

SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF THE RHODAMINE B DYE ADSORPTION PERFORMANCE OF GO-CNT-Fe₃O₄ COMPOSITE MATERIAL FOR POLLUTED WATER TREATMENT

Pham The Tan¹, Truong Quang Giang², Le Phuong Thao³, Nguyen Van Hao^{2*}

¹Hung Yen University of Technology and Education, ²TNU - University of Sciences

³Vietnam National University of Agriculture

ARTICLE INFO		ABSTRACT
Received:	02/8/2025	This study focuses on the synthesis and characterization of a novel GO-CNT-Fe ₃ O ₄ composite material for the efficient removal of Rhodamine B (RhB) dye from aqueous solutions. The composite was synthesized via a co-precipitation method. Physicochemical properties of the material were investigated using UV-Vis, FTIR, Raman, XRD, and SEM analyses, revealing a porous structure with spherical Fe ₃ O ₄ nanoparticles (~12 nm) well anchored onto GO and CNT. The adsorption performance of the GO-CNT-Fe ₃ O ₄ composite was evaluated, achieving an impressive RhB removal efficiency of 97.5% within 60 minutes at 25 °C, with an equilibrium adsorption capacity of 20.2 mg/g reached in approximately 40 minutes. Kinetic studies indicated that the adsorption process follows a pseudo-first-order model. The superior adsorption performance is attributed to the synergistic effect arising from the large surface area and porous structure, which facilitates effective dye removal. After 5 reuse cycles, efficiency remained at 89.7%. GO-CNT-Fe ₃ O ₄ is an eco-friendly adsorbent with high potential for wastewater treatment.
Revised:	15/12/2025	
Published:	15/12/2025	
KEYWORDS		
GO-CNT-Fe ₃ O ₄		
Rhodamine B		
Adsorption		
Wastewater treatment		
Nanocomposite materials		

TỔNG HỢP VÀ ĐÁNH GIÁ HIỆU SUẤT HẤP PHỤ THUỐC NHUỘM RHODAMINE B CỦA VẬT LIỆU TỔ HỢP GO-CNT-Fe₃O₄ TRONG XỬ LÝ NƯỚC Ô NHIỄM

Phạm Thế Tân¹, Trương Quang Giang², Lê Phương Thảo³, Nguyễn Văn Hào^{2*}

¹Trường Đại học Sư phạm Kỹ thuật Hưng Yên, ²Trường Đại học Khoa học - ĐH Thái Nguyên

³Học viện Nông nghiệp Việt Nam

THÔNG TIN BÀI BÁO		TÓM TẮT
Ngày nhận bài:	02/8/2025	Nghiên cứu này tập trung vào việc tổng hợp và đặc tính hóa vật liệu tổ hợp mới GO-CNT-Fe ₃ O ₄ để loại bỏ hiệu quả thuốc nhuộm Rhodamine B (RhB) khỏi dung dịch nước. Vật liệu tổ hợp được tổng hợp bằng phương pháp đồng kết tủa. Các đặc tính lý hóa của vật liệu được nghiên cứu thông qua các phân tích UV-Vis, FTIR, Raman, XRD, SEM và BET cho thấy cấu trúc xốp và các hạt nano Fe ₃ O ₄ có dạng hình cầu (~12 nm) được gắn kết tốt với GO và CNT. Hiệu suất hấp phụ của vật liệu tổ hợp GO-CNT-Fe ₃ O ₄ được đánh giá, đạt hiệu quả loại bỏ RhB ấn tượng là 97,5% trong vòng 60 phút ở 25 °C, với dung lượng hấp phụ cân bằng đạt 20,2 mg/g trong khoảng 40 phút. Các nghiên cứu động học cho thấy quá trình hấp phụ tuân theo mô hình động học Pseudo bậc 1. Hiệu suất hấp phụ vượt trội được lý giải bởi hiệu ứng hiệp đồng từ diện tích bề mặt lớn, cấu trúc xốp hỗ trợ loại bỏ thuốc nhuộm hiệu quả. Sau 5 chu kỳ, hiệu suất đạt 89,7%. GO-CNT-Fe ₃ O ₄ là chất hấp phụ thân thiện môi trường, tiềm năng cho xử lý nước thải.
Ngày hoàn thiện:	15/12/2025	
Ngày đăng:	15/12/2025	
TỪ KHÓA		
GO-CNT-Fe ₃ O ₄		
Rhodamine B		
Hấp phụ		
Xử lý nước thải		
Vật liệu nano tổ hợp		

DOI: <https://doi.org/10.34238/tnu-jst.13349>

* Corresponding author. Email: haonv08@gmail.com

1. Mở đầu

Ô nhiễm nguồn nước do các thuốc nhuộm hữu cơ, như Rhodamine B (RhB), gây ra những thách thức đáng kể đối với môi trường và sức khỏe con người do tính độc hại, khả năng gây ung thư và sự tồn tại lâu dài trong các hệ thống thủy sinh [1], [2]. RhB, một thuốc nhuộm huỳnh quang dựa trên xanthene được sử dụng rộng rãi, phổ biến trong nước thải công nghiệp từ ngành dệt, in ấn và các ứng dụng khác, đòi hỏi các chiến lược loại bỏ hiệu quả để giảm thiểu tác động bất lợi đối với hệ sinh thái và sức khỏe con người [3]. Trong số các phương pháp xử lý nước thải, hấp phụ nổi bật như một phương pháp tiết kiệm chi phí, đơn giản và hiệu quả để loại bỏ thuốc nhuộm [4].

Những tiến bộ gần đây trong lĩnh vực vật liệu nano đã làm nổi bật tiềm năng của chúng như các chất hấp phụ vượt trội nhờ tỷ lệ diện tích bề mặt trên thể tích cao và khả năng điều chỉnh hóa học bề mặt [5]. Oxit graphene (GO) và ống nano carbon (CNTs) đặc biệt triển vọng do diện tích bề mặt riêng lớn, độ ổn định hóa học và khả năng hấp phụ tuyệt vời đối với các chất ô nhiễm hữu cơ [6]. Tuy nhiên, xu hướng kết tụ của chúng làm giảm diện tích bề mặt hiệu quả, hạn chế các ứng dụng thực tiễn. Để khắc phục vấn đề này, việc lai hóa GO và CNTs với các hạt nano từ tính, như Fe_3O_4 , không chỉ nâng cao hiệu quả hấp phụ mà còn cải thiện khả năng tái thu hồi thông qua tách từ, mang lại giải pháp bền vững cho xử lý nước thải [7].

Mặc dù đã có những tiến bộ đáng kể, việc phát triển các vật liệu tổ hợp thân thiện với môi trường, hiệu suất cao vẫn là một ưu tiên nghiên cứu. Trong khi các nghiên cứu trước đây đã khám phá các vật liệu tổ hợp dựa trên GO- Fe_3O_4 hoặc CNTs [8] – [10], các vật liệu tổ hợp ba thành phần GO-CNT- Fe_3O_4 vẫn còn ít được nghiên cứu, đặc biệt trong các ứng dụng xử lý môi trường. So với các tổ hợp ba thành phần khác như Polyaniline/ TiO_2 / CuO phủ PEG hoặc TiO_2 / WO_3 /graphene, GO-CNT- Fe_3O_4 mang lại lợi thế vượt trội nhờ tính từ tính, cho phép tái thu hồi dễ dàng và hiệu quả hấp phụ cao hơn trong xử lý RhB, với ít tài liệu nghiên cứu trước đây tập trung vào sự kết hợp này [11], [12]. Nghiên cứu này tập trung vào việc tổng hợp vật liệu tổ hợp GO-CNT- Fe_3O_4 bằng phương pháp đồng kết tủa, đặc tính hóa các tính chất lý hóa của nó và đánh giá hiệu quả trong việc loại bỏ RhB khỏi dung dịch nước. Sự kết hợp giữa diện tích bề mặt cao của GO, độ ổn định cấu trúc của CNTs và tính chất từ tính của Fe_3O_4 được kỳ vọng sẽ tạo ra một chất hấp phụ hiệp đồng với hiệu suất vượt trội trong việc loại bỏ thuốc nhuộm, đồng thời đảm bảo khả năng tái sử dụng thông qua tách từ.

2. Thực nghiệm

2.1. Hóa chất và vật liệu

Tất cả hóa chất dùng trong nghiên cứu là loại phân tích, không cần tinh chế thêm. Graphite (>99%, Trung Quốc) được dùng để tổng hợp oxit graphene (GO). Ống nano carbon đa tường (MWCNTs, >95%, đường kính ngoài 10 – 20 nm, dài 10 – 30 μm , Trung Quốc). $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (98%), $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (98%), KMnO_4 (99%), H_2SO_4 (98%), HNO_3 (65%) và NaOH (98%) mua từ Merck (Đức). Rhodamine B (RhB, 95%) từ Sigma-Aldrich dùng cho thí nghiệm hấp phụ.

2.2. Chế tạo vật liệu nano tổ hợp GO-CNT- Fe_3O_4

2.2.1. Tổng hợp oxit graphene (GO)

Vật liệu GO được chế tạo từ bột graphit bằng phương pháp bóc tách hóa học. Trước tiên, bột graphit (1 g) được trộn với dung dịch H_2SO_4 (98%, 50 ml) bằng phương pháp khuấy từ (300 vòng/phút). Tiếp theo, bột KMnO_4 (3,5 g) được thêm vào dung dịch, đồng thời nhiệt độ của dung dịch được kiểm soát ở 35 °C và được giữ trong 2 giờ. Sau đó, một lượng dung dịch H_2O_2 (10 ml) được thêm vào bằng cách nhỏ giọt đến khi quá trình nổi bọt kết thúc. Cuối cùng, quá trình làm sạch được thực hiện với các dung dịch HCl (10%) và nước cất để thu được GO.

2.2.2. Chức năng hóa ống nano carbon (CNTs)

Ống nano carbon đa tường (MWCNTs) được chức năng hóa để tạo ra các nhóm chứa oxy. MWCNTs (1 g) được phân tán trong hỗn hợp H_2SO_4 và HNO_3 (tỷ lệ thể tích 3:1, 60 mL) và siêu âm ở 70 °C trong 5 giờ. Hỗn hợp được pha loãng với nước khử ion, lọc và rửa nhiều lần bằng nước khử ion cho đến khi dịch lọc đạt pH trung tính. CNTs chức năng hóa được sấy khô ở 80 °C trong 12 giờ.

2.2.3. Tổng hợp vật liệu nano tổ hợp GO-CNT- Fe_3O_4

Vật liệu nano tổ hợp GO-CNT- Fe_3O_4 được tổng hợp bằng phương pháp đồng kết tủa. GO-CNT được chuẩn bị bằng cách siêu âm 0,5 g GO và 0,5 g CNTs chức năng hóa trong 100 mL nước khử ion (40 kHz, 2 giờ, nhiệt độ phòng), khuấy 500 rpm trong 4 giờ, lọc, rửa và sấy khô ở 60°C trong 24 giờ. Sau đó, 0,5 g GO-CNT được phân tán trong 100 mL nước khử ion, siêu âm 30 phút. Dung dịch $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1,35 g) và $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0,5 g) trong 50 mL nước khử ion được thêm từ từ vào GO-CNT tại 80 °C, môi trường nitơ, khuấy 600 rpm. NaOH 2 M (10 mL) được thêm để kết tủa Fe_3O_4 . Phản ứng kéo dài 1 giờ, sản phẩm tách bằng nam châm, rửa bằng nước khử ion và ethanol, sấy khô ở 60°C trong 12 giờ.

2.3. Đặc trưng tính chất của vật liệu

Đặc tính lý hóa của GO, CNT và GO-CNT- Fe_3O_4 được phân tích bằng nhiều kỹ thuật. Phổ UV-Vis (Jasco V-770, Nhật Bản) khảo sát tính chất quang học và chuyển tiếp điện tử trong khoảng 200 – 800 nm. Phổ FTIR (IR-Prestige-21, Shimadzu, Nhật Bản) xác định nhóm chức trong khoảng 400 – 4000 cm^{-1} . Phổ Raman (XploRA Plus, Horiba, Pháp, laser 532 nm) phân tích khuyết tật cấu trúc và dao động carbon. Nhiễu xạ tia X (XRD, D8 ADVANCE, Bruker, Đức) xác định cấu trúc tinh thể. Hình thái bề mặt và thành phần nguyên tố được khảo sát bằng FE-SEM (S-4800, Hitachi, Nhật Bản).

2.4. Thí nghiệm hấp phụ

Hiệu suất hấp phụ của GO-CNT và GO-CNT- Fe_3O_4 trong việc loại bỏ thuốc nhuộm Rhodamine B (RhB) được đánh giá qua thí nghiệm theo mẻ. Dung dịch RhB (100 mg/L) được pha loãng thành 10 mg/L trong nước khử ion. Trong thí nghiệm, 25 mg chất hấp phụ (GO-CNT hoặc GO-CNT- Fe_3O_4) được thêm vào 50 mL dung dịch RhB (10 mg/L, pH 7) trong bình nón 100 mL, khuấy 200 rpm ở 25°C trong các khoảng thời gian (5 – 80 phút) để xác định thời gian cân bằng. Chất hấp phụ được tách bằng nam châm (GO-CNT- Fe_3O_4) hoặc lọc (GO-CNT). Nồng độ RhB còn lại được đo bằng máy quang phổ UV-Vis Jasco V-770 (Nhật Bản) tại 554 nm. Dung lượng hấp phụ (q_t , mg/g) và hiệu suất loại bỏ (%) được tính theo các phương trình tương ứng:

$$q_t = \frac{C_0 - C_t}{m} V \quad (1) \quad \text{Hiệu suất loại bỏ (\%)} = \frac{C_0 - C_t}{C_0} 100\% \quad (2)$$

trong đó C_0 và C_t (mg/L) lần lượt là nồng độ RhB ban đầu và còn lại, V (L) là thể tích dung dịch, và m (g) là khối lượng chất hấp phụ.

Động học hấp phụ được phân tích bằng các mô hình động học Pseudo bậc 1 và Pseudo bậc 2, được biểu diễn như sau:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (3) \quad \frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (4)$$

trong đó q_e và q_t lần lượt là lượng hấp phụ của RhB (mg/g) ở trạng thái cân bằng và thời điểm t và k_1 (min^{-1}), k_2 ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$) là hằng số tốc độ của mô hình động học hấp phụ Pseudo bậc 1 và Pseudo bậc 2 tương ứng.

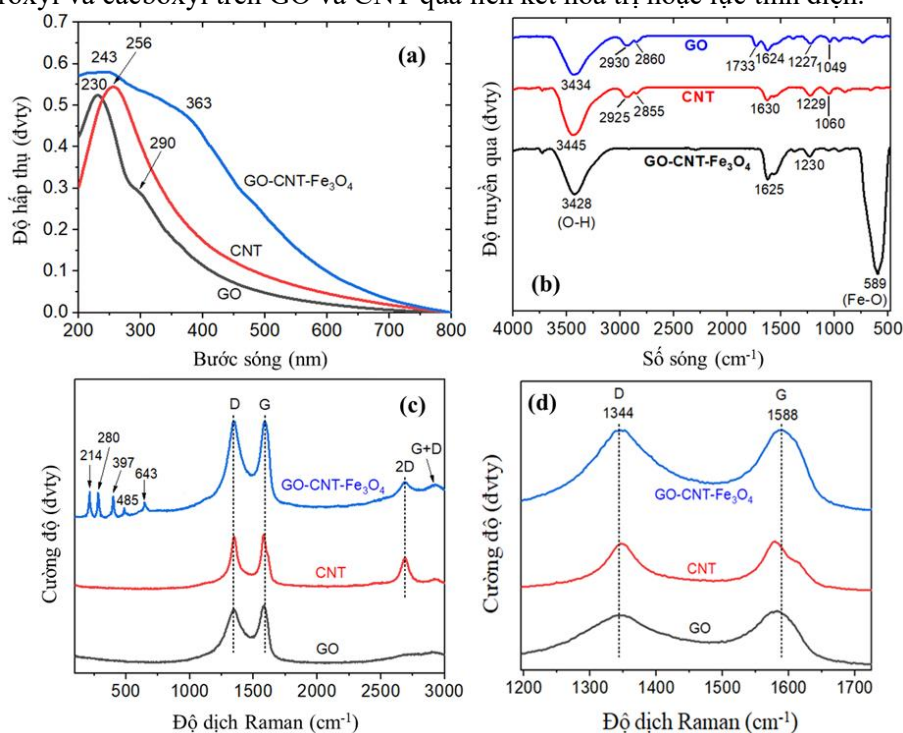
3. Kết quả và thảo luận

3.1. Các đặc trưng của vật liệu GO-CNT-Fe₃O₄

3.1.1. Phân tích các đặc trưng liên kết của vật liệu

Đặc tính lý hóa của GO, CNT và GO-CNT-Fe₃O₄ được phân tích chi tiết. Phổ UV-Vis (Hình 1a) cho thấy GO có đỉnh tại 230 nm (chuyển tiếp $\pi-\pi^*$ của C=C thơm) và bờ hấp thụ tại 290 nm (chuyển tiếp $n-\pi^*$ của C=O) [13]. CNT có đỉnh tại 256 nm do hấp thụ p-plasmon. GO-CNT-Fe₃O₄ có dải hấp thụ rộng 200 – 600 nm, với đỉnh C=C dịch chuyển sang 243 nm, do tương tác $\pi-\pi$ giữa GO và CNT, và bờ hấp thụ tại 365 nm do Fe₃O₄ [14]. Sự dịch đồ từ 230 nm đến 243 nm trong GO-CNT-thFe₃O₄ xuất phát từ phức hồi liên hợp điện tử C–C với sự hiện diện của Fe₃O₄.

Phổ FTIR (Hình 1b) của CNT cho thấy đỉnh tại 3445 cm⁻¹ (kéo giãn O–H), 1630 cm⁻¹ (C=O) và 1060 cm⁻¹ (C–O) từ nhóm cacboxyl do oxy hóa bằng H₂SO₄/HNO₃. GO có các đỉnh tại 3434 cm⁻¹ (O–H), 2930 và 2860 cm⁻¹ (CH₂), 1733 cm⁻¹ (C=O của COOH), 1624 cm⁻¹ (C=C), 1227 cm⁻¹ (C–OH) và 1049 cm⁻¹ (C–O) [15]. GO-CNT-Fe₃O₄ có cường độ nhóm chức oxy hóa giảm, với đỉnh tại 589 cm⁻¹ (Fe–O), xác nhận sự hiện diện của Fe₃O₄ và tương tác mạnh giữa Fe₃O₄ với nhóm hydroxyl và cacboxyl trên GO và CNT qua liên kết hóa trị hoặc lực tĩnh điện.



Hình 1. Phổ hấp thụ (a), phổ hấp thụ hồng ngoại FTIR (b), phổ Raman (c, d) của GO, CNT và vật liệu tổ hợp GO-CNT-Fe₃O₄

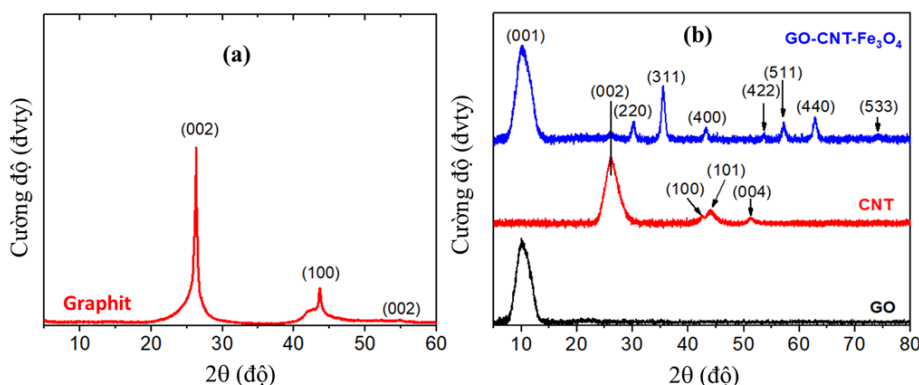
Bảng 1. Các tham số phổ Raman của các mẫu GO, CNT và GO-CNT-Fe₃O₄

Mẫu	Dải D (cm ⁻¹)	Dải G (cm ⁻¹)	I _D /I _G
GO	1346	1581	0,938
CNT	1348	1579	0,984
GO-CNT-Fe ₃ O ₄	1344	1588	1,000

Phổ Raman của GO, CNT và GO-CNT-Fe₃O₄ (Hình 1c) cho thấy hai dải chính G (~1581, 1579, 1588 cm⁻¹) và D (~1346, 1348, 1344 cm⁻¹) tương ứng với dao động phonon E_{2g} của carbon sp² và phonon A_{1g} do khuyết tật [16]. Tỷ lệ I_D/I_G (Bảng 1) tăng nhẹ ở GO-CNT-Fe₃O₄, cho thấy sự gia tăng khuyết tật và mất trật tự cấu trúc, tạo thêm kênh chuyển điện tử và độ xốp. Dịch

chuyển nhẹ vị trí đỉnh G và D ở GO-CNT-Fe₃O₄ phản ánh tương tác giữa GO, CNT và Fe₃O₄. Dải 2D tại 2687 cm⁻¹ xác nhận GO nhiều lớp, dịch chuyển do nhóm chức oxy ảnh hưởng xếp chồng graphene. GO-CNT-Fe₃O₄ còn có các đỉnh tại 214, 280, 397 cm⁻¹ (mode E_g), 485 và 643 cm⁻¹ (mode T_{2g}, A_{1g}), đặc trưng cho Fe₃O₄, tương ứng với dao động Fe–O và Fe–C [7].

Hình 2 cho thấy các mẫu XRD được ghi lại cho vật liệu graphite (Hình 2a) và vật liệu tổng hợp GO, CNT và GO-CNT-Fe₃O₄ (Hình 2b). Kết quả cho thấy trong Hình 2a, ngoài đỉnh với cường độ mạnh ở góc 2θ = 26,24° (002) còn có các đỉnh xuất hiện ở 43,24° (100) và 54,92° (004) là các đỉnh đặc trưng của graphite. Trong khi đối với GO (Hình 2b), đỉnh đặc trưng với cường độ cao dịch về góc 2θ = 10,2°, và không thấy xuất hiện đỉnh đặc trưng của graphite ở 26,24°, điều này cho thấy graphite đã bị oxy hoá hoàn toàn trong suốt quá trình bóc tách hóa học để tạo ra GO.



Hình 2. Phổ XRD của graphite (a) và GO, CNT và GO - CNT - Fe₃O₄ (b)

Như biểu diễn trong Hình 2b, các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng rộng ở các góc 2θ = 26°, 42,6°, 44,0° và 51,2° tương ứng với các mặt phẳng (002), (100), (101) và (004) của CNT. Ngoài ra, các mẫu XRD hiển thị các đỉnh hẹp ứng với các góc 2θ = 30,2°, 35,55°, 43,21°, 53,62°, 57,17°, 62,78° và 74,21° tương ứng với các mặt mạng (220), (311), (400), (422), (511), (440) và (533) phản ánh của mạng tinh thể lập phương tâm mặt của Fe₃O₄ (thẻ chuẩn JCPDS số 19-0629) [17]. Bên cạnh đó, đỉnh nhiễu xạ tương ứng với GO và CNT đều được tìm thấy trong hỗn hợp GO-CNT-Fe₃O₄, điều này cho thấy rằng hình thái và độ kết tinh của GO được bảo toàn tốt trong quá trình cố định các hạt nano sắt trên các lớp graphene oxyt và CNT.

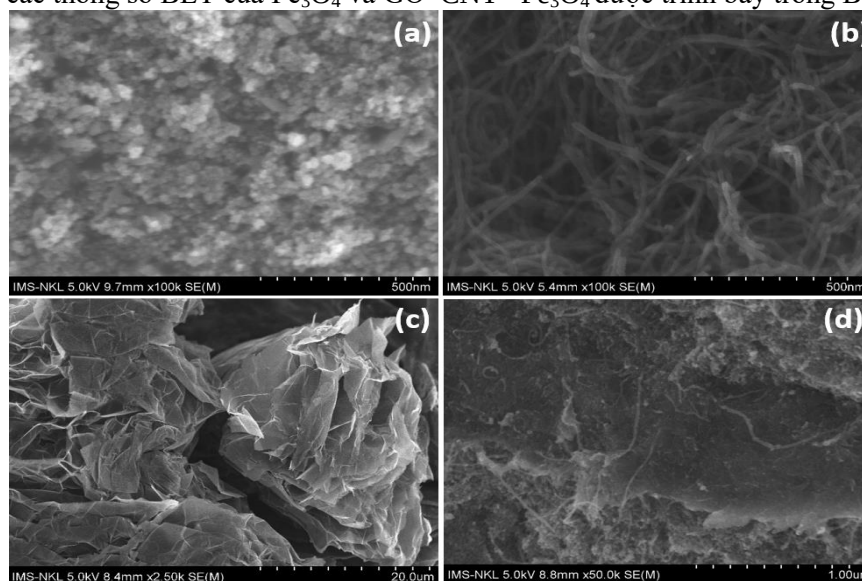
3.1.2. Phân tích cấu trúc và hình thái của vật liệu

Hình 3 trình bày ảnh SEM của Fe₃O₄, CNT, GO và GO-CNT-Fe₃O₄. Fe₃O₄ (Hình 3a) có dạng hạt cầu, kích thước ~12 nm, phân bố đều, phù hợp cho vị trí hoạt động và tách từ. CNT (Hình 3b) dạng ống tuyến tính, quấn nhau, đường kính ngoài ~20 nm, dài 10 – 30 μm. GO (Hình 3c) là tấm 2D mỏng, bề mặt nhẵn, cạnh nhẵn, có bề mặt riêng lớn, gấp khúc và nhăn nheo, cho thấy graphite được bóc tách tốt qua quá trình oxy hóa.

Hình 3d thể hiện cấu trúc hình thái của GO-CNT-Fe₃O₄, với CNT và tấm graphene xen kẽ, phân bố đồng đều, không kết đám, nhờ liên kết phân tử giữa nhóm COOH của GO và OH của CNT qua phản ứng este hóa. Hạt nano Fe₃O₄ dạng cầu, phân tán đều, gắn chặt trên GO và CNT. Tấm graphene giữa Fe₃O₄ và CNT ngăn kết tụ Fe₃O₄, hỗ trợ phản ứng. Bề mặt nhẵn của GO-CNT-Fe₃O₄, phù hợp với UV-Vis và XRD, cho thấy sự hiện diện của nhóm chức oxy. Liên kết mạnh giữa Fe₃O₄/GO-CNT và nhóm hydroxyl của GO, cùng các khuyết tật (nhóm oxy, Stone–Wales, lỗ) trên graphene, tạo vị trí hoạt động cho tương tác phân tử [18].

Diện tích bề mặt riêng (BET) và tổng thể tích lỗ xốp của vật liệu Fe₃O₄ và GO-CNT-Fe₃O₄ theo báo cáo trước của chúng tôi [19], lần lượt đạt 81,06 m²/g và 0,286 cm³/g, 212,68 m²/g và 0,392 cm³/g. Các số liệu này cho thấy composite ba thành phần CNT, GO và Fe₃O₄ có diện tích

bề mặt riêng và thể tích lỗ xốp lớn hơn đáng kể so với Fe_3O_4 đơn thuần. Thông tin chi tiết về cấu trúc xốp và các thông số BET của Fe_3O_4 và GO-CNT- Fe_3O_4 được trình bày trong Bảng 2.



Hình 3. Ảnh SEM của Fe_3O_4 (a), CNT (b), GO (c) và GO-CNT- Fe_3O_4 (d)

Bảng 2. Các thông số bề mặt của Fe_3O_4 và GO-CNT- Fe_3O_4

Vật liệu	S_{BET} (m^2/g)	Đường kính lỗ xốp trung bình (nm)	Tổng thể tích lỗ xốp (cm^3/g)
Fe_3O_4	81,06	18,43	0,286
GO-CNT- Fe_3O_4	212,68	11,90	0,392

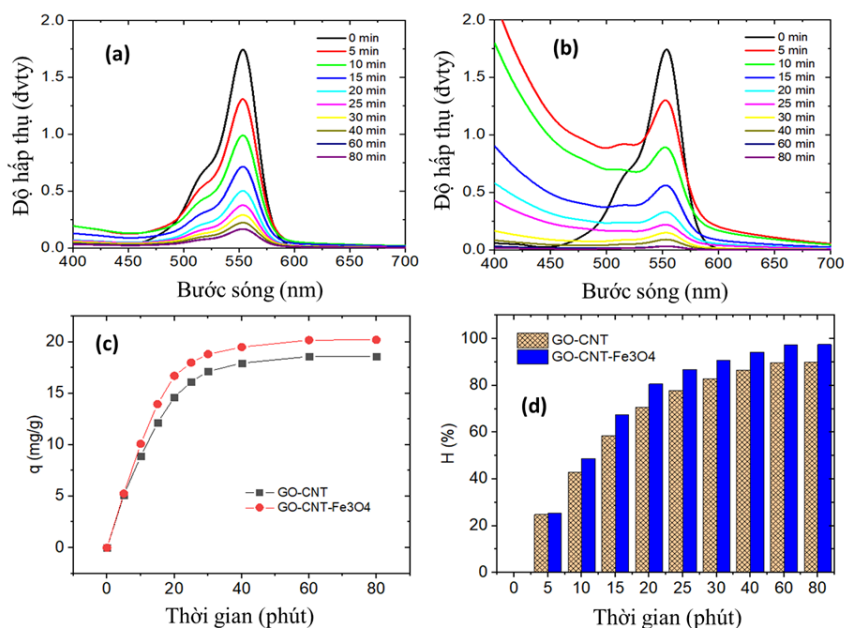
3.2. Ứng dụng xử lý RhB của vật liệu lai GO-CNT- Fe_3O_4

Hiệu suất hấp phụ của các tổ hợp GO-CNT và GO-CNT- Fe_3O_4 đối với việc loại bỏ thuốc nhuộm Rhodamine B (RhB) được đánh giá trong điều kiện tối ưu (10 mg/L RhB, 0,5 g/L chất hấp phụ, pH 7, 25 °C). Tổ hợp GO-CNT- Fe_3O_4 thể hiện hiệu suất vượt trội, đạt hiệu suất loại bỏ 97,5% trong vòng 60 phút, so với 90,2% của GO-CNT. Dung lượng hấp phụ cân bằng (q_e) của GO-CNT- Fe_3O_4 đạt 20,2 mg/g trong khoảng 40 phút, cao hơn đáng kể so với GO-CNT (18,5 mg/g). Quá trình hấp phụ của cả hai vật liệu diễn ra nhanh trong 20 phút đầu, loại bỏ 80% RhB, sau đó chậm lại cho đến khi đạt cân bằng (Hình 4a, b).

Hình 4c, d cho thấy dung lượng hấp phụ (mg/g) của RhB và hiệu suất hấp phụ là hàm của thời gian hấp phụ. Rõ ràng, quá trình hấp phụ diễn ra khá nhanh trong 30 phút đầu tiên tiếp xúc do sự có mặt của một số lượng lớn các vị trí hoạt động trên bề mặt của chất hấp phụ, và cân bằng được thiết lập sau 40 phút và dung lượng hấp phụ đạt được là 18,6 và 20,2 mg/g tương ứng với GO-CNT và GO-CNT- Fe_3O_4 (Hình 4c). Hiệu suất hấp phụ RhB của vật liệu hấp phụ lần lượt đạt được 89,8% và 97,5% đối với GO-CNT và GO-CNT- Fe_3O_4 (Hình 4d). Sự hấp phụ nhanh của GO-CNT- Fe_3O_4 là do diện tích bề mặt riêng lớn của cấu trúc xốp, tạo điều kiện thuận lợi cho sự khuếch tán RhB đến các vị trí hấp phụ.

So với các vật liệu hấp phụ khác trong các nghiên cứu trước, GO-CNT- Fe_3O_4 thể hiện hiệu suất vượt trội trong việc loại bỏ Rhodamine B (RhB). Theo Xie và cộng sự [7], tổ hợp GO- Fe_3O_4 đạt hiệu suất loại bỏ RhB khoảng 92% trong 90 phút với nồng độ RhB ban đầu 20 mg/L, thấp hơn so với 97,5% trong 60 phút của GO-CNT- Fe_3O_4 ở nồng độ 10 mg/L. Tương tự, Altaa và cộng sự [9] báo cáo rGO/cobalt oxide đạt hiệu suất 94% trong 120 phút, với dung lượng hấp phụ 16,8 mg/g, thấp hơn đáng kể so với 20,2 mg/g của GO-CNT- Fe_3O_4 trong 40 phút. Ngoài ra, Luong và cộng sự [10] ghi nhận Fe_3O_4 /GO/PVP có hiệu suất loại bỏ methylene blue 90% trong 60 phút, nhưng thiếu tính tách từ hiệu quả như GO-CNT- Fe_3O_4 . Ngoài ra, So với các vật liệu hấp

phụ tiền tiên khác, GO-CNT-Fe₃O₄ cũng thể hiện hiệu quả vượt trội. Ví dụ, MOFs như Fe@ZIF-67 đạt hiệu suất loại bỏ RhB khoảng 79,9% trong 240 phút (10 mg/L) [20], trong khi zeolites như ZO-Co đạt 83,66% với kinetic model Avrami [21]. Các hỗn hợp zeolite khác (OFF, ERI, GIS) đạt 72 – 90% trong 2 – 5 phút [22]. GO-CNT-Fe₃O₄ không chỉ có thời gian hấp phụ nhanh hơn (97,5% trong 60 phút) mà còn dễ tái thu hồi nhờ tính từ tính, vượt trội so với MOFs và zeolites về tính bền vững và chi phí vận hành. Sự kết hợp hiệp đồng của GO, CNT và Fe₃O₄ không chỉ tăng diện tích bề mặt và vị trí hoạt động mà còn cải thiện khả năng tái thu hồi qua tách từ, khẳng định GO-CNT-Fe₃O₄ là chất hấp phụ ưu việt cho xử lý nước thải.



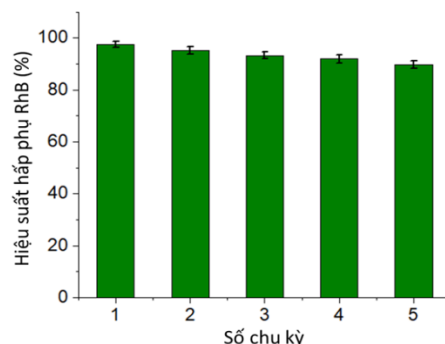
Hình 4. Phổ hấp thụ của dung dịch RhB theo thời gian (a, b), dung lượng và hiệu suất hấp phụ RhB (c, d) của vật liệu GO-CNT và GO-CNT-Fe₃O₄

Cơ chế hấp phụ RhB của GO-CNT-Fe₃O₄ được thúc đẩy bởi các tương tác đa dạng, bao gồm tương tác π - π giữa vòng thơm của RhB và cấu trúc carbon sp² của GO/CNT, liên kết hydro giữa nhóm chức oxy trên bề mặt vật liệu và nhóm amin của RhB, cùng với lực tĩnh điện giữa cation RhB và nhóm carboxyl âm trên GO-CNT-Fe₃O₄. Sự hiện diện của Fe₃O₄ tăng cường tương tác tĩnh điện nhờ khả năng tạo phức với RhB, cải thiện hiệu suất hấp phụ. Quá trình hấp phụ RhB trên GO-CNT-Fe₃O₄ tuân theo mô hình pseudo-second-order kinetics, chỉ ra rằng hấp phụ là chemisorption với sự chia sẻ hoặc trao đổi electron. Các tương tác chính bao gồm: (i) π - π stacking giữa vòng thơm của RhB và hệ π -electron của GO và CNT, (ii) liên kết hydro giữa nhóm -OH, -COOH trên GO với nhóm -NH₂ của RhB, (iii) lực tĩnh điện giữa cation RhB và nhóm carboxyl âm trên bề mặt vật liệu, đặc biệt ở pH trung tính. Fe₃O₄ tăng cường lực tĩnh điện bằng cách tạo phức với RhB và hỗ trợ tách từ hiệu quả, trong khi CNT ngăn chặn sự kết tụ của GO, duy trì diện tích bề mặt cao (212,6 m²/g) và lỗ rỗng (0,45 cm³/g). Cơ chế này được hỗ trợ bởi các nghiên cứu tương tự trên GO-Fe₃O₄, nơi tương tác tĩnh điện chiếm ưu thế ở điều kiện axit [7].

Vai trò của Fe₃O₄ trong cơ chế hấp phụ được làm rõ qua so sánh động học giữa GO-CNT và GO-CNT-Fe₃O₄. Sự hiện diện của Fe₃O₄ làm tăng tính phù hợp với mô hình động học bậc một ($R^2 = 0,992$ so với 0,996 của GO-CNT), cho thấy Fe₃O₄ tăng cường tương tác tĩnh điện và giảm đóng góp của hấp phụ hóa học, nhờ vào khả năng tạo phức với cation RhB và cải thiện khả năng tách từ.

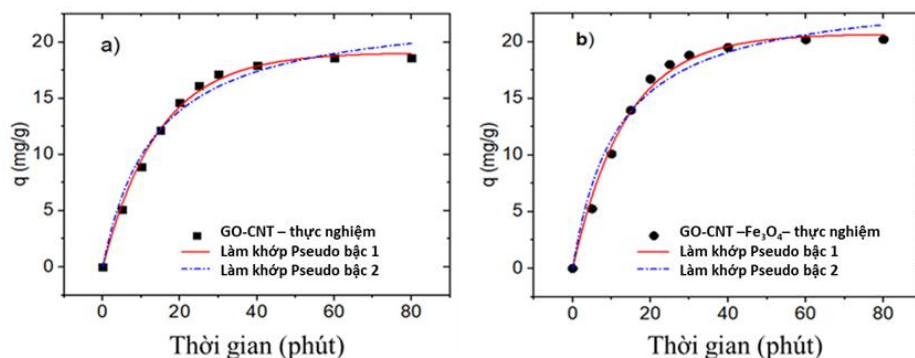
Thí nghiệm tái sử dụng vật liệu được thực hiện bằng cách rửa GO-CNT-Fe₃O₄ bằng ethanol 50% và nước khử ion sau mỗi chu kỳ hấp phụ, sau đó sấy khô ở 60°C. Kết quả cho thấy sau 5

chu kỳ (Hình 5), hiệu suất loại bỏ RhB vẫn đạt 89,7%, chứng minh tính bền vững và khả năng tái sử dụng cao của vật liệu.



Hình 5. Hiệu quả của việc tái sử dụng GO-CNT-Fe₃O₄ để loại bỏ thuốc nhuộm RhB

Các nghiên cứu động học bậc 1 được tiến hành để làm rõ cơ chế hấp phụ. Hình 6 và Bảng 3 trình bày sự so sánh data động học hấp phụ RhB lên GO-CNT (Hình 6a) và GO-CNT-Fe₃O₄ (Hình 6b) đối với các mô hình Pseudo bậc 1 và Pseudo bậc 2. Dữ liệu hấp phụ được khớp với các mô hình động học Pseudo bậc 1 và Pseudo bậc 2. Mô hình Pseudo bậc 1 cho thấy sự phù hợp tốt hơn đối với GO-CNT-Fe₃O₄ ($R^2 = 0,992$, $k_1 = 0,085 \text{ min}^{-1}$) so với mô hình Pseudo bậc 2 ($R^2 = 0,975$, $k_2 = 0,004 \text{ g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$), cho thấy quá trình hấp phụ vật lý chiếm ưu thế, được thúc đẩy bởi các tương tác tĩnh điện và xếp chồng $\pi-\pi$ giữa các phân tử RhB và bề mặt của tổ hợp (Bảng 3). Đối với GO-CNT, mô hình Pseudo bậc 2 cho thấy sự phù hợp tốt hơn một chút ($R^2 = 0,987$), cho thấy có sự đóng góp từ hấp phụ hóa học.



Hình 6. Đồ thị mô tả động học hấp phụ để loại bỏ RhB ở nồng độ 10 mg/L (50 mL dung dịch; 0,5 mg/mL ở pH 7 và 25 °C) bằng GO-CNT (a) và GO-CNT-Fe₃O₄ (b)

Hiệu suất hấp phụ được cải thiện của GO-CNT-Fe₃O₄ được lý giải bởi diện tích bề mặt riêng cao (212,6 m²/g, phân tích BET) và cấu trúc xốp (thể tích lỗ rỗng 0,45 cm³/g), cung cấp nhiều vị trí hoạt động cho các phân tử RhB [17]. Sự hiện diện của các hạt nano Fe₃O₄ còn hỗ trợ tách từ hiệu quả, tăng tính ứng dụng thực tiễn. Phân tích FTIR xác nhận sự tương tác giữa các nhóm cation của RhB và các nhóm chứa oxy trên bề mặt tổ hợp, trong khi dữ liệu Raman và XRD hỗ trợ tính toàn vẹn cấu trúc của tổ hợp sau quá trình hấp phụ.

Bảng 3. Các thông số mô hình động học hấp phụ của sự hấp phụ RhB lên GO-CNT và GO-CNT-Fe₃O₄

Mô hình	Tham số	Đơn vị	GO-CNT	GO-CNT-Fe ₃ O ₄
Pseudo bậc 1	q_e	mg/g	19,08	20,69
	k_1	min ⁻¹	0,170	0,073
	R^2	—	0,996	0,993
Pseudo bậc 2	q_e	mg/g	23,21	24,63
	k_2	$\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$	0,003	0,003
	R^2	—	0,979	98,81

4. Kết luận

Nghiên cứu này đã tổng hợp thành công vật liệu nano tổ hợp GO-CNT- Fe_3O_4 bằng phương pháp đồng kết tủa, chứng minh hiệu quả vượt trội trong việc loại bỏ thuốc nhuộm Rhodamine B (RhB) khỏi dung dịch nước. Các phân tích UV-Vis, FTIR, Raman, XRD, SEM và BET xác nhận cấu trúc xốp của vật liệu với các hạt nano Fe_3O_4 (~12 nm) phân bố đồng đều trên ma trận GO-CNT. Vật liệu cho hiệu suất hấp phụ ấn tượng, đạt 97,5% loại bỏ RhB trong 60 phút và dung lượng hấp phụ cân bằng 20,2 mg/g tại 40 phút dưới điều kiện tối ưu (10 mg/L RhB, 0,5 g/L chất hấp phụ, pH 7, 25°C). Quá trình hấp phụ tuân theo mô hình Pseudo bậc nhất, được thúc đẩy bởi các tương tác vật lý như lực tĩnh điện và xếp chồng π - π . Hiệu suất sau 5 chu kỳ đạt 89,7%, khẳng định GO-CNT- Fe_3O_4 là chất hấp phụ thân thiện môi trường, tiềm năng cho xử lý nước thải.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ kinh phí từ đề tài KH&CN cấp Bộ Giáo dục và Đào tạo, mã số B2024-TNA-26.

TÀI LIỆU THAM KHẢO/ REFERENCES

- [1] H. N. Hamad and S. Idrus, "Recent developments in the application of bio-waste-derived adsorbents for the removal of methylene blue from wastewater: A review," *Polymers*, vol. 14, 2022, Art. no. 783.
- [2] M. Adela, M. A. Ahmed, M. A. Elabiad, and A. A. Mohamed, "Removal of heavy metals and dyes from wastewater using graphene oxide-based nanomaterials: A critical review," *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, vol. 18, 2022, Art. no. 100719.
- [3] P. B. S. Ratna, "Pollution due to synthetic dyes toxicity & carcinogenicity studies and remediation," *International Journal of Environmental Sciences*, vol. 3, no. 3, pp. 940–955, 2012.
- [4] Y. Tang, H. Guo, L. Xiao, S. Yu, N. Gao, and Y. Wang, "Synthesis of reduced graphene oxide/magnetite composites and investigation of their adsorption performance of fluoroquinolone antibiotics," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 424, pp. 74–80, 2013.
- [5] T. Kuila, S. Bose, A. K. Mishra, P. Khanra, N. H. Kim, and J. H. Lee, "Chemical functionalization of graphene and its applications," *Progress in Materials Science*, vol. 57, pp. 1061–1105, 2012.
- [6] R. Sitko, B. Zawisza, and E. Malicka, "Graphene as a new sorbent in analytical chemistry," *Trends in Analytical Chemistry*, vol. 51, pp. 33–43, 2013.
- [7] G. Xie *et al.*, "A facile chemical method to produce superparamagnetic graphene oxide- Fe_3O_4 hybrid composite and its application in the removal of dyes from aqueous solution," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 22, pp. 1033–1039, 2012.
- [8] V. H. Nguyen, T. A. X. Chu, N. A. Nguyen, and V. T. Pham, "Synthesis of GO/ Fe_3O_4 hybrid nanomaterials oriented to the application of heavy metal removal in polluted water," *TNU Journal of Science and Technology*, vol. 225, no. 14, pp. 141–146, 2020.
- [9] S. H. A. Altaa, H. A. H. Alshamsi, and L. S. J. Al-Hayder, "Rhodamine B removal on A-rGO/cobalt oxide nanoparticles composite by adsorption from contaminated water," *Journal of Molecular Structure*, vol. 1161, pp. 356–365, 2018.
- [10] H. V. T. Luong, N. Y. N. Thi, V. K. Nguyen, T. N. M. Ngo, N. N. Nguyen, and P. T. Ly, "Synthesis and application of Fe_3O_4 /GO/PVP composite material for methylene blue adsorption," *CTU Journal of Innovation and Sustainable Development*, vol. 15, no. 2, pp. 1–10, 2023.
- [11] A. Varghese, K. R. Sunaja Devi, and D. Pinheiro, "Adsorptive removal studies of Rhodamine B by PEG capped polyaniline/ TiO_2 /CuO composite," *Materials Today Communications*, vol. 35, 2023, Art. no. 105739.
- [12] Y. Zhang, X. Li, J. Lü, and C. Pan, "A ternary TiO_2 / WO_3 /graphene nanocomposite adsorbent: facile preparation and efficient removal of Rhodamine B," *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, vol. 21, pp. 813–819, 2014.
- [13] A. Kumar and M. Khandelwal, "Amino acid mediated functionalization and reduction of graphene oxide – Synthesis and the formation mechanism of nitrogen-doped graphene," *New Journal of Chemistry*, vol. 38, pp. 3457–3467, 2014.

-
- [14] V. Panwar, P. Kumar, A. Bansal, S. S. Ray, and S. L. Jain, "PEGylated magnetic nanoparticles (PEG@ Fe₃O₄) as cost effective alternative for oxidative cyanation of tertiary amines via C-H activation," *Applied Catalysis A: General*, vol. 498, pp. 25–31, 2015.
- [15] T. F. Emiru and D. W. Ayele, "Controlled synthesis, characterization and reduction of graphene oxide: A convenient method for large scale production," *Egyptian Journal of Basic and Applied Sciences*, vol. 4, pp. 74–79, 2017.
- [16] A. C. Ferrari and J. Robertson, "Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon," *Physical Review B*, vol. 61, pp. 14095–14107, 2000.
- [17] S. Yan, Z. Zhao, Y. Qin, F. Chen, and J. Zhang, "A review of high magnetic moment thin films for microscale and nanotechnology applications," *Applied Physics A*, vol. 122, 2016, Art. no. 011301.
- [18] S. Tang and Z. Cao, "Adsorption of nitrogen oxides on graphene and graphene oxides: Insights from density functional calculations," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 134, 2011, Art. no. 044710.
- [19] T. T. Pham, T. T. H. Le, N. A. Nguyen, N. M. Phan, V. T. Pham, and V. H. Nguyen, "Graphene oxide–carbon nanotube–magnetite nanocomposites for efficient arsenic removal from aqueous solutions," *RSC Advances*, vol. 15, pp. 20792–20800, 2025.
- [20] M. A. Nazir, M. Jamshaid, A. Anum, M. S. Bashir, K. Shahzad, T. Najam, M. Imran, S. S. A. Shah, and A. Rehman, "Synthesis of porous secondary metal-doped MOFs for removal of Rhodamine B from water: Role of secondary metal on efficiency and kinetics," *Surfaces and Interfaces*, vol. 25, 2021, Art. no. 101261.
- [21] M. E. S. Pedebos, D. M. Druzian, L. R. Oviedo, and Y. P. M. Ruiz, "Removal of Rhodamine B dye by adsorption onto an eco-friendly zeolite and machine learning modeling," *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 450, 2023, Art. no. 115404.
- [22] J. L. Marco-Brown, D. S. Eldridge, R. M. T. Sánchez, and M. D. S. Afonso, "Zeolite synthesis in basic media using expanded perlite and its application in Rhodamine B adsorption," *Materials Letters*, vol. 227, pp. 258–260, 2018.