

NGHIÊN CỨU TỔNG HỢP VÀ KHẢO SÁT KHẢ NĂNG XỬ LÝ XANH METHYLEN VÀ ĐỎ CÔNG GÔ TRONG MÔI TRƯỜNG NƯỚC CỦA VẬT LIỆU COMPOSIT TỪ TÍNH OXIT SẮT/GRAPHEN OXIT

CAO PHƯƠNG ANH ⁽¹⁾, HÁN DUY LINH ⁽¹⁾, VŨ MINH CHÂU ⁽¹⁾, NGUYỄN THỊ THU HẰNG ⁽¹⁾

1. MỞ ĐẦU

Trong những năm gần đây, các ngành khoa học nghiên cứu cấu trúc, vật liệu kích thước nano đã được phát triển trên toàn thế giới. Trong đó vật liệu nanocomposit từ tính được các nhà khoa học đặc biệt quan tâm do có nhiều đặc tính ưu việt như hiệu ứng kích thước, tỷ lệ diện tích bề mặt trên thể tích, tương tác từ, có thể tách khỏi môi trường nền bằng hiệu ứng từ, có tính chất bề mặt đặc biệt, qua đó mở ra tiềm năng ứng dụng trong nhiều lĩnh vực như: công nghệ thông tin, viễn thông, y học và xử lý môi trường. Trong lĩnh vực xử lý môi trường, các hạt nano oxit sắt Fe_3O_4 là vật liệu từ tính được nghiên cứu, ứng dụng nhiều nhất, chúng được sử dụng như một chất xúc tác quang hóa cho quá trình phân hủy thuốc nhuộm [1], hoặc sử dụng như một chất hấp phụ kích thước nano để loại bỏ các chất ô nhiễm kim loại, đặc biệt trong việc xử lý asen [2]. Tuy nhiên, hạt nano oxit sắt cũng có những hạn chế do dễ bị oxi hóa trong điều kiện môi trường, và không hiệu quả với các chất ô nhiễm hữu cơ. Do vậy, việc kết hợp các hạt nano oxit sắt với vật liệu phù hợp để tạo ra một vật liệu composit kết hợp được các ưu điểm cũng như khắc phục được các hạn chế của từng thành phần được cho là một giải pháp hiệu quả, vật liệu nền này không những giúp bảo vệ các hạt nano oxit sắt mà còn có diện tích bề mặt lớn cùng nhiều nhóm chức trên bề mặt, qua đó nâng cao hiệu quả ứng dụng của vật liệu.

Graphen là thành phần cấu trúc cơ bản của graphit, hình thành bởi đơn lớp các nguyên tử cacbon sp^2 được sắp xếp trong mạng lưới hai chiều theo hình lục giác. Nó có các đặc tính nổi bật như diện tích bề mặt lớn, độ ổn định cơ học và hóa học cao và cấu trúc mặt phẳng cơ bản được graphit hóa tạo ra các tương tác π - π mạnh. Tuy nhiên, graphen nguyên sinh hay graphit khó được ứng dụng để loại bỏ các chất ô nhiễm ra khỏi nước và nước thải do bản chất kỵ nước của chúng. Ngược lại, graphen oxit (GO) có thể được ứng dụng hiệu quả cho các quy trình xử lý nước thải do sự hiện diện phong phú của các nhóm chức bề mặt như hydroxyl, epoxit, cacboxyl và nhóm cacbonyl... Do vậy GO có khả năng phân tán tốt và ổn định trong môi trường nước. Tuy nhiên, việc tách GO sau quá trình hấp phụ khỏi pha nước có thể phức tạp bởi các quy trình tách thông thường khó có thể loại bỏ hoàn toàn GO khỏi nước, dẫn đến nước thải đã qua xử lý chứa các hạt GO có thể là tác nhân gây ô nhiễm thứ cấp đe dọa môi trường [3]. Chính vì vậy, khả năng áp dụng GO trong các quy trình xử lý nước thải trong các hoạt động quy mô công nghiệp còn rất hạn chế. Tuy nhiên, những hạn chế của GO có thể được giảm thiểu, khắc phục khi kết hợp với các hạt nano từ tính. Vật liệu composit giữa GO và oxit sắt từ sẽ có ưu điểm về khả năng hấp phụ, xử lý nhiều chất ô nhiễm của GO kết hợp cùng khả năng tách ra khỏi môi trường thông qua từ trường bên ngoài của oxit sắt từ.

Vật liệu nanocomposit kết hợp giữa oxít sắt từ và graphen oxít đã được nghiên cứu và chứng minh là vừa có thể sử dụng như một chất hấp phụ hiệu quả [3, 4, 5], vừa có thể đóng vai trò như một chất xúc tác quang cho quá trình quang phân hủy [6, 7, 8] ứng dụng trong lĩnh vực xử lý môi trường.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Hóa chất

Sắt (III) clorua ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Merck), sắt (II) clorua ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, Merck), natri hydroxit (NaOH, Merck), graphit (Merck), axít clohidric (HCl, 37% w/w, Merck), axít nitric (HNO_3 , 65% w/w, Merck), kali permanganat (KMnO_4 , Merck), axít sulfuric (H_2SO_4 , 98% w/w, Merck), hydro peoxít (H_2O_2 , 30% w/w, Merck), natri nitrat (NaNO_3 , Merck), xanh metylen ($\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S}$, Merck), đỏ Công gô ($\text{C}_{32}\text{H}_{22}\text{N}_6\text{Na}_2\text{O}_6\text{S}_2$, Merck).

2.2. Tổng hợp nano oxít sắt

Các hạt nano oxít sắt từ được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt theo quy trình như sau: hỗn hợp của $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ và $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ được hòa tan vào 200 mL nước cất. Sau đó, dung dịch NaOH được thêm vào trong điều kiện khuấy liên tục ($\text{pH} \sim 12$). Hỗn hợp này tiếp đó, được chuyển vào bình thủy nhiệt lõi bằng teflon, thực hiện phản ứng thủy nhiệt ở 150°C / 7 giờ. Sau khi kết thúc phản ứng, sản phẩm được lọc loại bỏ ion, sấy ở 80°C trong 12 giờ.

2.3. Tổng hợp graphen oxít

Graphen oxít (GO) được tổng hợp từ graphit dựa theo phương pháp Hummer's cải tiến như sau: 3 g bột graphit được thêm vào 42 mL H_2SO_4 đặc, làm lạnh và khuấy liên tục trong 30 phút. Thêm từ từ 9 g KMnO_4 vào hỗn hợp, duy trì nhiệt độ không quá 35°C , khuấy tiếp tục trong 30 phút. Nước cất được thêm từ từ vào hỗn hợp, nhiệt độ hệ được duy trì không quá 50°C , tiếp tục khuấy trong 1 giờ. 10,5 mL dung dịch H_2O_2 30% được thêm vào để loại bỏ pemanganat và mangan đioxit còn lại sau phản ứng, sau đó sản phẩm được lọc rửa với axít clohydric loãng và nước cất đến trung tính. Sấy khô ở nhiệt độ 50°C trong chân không.

2.4. Tổng hợp composit GO/ Fe_3O_4

Vật liệu composit GO/ Fe_3O_4 được chế tạo theo quy trình tương tự như quy trình tổng hợp các hạt nano oxít sắt từ: hỗn hợp của $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ và $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ được hòa tan vào 200 mL nước cất đã được phân tán graphen oxít bằng rung siêu âm. Sau đó, dung dịch NaOH được thêm vào trong điều kiện khuấy liên tục ($\text{pH} \sim 12$). Hỗn hợp này tiếp đó, được chuyển vào bình thủy nhiệt lõi bằng teflon, thực hiện phản ứng thủy nhiệt ở 150°C trong 7 giờ. Sau khi kết thúc phản ứng, sản phẩm được lọc loại bỏ ion, sấy ở 80°C trong 12 giờ.

2.5. Các phương pháp khảo sát đặc tính của vật liệu

Vật liệu sau khi tổng hợp được sẽ được đo nhiễu xạ tia X trên máy MiniFlex 600 Rigaku với bức xạ CuK_α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$, $2\theta/\text{steps} = 0,03^\circ/\text{step}$), đo quang phổ hồng ngoại biến đổi Fourier trên thiết bị FT/IR-4600 Jasco trên nền KBr (đo trong

dải 400-4000 cm^{-1}). Hình thái bề mặt của hạt vật liệu được phân tích bằng phương pháp hiển vi điện tử quét trên thiết bị SEM TM 4000 plus Hitachi và tính chất từ của vật liệu được đặc trưng bằng độ từ hóa bão hòa trên hệ thiết bị từ kế mẫu rung (VSM) trong khoảng từ trường từ -11,5 đến 11,5 kOe ở nhiệt độ phòng.

2.6. Khảo sát khả năng xử lý xanh metylen

Một lượng 0,050 g vật liệu hấp phụ được phân tán đều với 50 mL dung dịch xanh metylen đã biết trước nồng độ trong bể rung siêu âm 5 phút, lắc đều trên máy lắc với tốc độ 300 vòng/phút trong 30 phút. Để nghiên cứu các đường hấp phụ đẳng nhiệt, các thí nghiệm được tiến hành trong thời gian 4 giờ, tại nhiệt độ phòng. Các hạt vật liệu được tách ra khỏi dung dịch bằng li tâm. Nồng độ xanh metylen còn lại trong dung dịch được xác định trên thiết bị quang phổ UV-Vis (Thermo Scientific - Genesys 10S), tại bước sóng cực đại $\lambda = 665$ nm. Tiến hành các thí nghiệm với nồng độ xanh metylen lần lượt: 10; 20; 40; 50 và 400 mg/L.

2.7. Khảo sát khả năng xử lý đỏ Công gô

Một lượng 0,100 g vật liệu hấp phụ được phân tán đều với 60 mL dung dịch đỏ Công gô có nồng độ 400 mg/L trong bể rung siêu âm - trong 5 phút, sau đó lắc đều trên máy lắc với tốc độ 300 vòng/phút - trong 30 phút. Để yên trong 4 tiếng tại nhiệt độ phòng. Các hạt vật liệu được tách ra khỏi dung dịch bằng li tâm. Nồng độ đỏ Công gô còn lại trong dung dịch được xác định trên thiết bị quang phổ UV-Vis (Thermo Scientific - Genesys 10S), tại bước sóng cực đại $\lambda = 498$ nm. Tương tự tiến hành các thí nghiệm với nồng độ lần lượt: 10; 20; 40; 50 và 500 mg/L.

2.8. Tính toán kết quả

Dung lượng hấp phụ của vật liệu đối với xanh metylen và đỏ Công gô được tính toán theo công thức (1):

$$q_e = \frac{V(C_0 - C_t)}{W} \quad (1)$$

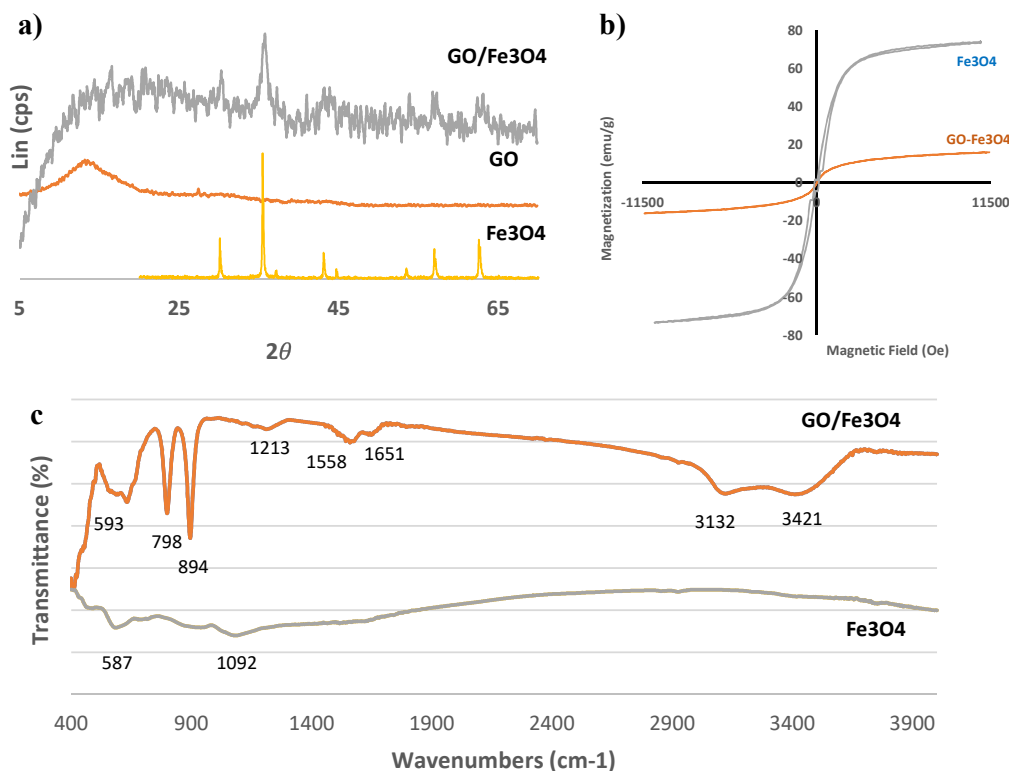
Trong đó: C_0 (mg/L) và C_t (mg/L) tương ứng lần lượt là nồng độ ban đầu và sau khi bị hấp phụ của xanh metylen và đỏ Công gô, W (g) là lượng vật liệu hấp phụ đã sử dụng, và V (L) là thể tích của dung dịch mẫu thí nghiệm.

3. KẾT QUẢ VÀ BÀN LUẬN

3.1. Kết quả khảo sát tính chất của vật liệu

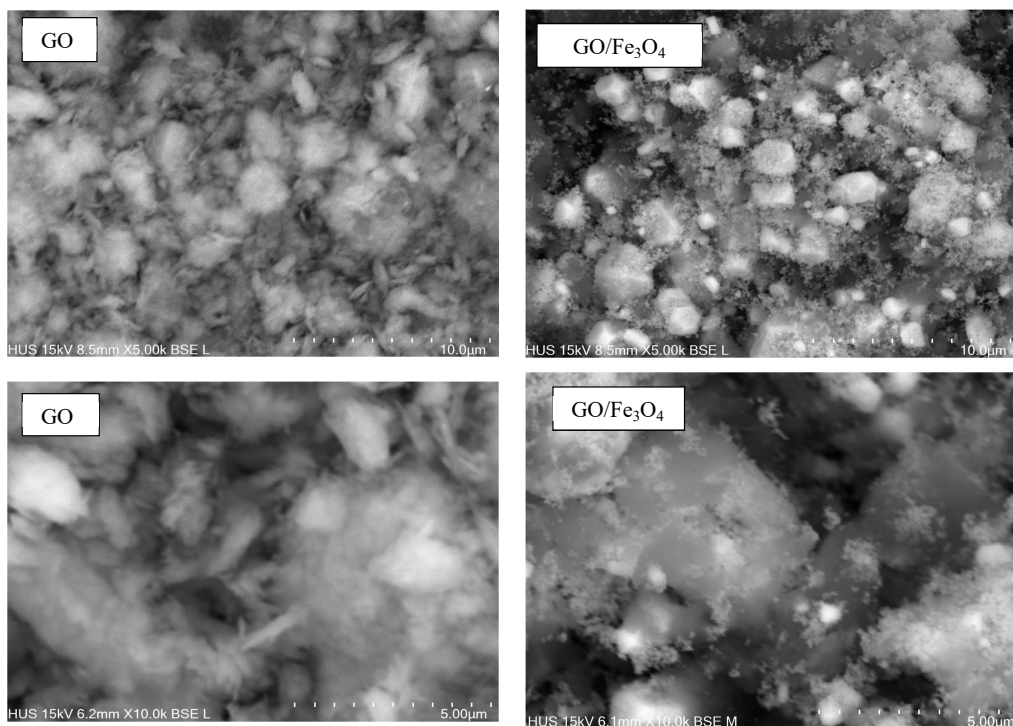
Cấu trúc và thành phần pha của oxit sắt từ, và vật liệu nano composit graphen oxit/oxit sắt từ được đánh giá từ kết quả chụp nhiễu xạ tia X, trình bày trên Hình 1a. Giản đồ nhiễu xạ tia X đã chứng tỏ vật liệu oxit sắt từ chế tạo chủ yếu thuộc pha tinh thể Fe_3O_4 , đặc trưng bởi các đỉnh nhiễu xạ tại vị trí $2\theta = 30,1^\circ$; $35,5^\circ$; $43,1^\circ$; $53,1^\circ$; $57,1^\circ$ và $62,5^\circ$; tương ứng với các mặt lần lượt: (220), (311), (400), (422), (511) và (440) [9]. Trên giản đồ nhiễu xạ tia X của GO thấy rõ đỉnh nhiễu xạ đặc trưng tại $2\theta = 11^\circ$ [6]. Với vật liệu composit $\text{GO}/\text{Fe}_3\text{O}_4$, pha tinh thể của Fe_3O_4 được quan sát khá rõ, ngoài ra cũng có thể nhận ra sự có mặt của GO trong giản đồ nhiễu xạ của vật liệu.

Phổ hồng ngoại của hạt nano oxit sắt và composit của graphen oxit/oxit sắt từ được so sánh trên Hình 1c. Trên phổ hồng ngoại của oxit sắt từ, dải hấp thụ tại 587 và 477 cm^{-1} tương ứng với dao động của liên kết Fe-O trong Fe_3O_4 [10]. Trong phổ hồng ngoại của vật liệu composit $\text{GO}/\text{Fe}_3\text{O}_4$, các dải hấp thụ điển hình của GO đều xuất hiện: 3421 cm^{-1} là dao động của liên kết O-H, dải hấp thụ ở 1651, 1558 cm^{-1} là dao động của liên kết C=C; dải hấp thụ ở 1213 cm^{-1} đặc trưng cho dao động của liên kết C-O trong phenol; dải hấp thụ ở 798 cm^{-1} và 894 cm^{-1} đặc trưng cho dao động của C-H anken hoặc cầu C-O-C, ngoài ra dải hấp thụ đặc trưng của Fe_3O_4 cũng dễ dàng quan sát thấy.



Hình 1. Kết quả khảo sát đặc tính vật liệu: a) Giảm đồ nhiễu xạ tia X; b) Đường cong từ trễ của vật liệu; c) Phổ hồng ngoại

Tính chất từ của các hạt nano oxit sắt và vật liệu composit $\text{GO}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ được đo tại nhiệt độ phòng. Đường cong từ trễ của vật liệu được biểu diễn trên Hình 1b. Các hạt nano oxit sắt từ có từ độ bão hòa $M_s = 73,55 \text{ emu/g}$, kết quả này tương đồng với công bố của D. Morillo [11] và W. Wu [12]. Từ độ bão hòa của vật liệu composit giảm xuống 15,91 emu/g với $\text{GO}/\text{Fe}_3\text{O}_4$, do sự có mặt của graphen oxit có cấu trúc xốp dẫn đến giảm từ tính của vật liệu composit. Tuy nhiên, các hạt vật liệu composit này vẫn có khả năng tách ra khỏi nền mẫu một cách nhanh chóng thông qua một nam châm bên ngoài, có thể ứng dụng thu hồi nhanh vật liệu trong lĩnh vực xử lý môi trường.



Hình 2. Ảnh chụp SEM của các hạt nano oxit sắt từ và vật liệu GO/Fe₃O₄

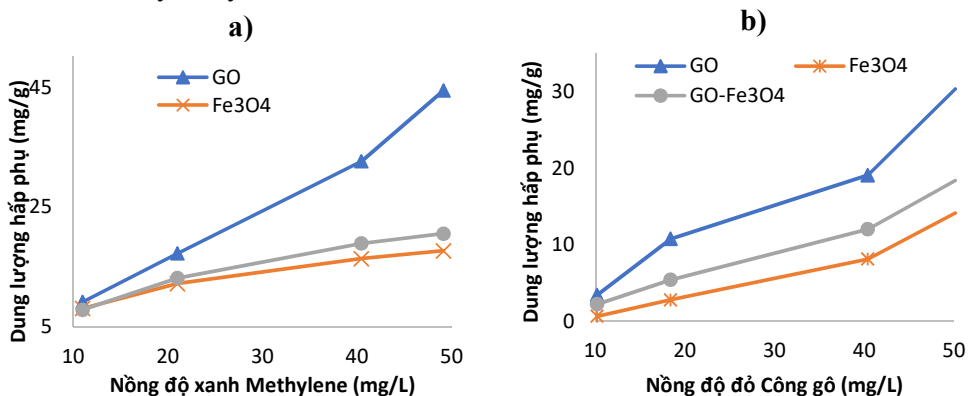
Hình 2 là ảnh chụp SEM của vật liệu oxit sắt từ và GO/Fe₃O₄. Có thể quan sát thấy các hạt Fe₃O₄ với kích thước nhỏ cỡ nm, hình dạng hạt gần cầu, và khá đồng nhất. Từ ảnh chụp SEM của vật liệu composit có thể thấy các hạt nano Fe₃O₄ được phân tán đồng đều trên bề mặt graphene oxit.

3.2. Khả năng hấp phụ xử lý xanh methylen và đỏ Công gô trong môi trường nước

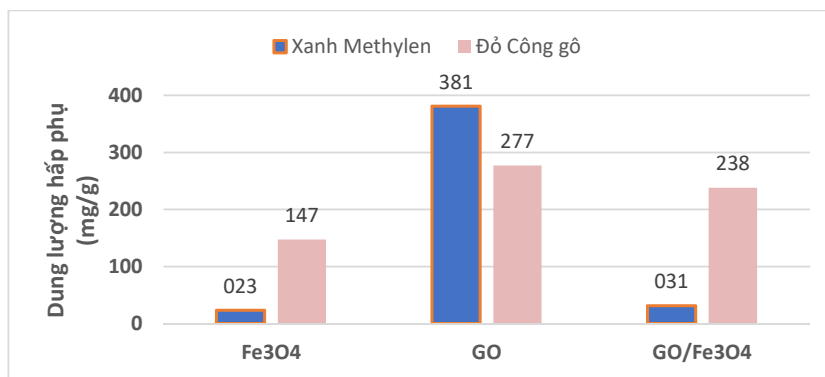
Hình 3a, b đồ thị biểu diễn mối tương quan giữa nồng độ ban đầu và dung lượng hấp phụ của các vật liệu khảo sát đối với xanh methylen và đỏ Công gô. Dung lượng hấp phụ của các vật liệu thử nghiệm đều tăng cùng với sự tăng nồng độ xanh methylen và đỏ Công gô và vẫn chưa đạt tới bão hòa tại khoảng nồng độ khảo sát (50 mg/L).

Kết quả khảo sát dung lượng hấp phụ cực đại (với nồng độ xanh methylen là 400 mg/L và đỏ Công gô là 500 mg/L) kết quả (hình 4) chỉ ra rằng khả năng hấp phụ của vật liệu composit tăng lên đáng kể so với các hạt nano oxit sắt ban đầu (tăng 34% so đối với tác nhân là xanh methylen và 62% đối với tác nhân là đỏ Công gô). Sự khác biệt này là do vật liệu composit GO/Fe₃O₄ có cấu trúc xốp, làm tăng đáng kể diện tích bề mặt riêng của vật liệu. Bên cạnh đó, graphene oxit cũng cung cấp một lượng lớn các nhóm chức trên bề mặt vật liệu (nhóm hydroxyl, carbonyl, carboxyl,...). Điều này càng được chứng minh khi kết quả khảo sát cũng chỉ ra rằng khả năng xử lý của các vật liệu khảo sát có tính chọn lọc hơn đối với đỏ Công gô.

Do xanh methylen có ít nhóm chức có thể tạo cầu liên kết với bề mặt vật liệu trong khi đỏ Công gô có chứa nhiều nhóm chức amin ($-NH_2$) dễ dàng tạo liên kết với các nhóm chức hydroxyl trên bề mặt vật liệu.



Hình 3. Đồ thị biểu diễn kết quả khảo sát khả năng hấp phụ của vật liệu: a) Đồ thị biểu diễn mối tương quan giữa nồng độ xanh methylen và dung lượng hấp phụ của vật liệu. b) Đồ thị biểu diễn mối tương quan giữa nồng độ đỏ Công gô và dung lượng hấp phụ của vật liệu



Hình 4. Đồ thị biểu diễn dung lượng hấp phụ tối đa (mg/g) của các vật liệu thử nghiệm đối với xanh methylen và đỏ Công gô

4. KẾT LUẬN

Trong nghiên cứu này, graphene oxit được điều chế bằng phương pháp Hummers cải tiến, các hạt nano oxit sắt và vật liệu composit GO/Fe₃O₄ được điều chế thành công bằng kỹ thuật thủy nhiệt. Kết quả phân tích thành phần pha, cấu trúc cho thấy các hạt nano oxit sắt từ có hình thái đồng nhất, kích thước hạt đạt kích cỡ nm, tính chất từ tốt và phân tán đồng đều trên bề mặt graphene oxit. Nghiên cứu khả năng hấp phụ của vật liệu với việc loại bỏ xanh methylen và đỏ Công gô trong nước, kết quả chỉ ra rằng hiệu quả xử lý của vật liệu composit cao hơn so với hạt nano oxit sắt từ ban đầu và xử lý chọn lọc hơn với đỏ Công gô. Dựa trên các kết quả thu được trong nghiên cứu này có thể thấy tiềm năng ứng dụng của vật liệu composit GO/Fe₃O₄ trong lĩnh vực xử lý môi trường.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Z. Mahmoudi, S. Azizian and B. Lorestani, *Removal of methylene blue from aqueous solution: A comparison between adsorption by iron oxide nanospheres and ultrasonic degradation*, J. Mater. Environ. Sci., 2014, **5**(5):1332-1335.
2. D. Afzali, M. Rouhani, F. Fathirad, T. Shamspur, and A. Mostafavi, *Nano-iron oxide coated on sand as a new sorbent for removal of arsenic from drinking water*, Desalin. Water Treat., 2016, **57**(28):13030-13037.
3. S. Nethaji and A. Sivasamy, *Graphene oxide coated with porous iron oxide ribbons for 2, 4-Dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) removal*, Ecotoxicol. Environ. Saf., December 2016, **138**:292-297.
4. H. Karimi-Maleh et al., *The role of magnetite/graphene oxide nano-composite as a high-efficiency adsorbent for removal of phenazopyridine residues from water samples, an experimental/theoretical investigation*, J. Mol. Liq., 2020, **298**:112040.
5. M. Parastar, S. Sheshmani, and S. Shokrollahzadeh, *Cross-linked chitosan into graphene oxide-iron(III) oxide hydroxide as nano-biosorbent for Pd(II) and Cd(II) removal*, Int. J. Biol. Macromol., 2021, **166**:229-237.
6. N. Thanh Tuấn, *Nghiên cứu xử lý hiệu quả DDT bằng phương pháp quang xúc tác sử dụng vật liệu nano composite Fe - CuOx /GO; SBA - 15*, Luận án tiến sĩ, 2019.
7. N. T. Quyết, *Nghiên cứu tổng hợp và đặc trưng vật liệu nano-compozit trên cơ sở oxit sắt*, Luận án Tiến sĩ, 2014, **28**:145-158.
8. T. Q. Khánh, *Nghiên cứu tổng hợp vật liệu composite mới Fe-BTC-BDC/GO ứng dụng trong phân hủy quang xúc tác thuốc nhuộm trong môi trường nước*, Tập san sinh viên nghiên cứu Khoa học, 2019, p. 239-242.
9. S. Bishnoi, A. Kumar, and R. Selvaraj, *Facile synthesis of magnetic iron oxide nanoparticles using inedible Cynometra ramiflora fruit extract waste and their photocatalytic degradation of methylene blue dye*, Mater. Res. Bull., March 2017, **97**:121-127.
10. L. Andrade et al., *Synthesis and characterization of magnetic nanoparticles coated with silica through a sol-gel approach (Síntese e caracterização de nanopartículas magnéticas revestidas com sílica através de um processo sol-gel)*, Nano, 2009, **55**:420-424.
11. D. Morillo, G. Pérez, and M. Valiente, *Efficient arsenic(V) and arsenic(III) removal from acidic solutions with Novel Forager Sponge-loaded superparamagnetic iron oxide nanoparticles*, J. Colloid Interface Sci., 2015, **453**:132-141.
12. W. Wu, Z. Wu, T. Yu, C. Jiang, and W. S. Kim, *Recent progress on magnetic iron oxide nanoparticles: Synthesis, surface functional strategies and biomedical applications*, Sci. Technol. Adv. Mater., 2015, **16**(2):23501.

SUMMARY

SYNTHESIS AND APPLICATION OF MAGNETIC COMPOSITE NANOMATERIAL BASED ON GRAPHENE OXIDE TO REMOVE METHYLENE BLUE AND CONGO RED IN WATER

In this study, graphene oxide was prepared by the modified Hummers method, and then iron oxide nanoparticles were deposited on the surface of graphene oxide by hydrothermal method. After synthesis, these materials were characterized via a number of physical methods: X-ray diffraction, Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), vibrating sample magnetometer (VSM) and scanning electron microscopy (SEM/EDX). The results show that the iron oxide particles were synthesized with nano-size, and the material after modified by graphene oxide still retains the magnetism. These materials continue to be evaluated for removing methylene blue and Congo red in the water. The results show that the synthesized composite materials can selectively adsorb methylene blue and Congo red, thereby showing the potential application of magnetic composite materials in the field of wastewater treatment.

Keywords: Composite, iron oxide, graphene oxide, methylene blue, Congo red.

Nhận bài ngày 02 tháng 7 năm 2022

Phản biện xong ngày 16 tháng 8 năm 2022

Hoàn thiện ngày 18 tháng 10 năm 2022

⁽¹⁾ *Phân viện Hóa - Môi trường, Trung tâm Nhiệt đới Việt - Nga*

Liên hệ: Cao Phương Anh

Phân viện Hóa - Môi trường, Trung tâm Nhiệt đới Việt - Nga

Số 63 Nguyễn Văn Huyền, Cầu Giấy, Hà Nội, Việt Nam

Điện thoại: 0979.118.570; Email: caofuonganh@gmail.com