



Chế tạo vật liệu hấp phụ dạng màng graphen oxit/polyvinyl alcohol (GO/PVA)

Synthesis of graphene oxide/ polyvinyl alcohol (GO/PVA) composite film as an adsorbent

Lê Diệu Thu^{1,*}, Trần Vĩnh Hoàng¹

¹*Viện Kỹ thuật Hóa học, Đại học Bách Khoa Hà Nội*

Số 1 Đại Cồ Việt, Hai Bà Trưng, Hà Nội

**Email: thu.ledieu@hust.edu.vn*

Hội thảo "Khoa học và Công nghệ Hóa vô cơ lần thứ V" - Hà Nội 2021

ARTICLE INFO

Received: 15/2/2021

Accepted: 25/6/2021

Published: 30/6/2021

Keywords:

graphene oxide, PVA, hấp phụ, màng, graphene oxide, PVA, adsorption, film

ABSTRACT

In this study, heavy metal ions or organic in the aqueous solution are removed by adsorbent without filtration or centrifugation as well as incorporate magnetic materials into the adsorbent. A composite film GO/PVA from PVA and self – synthesized GO by co – precipitation method has synthesized successfully. This composite was characterized by XRD, SEM, FT-IR to evaluate the properties of this material. The results showed that there was an interaction between GO and PVA so we have tested the adsorption capacity of this composite with Co(II) ions and the obtained efficiency of this process was 99.5% with the initial concentration of solution is 20 mg.L⁻¹. This film is completely capable of removing heavy metal ions from waste water.

Giới thiệu chung

Ô nhiễm môi trường nước và không khí là một vấn đề mang tính cấp thiết trên toàn thế giới khi tốc độ phát triển công nghiệp hóa, đô thị hóa ở các nước ngày càng tăng. Việc xử lý nước thải công nghiệp ở các nước khác nhau đang diễn ra với các mức độ khác nhau nhưng nhìn chung vấn đề ô nhiễm nước – khí thải đang gây ảnh hưởng lớn đến môi trường sống cho cả động thực vật và con người. Theo các kết quả quan trắc và phân tích môi trường, hàm lượng kim loại nặng như đồng Cu, chì Pb, Coban Co... gần các thị trấn và trung tâm công nghiệp lớn hiện đang vượt ngưỡng hơn rất nhiều so với mức cho phép. Asen As có thể gây ung thư, Cadimi Cd có thể gây cao huyết áp, phá hủy các mô và tế bào máu, chì Pb có thể ảnh hưởng đến thần kinh hay thủy ngân Hg có thể gây vô

sinh, là kim loại "cực độc"... Các kim loại này khi vào trong nước sẽ làm thay đổi thành phần hóa lý của nước, ảnh hưởng xấu đến môi trường sinh thái và sức khỏe của con người. Để xử lý kim loại nặng trong nước, người ta thường dùng các phương pháp như: phương pháp kết tủa hóa học [1], phương pháp trao đổi ion [2], thẩm thấu ngược [3], phương pháp điện phân màng hoặc phương pháp hấp phụ [4,5]... trong đó phương pháp hấp phụ không đòi hỏi các trang thiết bị cồng kềnh, đắt tiền; dễ dàng sử dụng và không kén kim loại nặng được sử dụng nhiều hơn cả. Trong các vật liệu được lựa chọn làm chất hấp phụ thì graphen và các dẫn xuất của nó như graphen oxit (GO), graphen oxit khử (rGO), cacbon hoạt tính... nổi lên là các ứng cử viên sáng giá do có diện tích bề mặt riêng lớn, gồm nhiều nhóm chức chứa oxi hoạt động nên dễ dàng tạo các bẫy hút điện tử, tạo điều kiện

thuận lợi cho quá trình hấp phụ... Do vậy, có khá nhiều công trình nghiên cứu trong và ngoài nước khảo sát về khả năng hấp phụ của nhóm vật liệu này. Nhóm tác giả H. Q. Ánh và cộng sự thuộc Viện Hàn lâm khoa học và công nghệ Việt Nam kết hợp với trường Đại học Công nghiệp Việt Trì năm 2015 đã công bố các nghiên cứu về quá trình hấp phụ thuốc nhuộm RR195 trên vật liệu graphen và graphen oxit [6]. Theo đó, sản phẩm GO tách lớp bằng lò vi sóng cho độ hấp phụ cực đại đạt 212,7 mg/g, GO tách lớp bằng kỹ thuật siêu âm cho độ hấp phụ cực đại đạt 58,8 mg/g và rGO cho độ hấp phụ cực đại là 250 mg/g. Các kết quả nghiên cứu cho thấy vật liệu rGO cho độ hấp phụ cao hơn cả. Tuy nhiên, nhóm tác giả chưa đề cập đến khả năng thu hồi và tái sử dụng của vật liệu. Nhóm tác giả N. H. Hiếu và cộng sự [7] thuộc trường Đại học Bách Khoa Hồ Chí Minh cũng công bố khả năng hấp phụ ion Pb^{2+} trên vật liệu Fe_3O_4 /graphen oxit có thể đạt độ hấp phụ cực đại là 54,64 mg/g. Nghiên cứu chỉ ra khả năng thu hồi vật liệu dễ dàng nhờ tính chất từ của vật liệu khi kết hợp graphen oxit với sắt từ. Hiện, hướng nghiên cứu chế tạo vật liệu hấp phụ dạng màng rất ít công trình nghiên cứu trong nước công bố. Với định hướng không sử dụng các chất từ nhưng vẫn có khả năng thu hồi chất hấp phụ dễ dàng sau quá trình sử dụng, trong nghiên cứu này, chúng tôi đã nghiên cứu tổng hợp vật liệu hấp phụ graphen oxit trên nền PVA dạng màng và bước đầu khảo sát khả năng hấp phụ của vật liệu với ion coban (II).

Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

Nguyên liệu

Các hóa chất sử dụng cho thí nghiệm gồm: graphit với độ tinh khiết > 99% - Sigma Aldrich, $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ (> 99%) - Sigma Aldrich, $KMnO_4$, $NaNO_3$, axit H_2SO_4 98%, H_2O_2 30%, polyvinyl alcohol - PVA đều là các hóa chất tinh khiết dạng AR, được sử dụng trực tiếp mà không cần qua bất kỳ bước tinh chế nào.

Tổng hợp GO đi từ graphit theo phương pháp Hummer's

Vật liệu GO được tổng hợp theo phương pháp Hummer [10], theo đó một lượng graphit mong muốn được đem đi hòa cùng dung dịch axit H_2SO_4 đậm đặc 98%. Kiểm soát nhiệt độ phản ứng ở $4^\circ C$ bằng dung dịch nước muối đá và khuấy đều trên máy khuấy từ trong vòng 2 giờ. Thêm từ từ từng lượng nhỏ hỗn hợp $KMnO_4$ và $NaNO_3$ vào bình phản ứng trên, phản ứng tỏa nhiệt sẽ nâng nhiệt độ bình phản ứng lên khoảng

$40^\circ C$. Duy trì quá trình khuấy hỗn hợp trên trong vòng 8 giờ để quá trình oxi hóa diễn ra sâu. Sau khoảng thời gian trên, một lượng lớn nước cất được thêm vào bình phản ứng để làm loãng nồng độ các chất có trong bình, bổ sung thêm dung dịch H_2O_2 10% để dập tắt phản ứng oxi hóa, đưa các ion Mn^{+7} nếu còn về dạng Mn^{2+} . Sản phẩm được lọc, rửa nhiều lần bằng nước cất để đưa pH của dung dịch về môi trường trung tính. Sấy khô sản phẩm trong tủ sấy ở $80^\circ C$ trong vài giờ và đem đi sử dụng. Sản phẩm có màu đen đặc trưng.

Tổng hợp vật liệu hấp phụ GO/PVA dạng màng

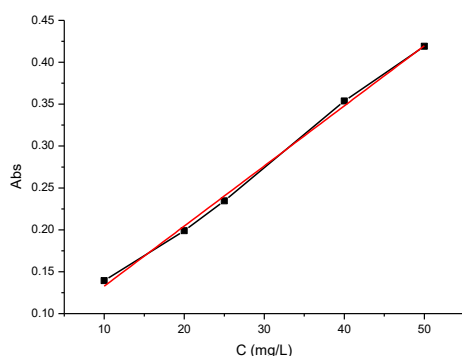
Để tổng hợp vật liệu màng GO/PVA, 0,05 g GO vừa tổng hợp được đem đi siêu âm trong 40ml nước cất. Ở 1 bình khác, 5 g PVA được đem đi hòa tan trong 40ml nước cất, gia nhiệt và giữ nhiệt độ bình ở $90^\circ C$. Khi quá trình hòa tan PVA đã diễn ra hoàn toàn, toàn bộ GO được phân tán tốt trong nước cất thì ta tiến hành trộn hai dung dịch trên với nhau, duy trì khuấy hỗn hợp trong vòng 1 giờ tại nhiệt độ phòng cho quá trình trộn lẫn là tối ưu. Hỗn hợp sau khi trộn được đổ vào các đĩa petri với khối lượng hỗn dịch như nhau, sấy nhẹ ở $40^\circ C$ trong tủ sấy cho đến khi hỗn hợp khô hoàn toàn ta sẽ thu được vật liệu dạng màng GO/PVA. Quy trình tổng hợp trên được tham khảo theo nghiên cứu của nhóm tác giả Ning Wang [8] nhưng đã được đơn giản hóa để phù hợp với điều kiện nghiên cứu (đổ trực tiếp hỗn hợp lên đĩa petri thay vì làm đông hỗn hợp ở $-10^\circ C$ và ngâm vật liệu trong dung dịch cồn 3 lần, mỗi lần 2 giờ).

Vật liệu màng tổng hợp được sẽ được đem đi phân tích XRD trên thiết bị Siemens D – 5000 với bức xạ $Cu - K_\alpha$ (bước sóng $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) đặt tại Khoa Công nghệ Hóa học, trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQGHN; khảo sát các đặc trưng bề mặt của vật liệu thông qua phương pháp đo SEM được tiến hành đo trên thiết bị S-4800 Hitachi của Viện vệ sinh dịch tễ Trung Ương và phổ hồng ngoại FTIR trên máy Shimadzu tại trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQGHN.

Khảo sát khả năng hấp phụ ion $Co(II)$ trên vật liệu màng GO/PVA

Chuẩn bị dung dịch chuẩn với nồng độ ion $Co(II)$ trong mẫu là 20 mg.L^{-1} , cân 0,3 g chất hấp phụ rồi tiến hành ngâm chất hấp phụ trong 20 mL dung dịch. Chất hấp phụ có thể được lấy trực tiếp ra ngoài dung dịch mà không cần dùng bất kỳ công cụ hỗ trợ nào khác nhằm xác định nồng độ dung dịch sau những khoảng thời gian xác định và xác định thời gian bão hòa. Nồng độ

ion Co(II) không hấp phụ được xác định bằng cách đo phổ UV-vis trên máy Agilent 8453 tại bước sóng 620 nm, dựa vào đường chuẩn về quan hệ giữa độ hấp thụ A và nồng độ dung dịch Co(II). Đường chuẩn được xây dựng như sau: chuẩn bị một loạt các dung dịch Co(II) với nồng độ từ 10; 20; 25, 40 và 50 mg.L⁻¹; đo phổ UV-vis các dung dịch với nồng độ khác nhau ta sẽ thu được các giá trị độ hấp thụ A tương ứng. Thiết lập phương trình quan hệ giữa độ hấp thụ A và nồng độ dung dịch Co(II). Kết quả được chỉ ra như sau:



Hình 1: Đường chuẩn độ hấp thụ dung dịch Co(II) với các nồng độ khác nhau khi đo UV - Vis tại bước sóng 620 nm

Phương trình đường chuẩn có dạng $A = 0,0072.C + 0,061$ với hệ số $R^2 = 0,996$ chứng tỏ đường chuẩn có độ chính xác cao (hình 1).

Hiệu suất quá trình hấp phụ (H) và dung lượng hấp phụ (q) được tính theo công thức:

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

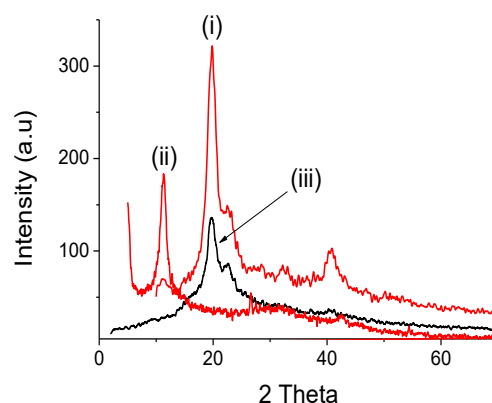
$$q = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m}, \text{ mg/g} \quad (2)$$

trong đó: C_0 , C_e là nồng độ ban đầu và nồng độ tại thời điểm cân bằng của dung dịch Co(II), (mg.L⁻¹). V là thể tích dung dịch Co(II) sử dụng cho quá trình hấp phụ (L), m là khối lượng chất hấp phụ đem sử dụng (g).

Kết quả và thảo luận

Giản đồ nhiễu xạ tia X- XRD

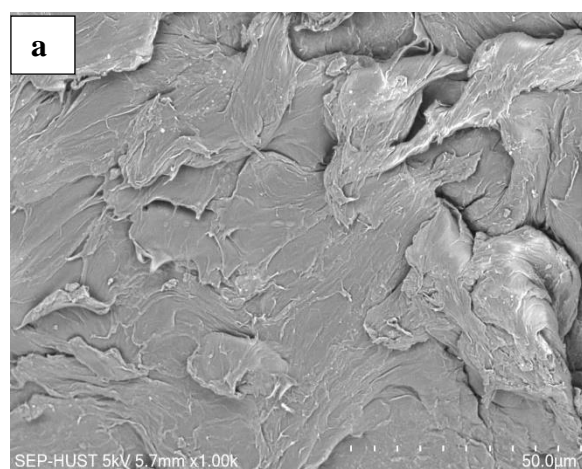
Giản đồ nhiễu xạ tia X của mẫu GO được biểu diễn trên hình 2 (ii). Theo đó, đỉnh nhiễu xạ ứng với góc $2\theta = 11.34^\circ$ tương ứng với chỉ số mặt Miller (001) là đỉnh đặc trưng cho graphen oxit [8].

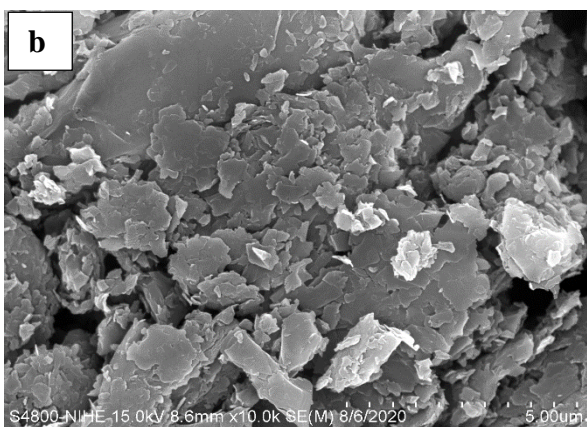


Hình 2: Giản đồ nhiễu xạ tia X của PVA (i), GO (ii), GO/PVA (iii)

Trong khi đó, với mẫu GO/PVA (iii) xuất hiện một đỉnh nhiễu xạ tại góc $2\theta = 19.65^\circ$. Đây là đỉnh nhiễu xạ đặc trưng cho sự hình thành của tinh thể PVA và được chứng minh bằng giản đồ nhiễu xạ tia X của mẫu PVA (hình 2 (i)). Điều này chứng tỏ phân tử PVA đã kết hợp thành công với vật liệu GO và góp phần làm giảm sự sai lệch về cấu trúc của GO [9]. Theo tác giả Ning Wang [8], khi kết hợp GO với vật liệu PVA thì đỉnh nhiễu xạ đặc trưng cho GO sẽ dịch chuyển về góc $2\theta \approx 6^\circ$, tuy nhiên, với các kết quả thu được trên đây ta thấy không thu được đỉnh nhiễu xạ nào ứng với góc tương ứng trên. Điều này có thể được giải thích là do lượng GO đem đi sử dụng trong mẫu nghiền cứu quá nhỏ. Theo phương trình Bragg: $2d \sin\theta = \lambda$ trong đó λ là bước sóng, d là khoảng cách giữa các mặt phẳng nguyên tử thì d001 của mẫu graphene oxit là 0.7804 nm và của mẫu GO/PVA là 0.452 nm.

Hình thái học bề mặt vật liệu SEM



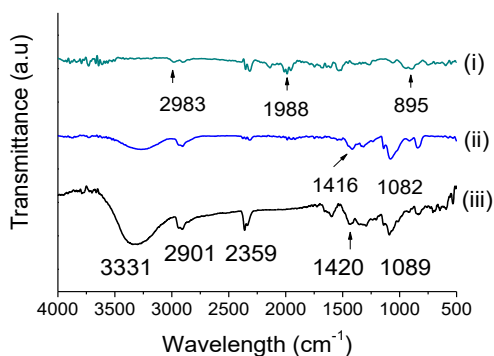


Hình 3: Ảnh SEM của vật liệu PVA (a) và GO/PVA (b)

Hình thái học bề mặt của vật liệu - ảnh SEM được chỉ ra trên hình 3, qua đó ta thấy vật liệu PVA (ảnh a) có bề mặt khá gồ ghề, gồm nhiều đám cuộn với nhau. Khi kết hợp với vật liệu GO, GO/PVA (ảnh b) có cấu trúc mao quản được tạo bởi vô số các tấm GO vô cùng nhỏ xếp chồng lên nhau. Dạng cấu trúc này của vật liệu được chỉ ra có thể là do nhóm hydroxyl của PVA đã liên kết với nhóm chức chứa oxy của GO để duy trì mạng lưới tấm của GO/PVA [9]. Kết quả này phù hợp với kết quả XRD thu được phía trên.

Phổ hồng ngoại FT-IR

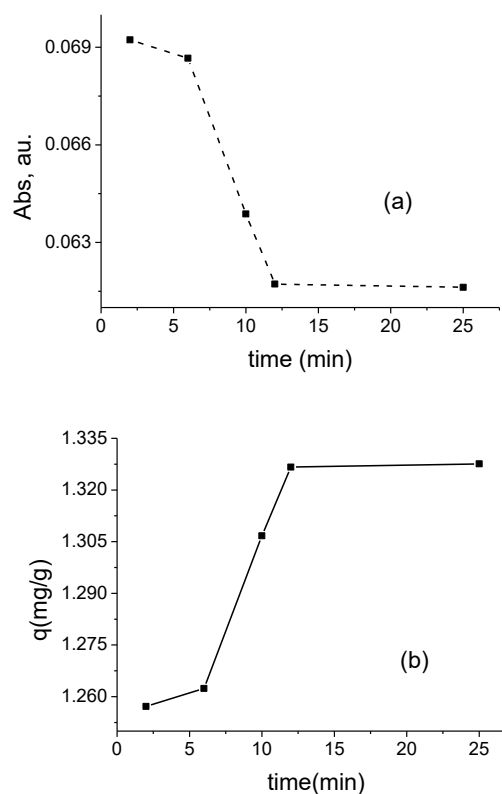
Phổ FT-IR của mẫu GO, PVA và mẫu GO/PVA thể hiện trên hình 4. Các đỉnh ở 3331 cm^{-1} hoặc 3328 cm^{-1} đặc trưng cho liên kết O-H của nước hấp phụ. Đỉnh ở 2901 cm^{-1} đặc trưng cho liên kết C-H của nhóm metylen trong PVA. Đỉnh hấp thụ tại số sóng 1416 cm^{-1} đặc trưng cho nhóm C=O của carboxylat trong mẫu GO. Đỉnh hấp thụ tại số sóng 1082 cm^{-1} đặc trưng cho nhóm C - O xuất hiện trong mẫu PVA đồng thời trong mẫu GO/PVA chứng tỏ có đã sự liên kết giữa PVA và GO trong vật liệu. Như vậy, từ các kết quả phân tích XRD, SEM và FT-IR ta có thể khẳng định, vật liệu tổng hợp được bao gồm GO và PVA.



Hình 4: Phổ hồng ngoại FT – IR của mẫu (i) GO, (ii) PVA và (iii) GO/PVA

Khảo sát khả năng hấp phụ ion Co(II) trên vật liệu màng GO/PVA

Phổ UV- Vis của dung dịch bão hòa ion Co(II) theo thời gian được chỉ ra trên hình 5a. Theo đó, khi thời gian hấp phụ tăng dần thì cường độ hấp phụ Abs của dung dịch giảm dần (hay dung lượng hấp phụ q tăng dần – hình 5b tương ứng) và đạt giá trị không đổi sau 12 phút. Như vậy, thời gian bão hòa của quá trình hấp phụ trên 0,3 g vật liệu màng là 12 phút, dung lượng hấp phụ $q = 1.3\text{ mg/g}$ và hiệu suất của quá trình hấp phụ đạt 99,5%. Quá trình hấp phụ đạt bão hòa trong khoảng thời gian rất ngắn với hiệu suất cao có thể được giải thích như sau: (i) trong những khoảng thời gian đầu, khi số tâm hoạt động trên bề mặt vật liệu còn lớn, các ion Co(II) dễ dàng bị hấp phụ lên các tâm này; (ii) lượng chất hấp phụ đem sử dụng có thể là quá nhiều trong khi nồng độ đầu dung dịch nhỏ (20 mg/L) nên quá trình hấp phụ diễn ra thuận lợi. Các nghiên cứu sâu hơn về ảnh hưởng của lượng chất hấp phụ cũng như nồng độ ban đầu của dung dịch Co(II), khả năng tái sử dụng vật liệu cần được nghiên cứu sâu hơn để đưa ra kết luận cuối về điều kiện tối ưu cho quá trình hấp phụ ion Co(II) lên vật liệu màng GO/PVA.



Hình 5: Phổ UV – Vis (a) và đường biểu diễn dung lượng hấp phụ (b) của mẫu theo thời gian hấp phụ. Điều kiện thí nghiệm ($\text{pH} = 7$, mchất hấp phụ = 0,3 g, $T = 298\text{K}$, $C_0 = 20\text{ mg.L}^{-1}$)

<https://doi.org/10.51316/jca.2021.042>

Kết luận

Vật liệu màng GO/PVA đã được tổng hợp thành công đi từ nguyên liệu là graphit và polymer PVA. Các kết quả XRD, FT-IR và SEM đã khẳng định có sự liên kết giữa GO và PVA. Bước đầu thử nghiệm khả năng hấp phụ của vật liệu với ion Co(II) cho thấy ở điều kiện thường (pH = 7, T = 298K) quá trình hấp phụ đạt bão hòa sau 12 phút và vật liệu có khả năng hấp phụ ion Co(II) với hiệu suất 99,5%. Các thí nghiệm sâu về khả năng hấp phụ ion kim loại Co(II) cần được nghiên cứu đầy đủ hơn trong tương lai.

Lời cảm ơn

Bài báo được thực hiện dưới sự hỗ trợ của đề tài cấp Trường mã số T2018-PC-232.

Tài liệu tham khảo

1. A. Kapoor and T. Viraraghavan, *Biores. Technol.* 53 (1995) 195-206. [https://doi.org/10.1016/0960-8524\(95\)00072-M](https://doi.org/10.1016/0960-8524(95)00072-M)
2. H. V. Huệ, Nhà Xuất Bản Khoa Học và Kỹ Thuật Hà Nội, 2002 100 - 120
3. M. S. Atab, A. Smallbone, A. P. Roskilly, *J. Books*, 444(2018) 44-52. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2018.07.008>
4. P. J. Regalbuto, J. Monnier, K. Punyawudho, *Intern. J. Hydro. Energy* 44(2019) 26361-26372 <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.08.110>
5. L. V. Cát, Hà Nội: NXB thống kê, 2002, p. 85 - 100
6. H. Q. Ánh, Q. T. T. Trang, V. Đ. Ngọ, L. T. M. Hoa, L. H. Giang, N. K. Quang, V. A. Tuấn, *Tạp chí Phân tích Hóa, Lý - Sinh học* 20 (2015) 40 -45.
7. L. M. Đại, Đ. N. Nhiệm, P. Đ. Thắng, V. T. Ninh, P. N. Chúc, *Tạp chí Hóa học* 49 (2011) 661 – 665.
8. N. Wang, P. Chang, P. Zheng, X. Ma, *Appl. Surf. Sci.* 314(2014) 815 – 821. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.07.075>
9. Y. Yu, G. Zhang, L. Ye, *J. Appl. Polymer Sci.* 136(2018) 318 – 322. <https://doi.org/10.1002/app.47318>
10. H. V. Tran, L. T. Bui, D. H. Le, C. D. Huynh, A. X. Trinh, *Mater. Res. Express* 4(2017) 035701. <https://doi.org/10.1088/aa6096>