vis.

2.3.2. Ảnh hưởng của pH đến hiệu suất xử lý

Chuẩn bị 6 bình tam giác có thể tích 250 mL, thêm vào mỗi bình 0,01 g vật liệu GA và 100 mL dung dịch xanh metylen nồng độ 20 mg/L.

pH của các dung dịch này được chỉnh lần lượt về 4, 6, 7, 8, 10, 11 bằng các dung dịch HCl 0,1 M và NaOH 0,1 M. Tiếp theo, hỗn hợp trong các bình tam giác được đặt trên cùng một máy lắc và lắc với tốc độ 150 vòng/phút ở nhiệt độ phòng. Sau thời gian đạt cân bằng hấp phụ xác định được như trình bày trong mục 2.3.1, hỗn hợp trong các bình được lọc qua đầu lọc với kích thước lỗ là 0,45 μm và nồng độ xanh metylen còn lại trong dung dịch được xác định bằng máy quang phổ tử ngoại khả kiến UV-Vis.

2.3.3. Ảnh hưởng của khối lượng chất hấp phụ đến hiệu suất xử lý

Lấy 6 bình tam giác có thể tích 250 mL, thêm vào mỗi bình 100 mL dung dịch xanh metylen nồng độ 20 mg/L, rồi thêm vào các bình lần lượt những lượng 0,01; 0,02; 0,03; và 0,04 g GA. pH của các dung dịch trong các bình được chỉnh về pH tối ưu đã xác định được trong mục 2.3.2. Tiếp theo, các dung dịch này được lắc đồng thời trên một máy lắc với tốc độ 150 vòng/phút ở nhiệt độ phòng. Sau thời gian đạt cân bằng hấp phụ xác định được như trong mục 2.3.1, hỗn hợp trong các bình được lọc qua đầu lọc với kích thước lỗ là 0,45 μm và nồng độ xanh metylen còn lại trong dung dịch được xác định bằng máy quang phổ tử ngoại khả kiến UV-Vis.

2.3.4. Ảnh hưởng của nồng độ xanh metylen ban đầu đến hiệu suất xử lý

Chuẩn bị 8 bình tam giác có thể tích 250 mL, mỗi bình chứa 100 mL dung dịch xanh metylen với các nồng độ lần lượt là 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80 và 100 mg/L. Chỉnh pH của dung dịch trong các bình về pH tối ưu đã được xác định trong mục 2.3.2, tiếp theo cùng một lượng x (g) GA được thêm lần lượt vào các bình tam giác. X (g) là khối lượng tối ưu của vật liệu GA được xác định trong mục 3.2.2. Tiếp theo, các dung dịch này được lắc đồng thời trên một máy lắc với tốc độ 150 vòng/phút ở nhiệt độ phòng. Sau thời gian đạt cân bằng hấp phụ xác định được như trình bày trong mục 2.3.1, hỗn hợp trong các bình được lọc qua đầu lọc với kích thước lỗ là 0,45 μm và nồng độ xanh metylen còn lại trong dung dịch được xác định bằng máy quang phổ tử ngoại khả kiến UV-Vis.

Hiệu suất hấp phụ xanh metylen bằng vật liệu GA được xác định theo công thức:

$$H\% = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \cdot 100\% \quad (1)$$

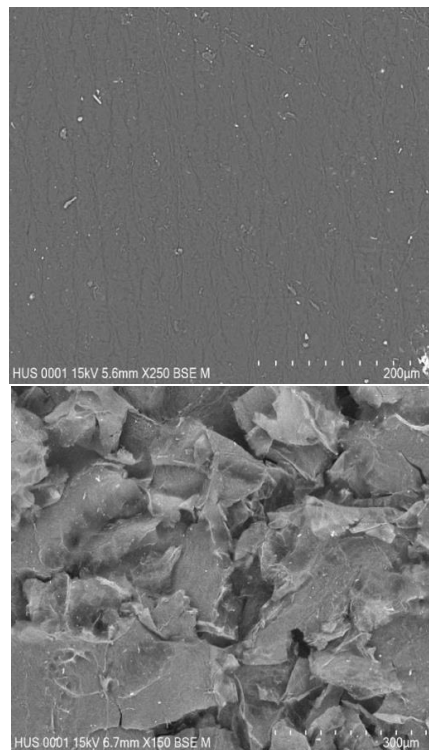
trong đó, C_0 là nồng độ đầu của dung dịch sau metylen, và C_t là nồng độ còn lại của dung dịch xanh metylen sau thời gian hấp phụ t.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Kết quả khảo sát cấu trúc vật liệu

Hình thái bề mặt của vật liệu

Kết quả chụp SEM (Hình 1) cho thấy, GO có dạng tấm 2D mỏng, phẳng được xếp chồng lên nhau, với độ xốp thấp. Trong khi đó, bề mặt của GA có cấu trúc không gian, xốp, với các khoảng trống lớn. Quá trình thay đổi bề mặt này được giải thích bởi sự hình thành hydrogel sau đó bị đông khô, quá trình này hình thành các tinh thể băng nhỏ của dung môi trong cấu trúc của hydrogel. Tiếp theo, các dung môi được loại bỏ khỏi cấu trúc của GA, điều này đã làm cho GA có tính chất xốp hơn rất nhiều so với các tấm GO ban đầu.



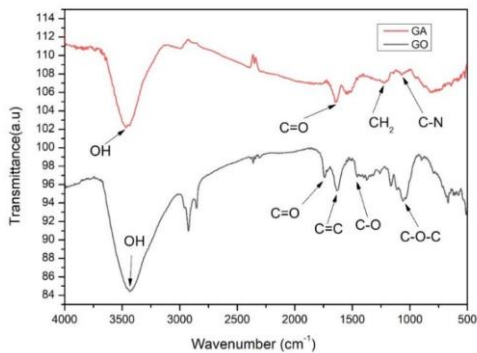
Hình 1. Ảnh chụp bề mặt vật liệu trước (trái) và sau khi tổng hợp aerogel (phải)

Kết quả phổ IR

Trên phổ hồng ngoại (Hình 2) của mẫu GO xuất hiện các dải hấp thụ đặc trưng của các nhóm chức chứa oxy tại 3430 cm^{-1} ứng với dao

động hóa trị của liên kết O–H (trong –COOH) hoặc của các phân tử nước hấp phụ vật lý [5]. Các dao động đặc trưng tại 1734, 1650, 1229, và 1055 cm^{-1} lần lượt đặc trưng cho các liên kết C=O, C=C, C–O, và C–O–C trên vật liệu GO [5,6].

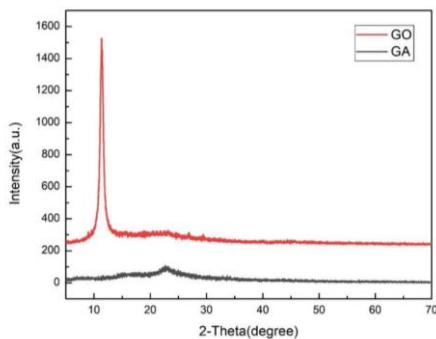
Đối với GA, các đỉnh đặc trưng của nhóm chức hydroxyl tại 3200–3600 cm^{-1} giảm đáng kể. Các đỉnh đặc trưng của C–O ở 1229 cm^{-1} và C–O–C ở 1055 cm^{-1} đã biến mất. Điều này cho thấy quá trình khử GO đã loại bỏ được các nhóm chức chứa hydroxyl để thành graphene oxit dạng khử. Bên cạnh đó, một số đỉnh mới xuất hiện ở 1685, 1357, 1175 cm^{-1} tương ứng với liên kết C = O, CH₂ và C–N trong nhóm chức amin [7].



Hình 2. Phổ IR của vật liệu GO và GA

Phổ XRD

Giản đồ XRD ở hình 3 cho thấy GO được tạo thành có độ kết tinh cao với pic đặc trưng có cường độ lớn và sắc nét tại góc nhiễu xạ $2\theta = 10,8^\circ$ đặc trưng cho vật liệu GO [8]. Khi chuyển thành GA, pic đặc trưng của GO đã biến mất, thay vào đó là một đỉnh rộng, cường độ rất thấp, với góc nhiễu xạ khoảng $23,0^\circ$ và đường cơ sở không bị nhiễu. Điều này gợi ý rằng vật liệu GA có cấu trúc vô định hình và có độ tinh khiết cao [9].

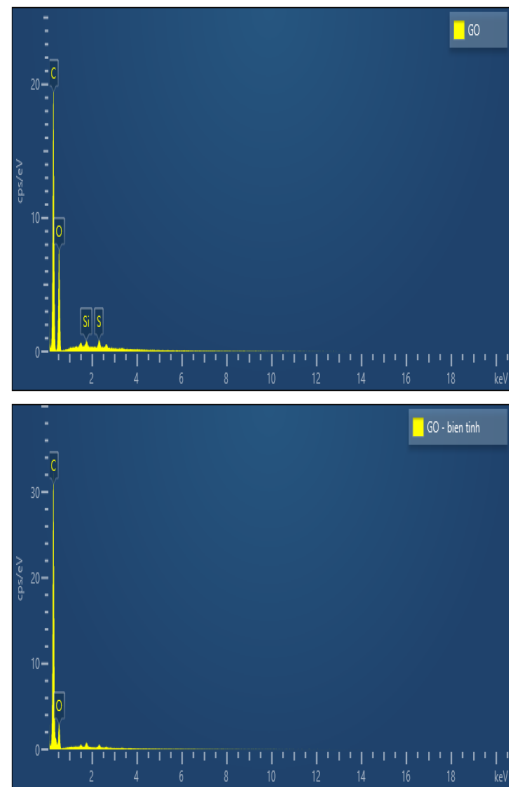


Hình 3. Phổ XRD của mẫu GO và GA

Phổ EDX

Kết quả phân tích nguyên tố cho thấy vật liệu GO và GA chứa chủ yếu 2 nguyên tố C, và O. Về thành phần hóa học, phổ EDX (Hình 4) cho thấy tỷ lệ thành phần khối lượng các nguyên tố C/O của GO và GA lần lượt là 1,4/1,0 và 3,2/1,0. Điều này một lần nữa khẳng định việc khử các nhóm chức chứa oxy trên bề mặt của tấm GO đã thành công và tạo được GA chủ yếu là các tấm graphene có thành phần oxy rất thấp.

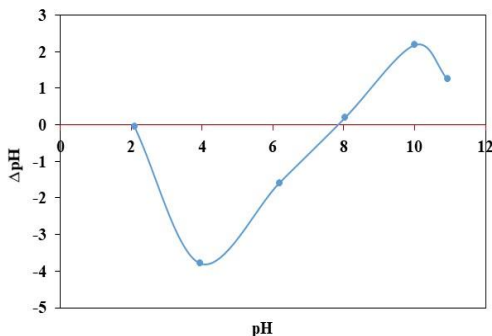
Một cách cụ thể, các nguyên tố C, O lần lượt chiếm 57,7% và 42,1% khối lượng GO trong khi các giá trị này trong vật liệu GA là 76,4% và 23,6%.



Hình 4. Phổ EDX của GO và GA3.2. Kết quả xác định điểm đẳng điện của vật liệu GA

Điểm đẳng điện (pH_{pzc}) của bề mặt một chất là giá trị pH tại đó bề mặt vật liệu trung hòa về điện. Điện tích bề mặt của GA phụ thuộc vào pH của dung dịch, khi pH của dung dịch nhỏ hơn giá trị pH_{pzc} , bề mặt chất hấp phụ mang điện tích dương; vì vậy, kết quả sẽ hấp phụ anion trong dung dịch sẽ tốt hơn. Ngược lại, khi pH lớn hơn giá trị pH_{pzc} , bề mặt chất hấp phụ mang điện tích âm, sẽ hấp phụ tốt hơn các cation trong dung dịch.

Kết quả thu được ở hình 5 chỉ ra rằng, pH_{pzc} của vật liệu GA là tại pH 7,8. Như vậy, bề mặt vật liệu sẽ tích điện dương trong các dung dịch có pH nhỏ hơn 7,8 và tích điện âm trong các dung dịch có pH lớn hơn 7,8.



Hình 5. Đồ thị xác định điểm đẳng điện của vật liệu GA

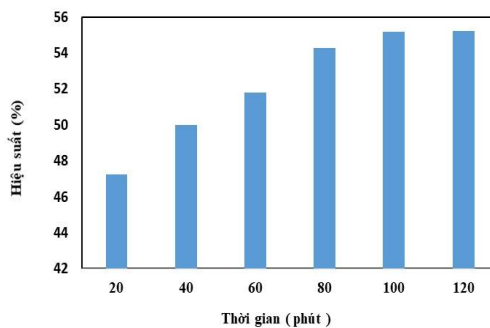
Việc xác định điểm đẳng điện của vật liệu GA đã tổng hợp cho phép giải thích ảnh hưởng của pH đến hiệu quả xử lý xanh methylen trong phần tiếp theo của bài báo.

3.3. Kết quả khảo sát các yếu tố ảnh hưởng tới khả năng hấp phụ xanh methylen bởi GA

3.3.1. Ảnh hưởng của thời gian phản ứng

Để khảo sát sự phụ thuộc của hiệu suất hấp phụ xanh methylen vào thời gian hấp phụ, chúng tôi tiến hành thí nghiệm hấp phụ xanh methylen trong các bình tam giác với các điều kiện cố định về pH (pH ban đầu của dung dịch xanh methylen = 6,3), nồng độ xanh methylen (20 mg/L), thể tích (150 mL), khối lượng vật liệu hấp phụ GA (0,01 g) và nhiệt độ (nhiệt độ phòng). Sau các khoảng thời gian 20 phút, lấy lần lượt từng bình phản ứng ra lọc và đo nồng độ xanh methylen còn lại trong dung dịch.

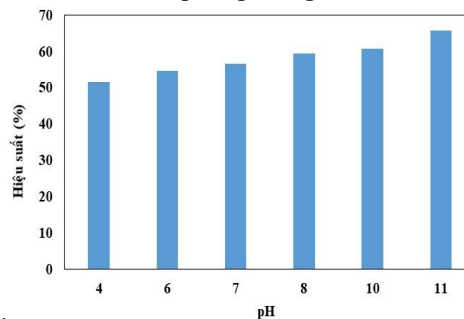
Các kết quả nghiên cứu ở hình 6 cho thấy: Khi tăng thời gian lắc từ 20 lên 80 phút, hiệu suất hấp phụ xanh methylen tăng đáng kể, từ khoảng 47% lên đến hơn 54%. Khi tăng thời gian hấp phụ lên 100 phút thì hiệu suất hấp phụ xanh methylen chỉ tăng lên hơn 1%. Hiệu suất hấp phụ không tăng khi tăng thời gian lên 120 phút. Như vậy, có thể kết luận thời gian đạt cân bằng hấp phụ xanh methylen là 100 phút. Đây là thời gian sẽ được chọn để làm các thí nghiệm hấp phụ tiếp theo.



Hình 6. Ảnh hưởng của thời gian đến hiệu suất hấp phụ

3.3.2. Ảnh hưởng của pH

Để nghiên cứu ảnh hưởng của pH chúng tôi tiến hành hấp phụ xanh methylen ở các pH4, pH6, pH7, pH8, pH10, và pH11. Các điều kiện khác được giữ nguyên bao gồm 20 mg/L xanh methylen, 10 mg GA, thời gian hấp phụ là 100 phút tại điều kiện phòng thí nghiệm.



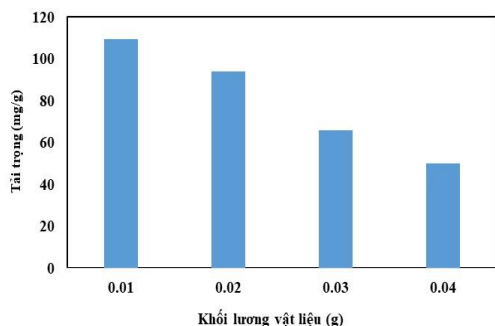
Hình 7. Đồ thị ảnh hưởng của pH đến hiệu suất hấp phụ

Các kết quả nghiên cứu (Hình 7) chỉ ra rằng, trong vùng pH khảo sát, hiệu suất hấp phụ xanh methylen giảm khi pH giảm và ngược lại. Điều này được giải thích chủ yếu bởi điểm đẳng điện của vật liệu GA đã xác định ở mục 3.2. Trong các dung dịch có pH >7,8, bề mặt GA tích điện âm nên sẽ xuất hiện lực hút tĩnh điện giữa bề mặt GA và các phân tử xanh methylen (điện tích dương trong dung dịch), làm tăng hiệu suất hấp phụ xanh methylen lên bề mặt GA. Ngược lại, trong các dung dịch có pH <7,8 thì bề mặt GA tích điện dương sẽ tồn tại lực đẩy tĩnh điện giữa các phân tử xanh methylen (tích điện dương) và bề mặt GA, từ đó làm giảm tương khả năng hấp phụ của GA. Do vậy, theo lý thuyết pH11 là tối ưu. Tuy vậy, trong nghiên cứu này chúng tôi lựa chọn pH7 để thực hiện các khảo sát hấp phụ do chênh

lệch hiệu suất không đáng kể giữa thí nghiệm tại pH7 và pH11. Bên cạnh đó, ở pH cao sẽ cần thêm hóa chất bổ sung, gây tốn kém và ô nhiễm môi trường.

3.3.3. Ảnh hưởng của lượng chất hấp phụ

Thực hiện thí nghiệm tại nhiệt độ phòng, với các điều kiện pH7, nồng độ xanh metylen ban đầu = 20 mg/L, thời gian 100 phút, có sự thay đổi khối lượng GA (0,01; 0,02; 0,03 và 0,04 g).



Hình 8. Đồ thị ảnh hưởng của khối lượng vật liệu đến hiệu suất hấp phụ

Dựa vào đồ thị hình 8 ta nhận thấy tải trọng hấp phụ của GA giảm dần khi tăng khối lượng vật liệu trong quá trình hấp phụ. Điều này có thể giải thích do khi khối lượng vật liệu ít, lượng xanh metylen trong dung dịch được hấp phụ nhiều/tối đa lên các tâm hoạt động trên bề mặt GA, qua đó làm tăng tải trọng hấp phụ của vật liệu. Nhưng khi tăng khối lượng GA (0,02; 0,03, 0,04 g) trong quá trình hấp phụ cùng một nồng độ xanh metylen thì có sự tương tác giữa các bề mặt GA, làm giảm diện tích bề mặt thực dụng của GA, qua đó làm giảm tải trọng hấp phụ của GA. Vì vậy, chúng tôi lựa chọn khối lượng GA tối ưu là 10 mg để xử lý 100 mL dung dịch xanh metylen 20 mg/L.

3.3.4. Ảnh hưởng của nồng độ xanh metylen ban đầu

Tiến hành khảo sát với sự thay đổi nồng độ đầu của xanh metylen từ 20-90 mg/L. Thí nghiệm được thực hiện ở các điều kiện pH7, khối lượng GA = 10 mg, thời gian hấp phụ là 100 phút, tại nhiệt độ phòng. Từ kết quả thực nghiệm cho thấy, nồng độ xanh metylen ban đầu càng cao thì hiệu suất hấp phụ càng giảm. Các kết quả thực nghiệm thu được tiếp tục được mô tả bằng các đường đẳng nhiệt hấp phụ theo Langmuir và Freundlich.

Phương trình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir được mô tả bằng công thức [10]:

$$q_e = q_{\max} \cdot b \cdot C_e / (1 + b \cdot C_e) \quad (2)$$

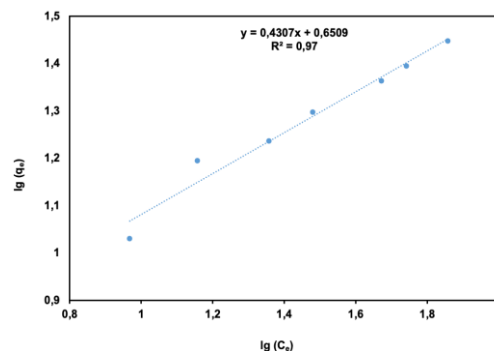
Trong đó: q_e (mg/g) là dung lượng hấp phụ tại điều kiện cân; $q_{\max}$ (mg/g) là dung lượng hấp phụ cực đại tại nồng độ đang nghiên cứu; b (L/mg) hằng số hấp phụ Langmuir; C_e : nồng độ cân bằng (mg/L). Phương trình (2) có thể được chuyển thành dạng đường thẳng để xác định giá trị $q_{\max}$ và đánh giá sự phù hợp của mô hình Langmuir đối với các số liệu thực nghiệm đã thu được như sau:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{b \cdot q_{\max}} + \frac{C_e}{q_{\max}} \quad (3)$$

Mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Freundlich [10] có dạng $q_e = K_F \cdot C_e^{(1/n_F)}$ cũng có thể được đưa về dạng đường thẳng để xác định các thông số của mô hình như sau:

$$\lg q_e = \lg K_F + \frac{1}{n_F} \cdot \lg C_e \quad (4)$$

Trong đó: K_F (mg/g) là dung lượng hấp phụ Freundlich và n_F là hằng số hấp phụ Freundlich. Các kết quả mô tả quá trình hấp phụ xanh metylen bởi GA được thể hiện trên hình 9.



Hình 9. Đường đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir (trái) và Freundlich (phải)

Kết quả mô tả quá trình hấp phụ xanh metylen bằng GA bằng mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir và Freundlich được thể hiện ở hình 9. Có thể nhận thấy cả hai mô hình Langmuir và Freundlich đều mô tả rất tốt quá trình hấp phụ xanh metylen, với hệ số hồi quy lần lượt là $R^2 = 0,987$ và $0,970$ đối với mô hình Langmuir và Freundlich. Kết quả này cũng phù hợp với các nghiên cứu trước đây về hấp phụ các chất ô nhiễm hữu cơ trong nước tuân theo mô hình Langmuir và Freundlich [10].

Từ phương trình Langmuir có thể tính được dung lượng hấp phụ cực đại của GA là $Q_{\max} = 32,9$ mg/g. Giá trị này cao hơn so với một số vật liệu hấp phụ khác, ví dụ vật liệu composite từ tính trên nền than sinh học có dung lượng hấp phụ cực đại đạt 22,4 mg/g [11].

4. KẾT LUẬN

Đã chế tạo thành công vật liệu GA, với các minh chứng được làm rõ từ các kết quả khảo sát đặc trưng của vật liệu bằng các phương pháp phân tích FT-IR, XRD, EDX, SEM. Quá trình chế tạo GA đã khử được các nhóm chức của GO 2D, tạo vật liệu GA có cấu trúc không gian. Tỷ lệ C/O trong GO đã tăng từ 1,4 lên 3,2 khi chế tạo thành công GA.

Kết quả khảo sát các yếu tố ảnh hưởng tới quá trình hấp phụ xanh metylen bằng GA cho thấy điều kiện tối ưu để hấp phụ xanh metylen là ở pH = 11, trong thời gian thời gian hấp phụ là 100 phút, khối lượng vật liệu hấp phụ GA là 0,1 g, với 100 mL dung dịch chứa 20 mg/L xanh metylen. Quá trình hấp phụ xanh metylen bằng GA được mô tả tốt bởi cả hai mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir và Freundlich. Dung lượng hấp phụ cực đại tính theo mô hình đẳng nhiệt Langmuir là 32,9 mg/g. Giá trị này cao hơn nhiều so với các loại vật liệu khác khi ứng dụng để xử lý xanh metylen.

Để đánh giá khả năng tái sử dụng GA, góp phần giảm giá thành xử lý và ứng dụng trong thực tế, các nghiên cứu nghiên về việc giải hấp tái sinh GA sẽ được nhóm nghiên cứu thực hiện trong thời gian tới.

LỜI CẢM ƠN

Công trình này được tài trợ bởi Bộ Khoa học và Công nghệ trong khuôn khổ của đề tài Nghị định thư mã số NĐT.75.CHN/19. Các tác giả trân trọng cảm ơn sự hỗ trợ trang thiết bị thuộc trường trình ROHAN Catalysis và OEPAC tại PTN Trọng điểm Vật liệu tiên tiến ứng dụng trong Phát triển xanh, ĐHQGHN.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. A.F. Baybars, Ö. Cengiz, K. Mustafa, Cationic Dye (Methylene Blue) Removal from Aqueous Solution by Montmorillonite, *Bulletin of the Korean Chemical Society* 33, 2012, 3184–3190. doi:10.5012/bkcs.2012.33.10.3184.
2. Md. Juned, K. Ahmed, M. Ahmaruzzaman, A facile synthesis of Fe₃O₄ – charcoal composite for the sorption of a hazardous dye from aquatic environment, *Journal of*

- Environmental Management* 163, 2015, 163–173. doi: 0.1016/j.jenvman.2015.08.011.
3. Y. H. Su, Y.K. Wu, S.-L. Tu, S.-J. Chang, Electrostatic studies of π - π interaction for benzene stacking on a graphene layer, *Appl. Phys. Lett.* 99, 2011, 163102. doi:10.1063/1.3653284
4. B. Shen, W. Zhai, C. Chen, D. Lu, J. Wang, W. Zheng, Melt blending in situ enhances the interaction between polystyrene and graphenethrough π - π stacking. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 3, 2011, 3103–3109. doi:10.1021/am200612z
5. H. Sun, S. Liu, G. Zhou, H.M. Ang, M.O. Tadé and S. Wang, Reduced Graphene Oxide for Catalytic Oxidation of Aqueous Organic Pollutants, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 4 (2012) 5466–71. doi:10.1021/am301372d.
6. D. R. Dreyer, S. Park, C. W. Bielawski, R. S. Ruoff. The chemistry of graphene oxide, *Chem. Soc. Rev.* 39, 2010, 228–240.
7. Truong Thi Phuong, Nguyet Xuan Trinh, Nguyen Huynh Bach, Son Long, Dong Thanh Quang, and Nguyen Huu Hieu. Synthesis of 7rapheme aerogel for adsorption of bisphenol A. *AIP Conference Proceedings* 1954, 030003 (2018). doi:10.1063/1.5033383.
8. Viet Cuong Dang, Dinh Trinh Tran, Anh Tuan Phan, Ngoc Khanh Pham, Van Noi Nguyen. Synergistic effect for the degradation of tetracycline by rGO-Co₃O₄ assisted persulfate activation. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 153, 2021, 110005. doi:10.1016/j.jpcs.2021.110005
9. H. Hu, Z. Zhao, W. Wan, Y. Gogotsi, J. Qiu. Ultralight and Highly Compressible Graphene Aerogels. *Adv Mater.* 25(15), 2013, 2219–2223. doi: 10.1002/adma.201204530.
10. L. Ai, C. Zhang, F. Liao, Y. Wang, M. Li, L. Meng, J. Jiang, Removal of methylene blue from aqueous solution with magnetite loaded multi-wall carbon nano tube: kinetics, isotherm and mechanism analysis, *Journal of Hazardous Materials* 198, 2011, 282–290. doi:10.1016/j.jhazmat.2011.10.041.
11. Trần Đình Trinh, Nguyễn Thị Hoài Phương. Nghiên cứu tổng hợp vật liệu biochar từ tính và ứng dụng để xử lý xanh metylen trong nước. *VNU Journal of Science: Natural Sciences and Technology* 36, 2020, 8–17.