

## Khảo sát khả năng hấp phụ xanh metylen của vật liệu màng graphen oxit/polyvinyl alcohol

Study on the Adsorption of Methylene Blue on Graphene Oxide/ Polyvinyl Alcohol Composite Film

Lê Diệu Thư\*, Trần Vĩnh Hoàng

Viện Kỹ thuật Hóa học, Trường Đại học Bách khoa Hà Nội, Hà Nội, Việt Nam

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

### Tóm tắt

Trong nghiên cứu này, để đánh giá khả năng hấp phụ của vật liệu graphen oxit (GO) trên nền polyme polyvinyl alcohol (PVA), chất màu xanh metylen (MB) được lựa chọn làm đối tượng khảo sát. Các kết quả chỉ ra rằng, sau 93 phút quá trình đạt cân bằng và khoảng 86% MB đã bị hấp phụ. Khảo sát các thông số ảnh hưởng đến quá trình hấp phụ như nhiệt độ, pH... cho thấy pH tối ưu cho quá trình hấp phụ là 7 và ở điều kiện kiểm độ hấp phụ của vật liệu là rất nhỏ (<0,15 mg/g). Quá trình hấp phụ được tiến hành lặp lại 3 lần để đánh giá khả năng tái sử dụng của vật liệu tổng hợp được. Sau 3 vòng tái sinh, gần 80% MB vẫn tiếp tục bị hấp phụ trên vật liệu. Do vậy, vật liệu hứa hẹn cho khả năng hấp phụ chất màu tốt và có khả năng tái sinh, tái sử dụng cao góp phần làm giảm giá thành của vật liệu, giảm ô nhiễm môi trường.

Từ khóa: graphene oxide, PVA, hấp phụ, tái sử dụng.

### Abstract

With the aim of investigating the adsorption capacity of graphene oxide/polyvinyl alcohol (GO/PVA) polymer (the adsorbent), methylene blue is selected as an object to assess the adsorption capacity. The results showed that, after 93 minutes, the adsorption gets the equilibrium state and 86% of methylene blue is adsorbed. Temperature, pH are also studied to find the optimum conditions for the adsorption whereby pH 7 has the highest adsorption capacity and in the base environment, the obtained adsorption capacity is very low (<0,15 mg/g). After repeating this process triple times on the same adsorbent (the adsorbent is treated after using each time), there is still 80% of methylene blue is adsorbed. This saves money and protects the environment, so this material promises to be a suitable alternate for adsorbents.

Keywords: graphene oxide, PVA, adsorption, reused.

### 1. Giới thiệu

Graphen, được biết đến là một tấm phẳng dày bằng một nguyên tử cacbon với các liên kết  $sp^2$ , trong những năm gần đây được ứng dụng rộng rãi trong các ngành công nghiệp điện tử như làm pin năng lượng mặt trời, biosensor, quang xúc tác... do các đặc tính quang, nhiệt, điện và cơ lý tuyệt vời của nó. Graphen oxit (GO) với diện tích bề mặt lý thuyết đạt gần 3000  $m^2/g$  cùng rất nhiều các nhóm chức như hydroxyl-OH, carboxyl C=O, epoxy... là ứng cử viên tuyệt vời cho quá trình hấp phụ chất màu hữu cơ, các ion kim loại nặng trong dung dịch nước. Đã có rất nhiều nghiên cứu sử dụng GO như một chất hấp phụ cho quá trình xử lý nước thải trong những năm gần đây [1,2]. Nhược điểm của chúng là kích thước bé nên khả năng thu hồi, tái sử dụng còn hạn chế. Để giải quyết vấn đề này, một số nhóm nghiên cứu đã hướng tới tạo vật liệu composite kết hợp GO với các polymer dạng màng để dễ dàng tách vật liệu khỏi dung dịch [3-5]. Polyme polyvinyl alcohol (PVA) là một polyme tổng hợp hòa tan trong nước, không độc hại và thường được ứng dụng trong y học do có độ

tương thích sinh học cao. Tuy nhiên, tính chất cơ học của PVA chưa thực sự tốt và có tính giữ nước do có đầu ưa nước làm hạn chế phần nào các ứng dụng của polyme này. Các nghiên cứu đã chỉ ra rằng khi kết hợp GO/PVA, độ bền kéo đã tăng lên 132% và cường độ nén được cải thiện hơn 36% chỉ với 0,8% GO được bổ sung [6]. Piming Ma và cộng sự [6] chỉ ra, khi sử dụng vật liệu PVA/GO/Chitosan để hấp phụ ion  $Cu^{2+}$ , dung lượng hấp phụ có thể đạt 162 mg/g, cao hơn hẳn so với vật liệu PVA/Chitosan. Khi tiến hành tổng hợp và khảo sát khả năng hấp phụ của xanh metylen trên vật liệu GO/PVA, Ning Wang và cộng sự [7] đã sử dụng công nghệ làm đông hỗn hợp ở  $-10\text{ }^{\circ}C$  và ngâm vật liệu trong dung dịch còn 3 lần, mỗi lần 2 giờ, trong đó, hàm lượng polymer PVA sử dụng khá thấp (tác giả chỉ sử dụng 0,045g PVA/ 0,136 g GO cho mẫu vật liệu); các kết quả chỉ ra rằng dung lượng hấp phụ cực đại của vật liệu có thể đạt đến 571,4 mg/g, không những vậy, vật liệu còn có khả năng hấp phụ còn và đầu đầu nành cao hơn hẳn so với vật liệu khử GO... Do vậy, đây hứa hẹn là một vật liệu có khả năng hấp phụ chất màu trong dung dịch nước tốt. Trong nghiên cứu này, chúng tôi đã tổng hợp vật liệu GO/PVA bằng phương pháp trộn dung dịch trực tiếp rồi đem sấy trong tủ sấy. Lượng polymer sử dụng cao hơn rất nhiều so với

lượng GO. Nghiên cứu sẽ tập trung vào quá trình khảo sát khả năng hấp phụ của vật liệu GO/PVA tự tổng hợp trên chất màu MB.

## 2. Phương pháp

### 2.1. Nguyên liệu

Axit sulfuric ( $H_2SO_4$  98%), natri nitrat ( $NaNO_3$ ), kali pemanganat ( $KMnO_4$ ), hydro peroxit ( $H_2O_2$  - 30%),  $FeCl_3.6H_2O$ ,  $FeSO_4.4H_2O$ , axit axetic ( $CH_3COOH$  - 30%) được đặt mua từ hãng Sigma. NaOH và HCl được đặt mua từ công ty hóa chất Đức Giang. MB, Graphit, Polyvinyl alcohol là các hóa chất tinh khiết dạng AR được sử dụng ngay mà không cần qua bất cứ khâu xử lý nào.

### 2.2. Thực nghiệm

Graphen oxid được tổng hợp từ graphit theo phương pháp Hummer [8]. Sau khi tổng hợp, 0,05 g GO được đem đi phân tán trong dung dịch nước bằng bể siêu âm. Polyme PVA (5g) được hòa tan trong nước cất cho đến khi tan hoàn toàn rồi được tiến hành trộn lẫn với dung dịch GO phía trên. Hỗn hợp sau trộn lẫn được tiến hành sấy ở  $50\text{ }^\circ\text{C}$  và đem đi sử dụng cho quá trình hấp phụ.

Dung dịch gốc xanh metylen được pha với nồng độ MB 10 mg/L.

Để khảo sát khả năng hấp phụ của vật liệu, 0,1 g mẫu GO/PVA được cho vào bình chứa 20 ml dung dịch MB 10 mg/L, bọc kín bình phản ứng bằng giấy bạc để tránh ảnh hưởng của ánh sáng đến quá trình hấp phụ MB. Sau những khoảng thời gian nhất định, 1 ml mẫu được lấy ra và tiến hành đo phổ UV- vis liên tục tại bước sóng 660 nm. Các thí nghiệm được tiến hành lặp lại ít nhất hai lần để đánh giá độ chính xác của phép đo. Nồng độ dung dịch MB không bị hấp phụ được tính toán dựa vào đường chuẩn về quan hệ giữa độ hấp thụ A và nồng độ dung dịch MB. Đường chuẩn được xây dựng như sau: chuẩn bị một loạt các dung dịch MB với nồng độ từ 1; 2,5; 5; 7,5 và 10 mg/L; 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 MB. Kết quả được chỉ ra như sau:

Phương trình đường chuẩn có dạng  $A = 0,0611x - 0,0633$  với hệ số  $R^2 = 0,992$  chứng tỏ đường chuẩn có độ chính xác cao (Hình 1).

Độ hấp phụ  $q$  (mg/g) được xác định theo công thức:

$$q = \frac{(C_o - C_e).V}{m} \quad (1)$$

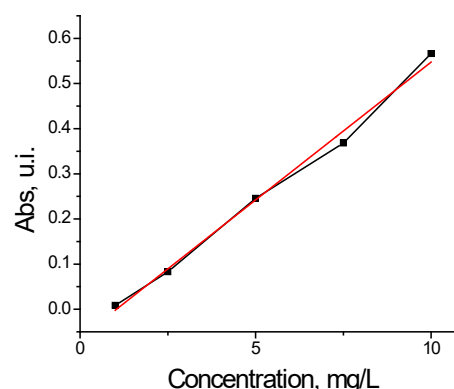
trong đó:  $C_o$  là nồng độ ban đầu của dung dịch MB (mg/L);  $C_e$  là nồng độ dung dịch MB sau hấp phụ tại thời điểm  $t$  (mg/L);  $V$  là thể tích dung dịch MB đem

sử dụng ( $L$ ) và  $m$  là khối lượng chất hấp phụ sử dụng (g).

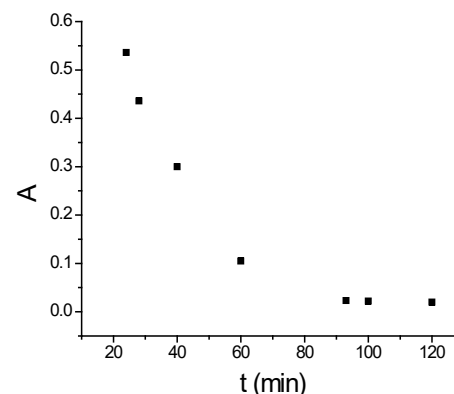
Hiệu suất hấp phụ ( $H$ ) được xác định theo công thức:

$$H = \frac{C_o - C_e}{C_o} . 100\% \quad (2)$$

Vật liệu sau khi hấp phụ sẽ được khảo sát để đánh giá khả năng tái sử dụng của vật liệu. Đầu tiên chất hấp phụ sẽ được rửa sạch với nước cất sau đó ngâm trong dung dịch HCl 0,01M trong vòng 1 ngày. Sau 24 giờ, chất hấp phụ được lấy ra và rửa sạch bằng nước cất nhiều lần, tiến hành sấy vật liệu ở  $40\text{ }^\circ\text{C}$  trong vòng 24 giờ và đem tái hấp phụ lại dung dịch.



Hình 1. Đường chuẩn độ hấp thụ dung dịch MB với các nồng độ khác nhau khi đo UV - Vis tại bước sóng 660 nm



Hình 2. Ảnh hưởng của thời gian tiếp xúc đến độ hấp phụ của vật liệu. Điều kiện thí nghiệm:  $T = 35\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $m$  chất hấp phụ = 0,1 g, pH = 7

## 3. Kết quả và thảo luận

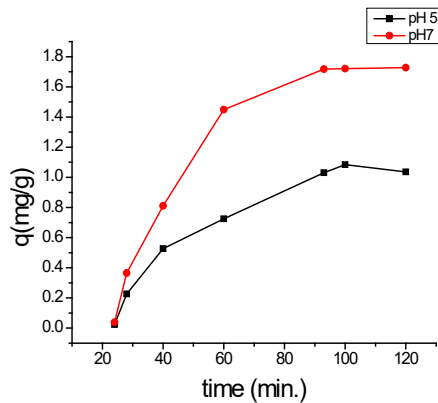
### 3.1. Khảo sát thời gian tiếp xúc

Để xác định thời điểm quá trình đạt cân bằng, thí nghiệm được tiến hành ở nhiệt độ  $35\text{ }^\circ\text{C}$ , lượng chất hấp phụ 0,1 g trong các khoảng thời gian khác nhau. Kết quả được chỉ ra trên Hình 2. Theo đó, độ hấp thụ A giảm dần theo thời gian và đạt bão hòa sau 93 phút. Điều này chứng tỏ dung dịch MB đã bị vật

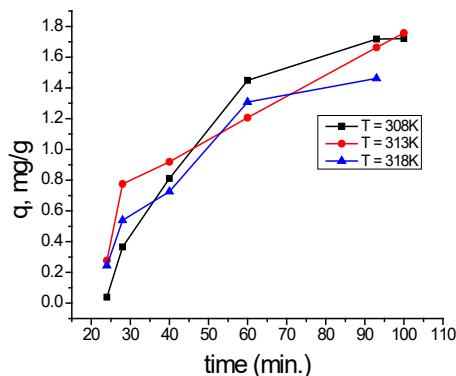
liệu GO/PVA hấp phụ và sau 93 phút thì quá trình đạt bão hòa với hiệu suất quá trình là 86%, độ hấp phụ  $q = 1,73$  mg/g.

### 3.2. Ảnh hưởng của pH

Một trong những yếu tố quan trọng ảnh hưởng đến khả năng hấp phụ MB của vật liệu polyme GO/PVA là pH trong dung dịch. Để khảo sát ảnh hưởng của pH đến quá trình hấp phụ, quá trình sẽ được tiến hành đo độ hấp phụ trong khoảng pH từ 5 đến 9 dùng dung dịch HCl 0,1M và NaOH 0,1M để điều chỉnh. Các kết quả được chỉ ra trên Hình 3. Theo đó, cùng với sự tăng pH, dung lượng hấp phụ cũng tăng dần và đạt cao nhất ở pH = 7. Điều này có thể được giải thích là do trong môi trường axit tồn tại nhiều ion H<sup>+</sup> dẫn đến có sự cạnh tranh giữa các phân tử MB và ion H<sup>+</sup> trong việc hình thành các lực hút tĩnh điện với các nhóm chức trái dấu trên vật liệu GO và PVA dẫn tới dung lượng hấp phụ ở môi trường pH thấp là không cao. Ở pH = 9, các giá trị về dung lượng hấp phụ theo thời gian thu được rất nhỏ (< 0,15 mg/g), điều này có thể được giải thích là do trong môi trường kiềm, xanh metylen có thể đã bị thay đổi cấu trúc do quá trình demetyl hóa từng bước [9]. Như vậy, pH = 7 là pH tối ưu cho quá trình hấp phụ MB trên vật liệu GO/PVA ở nhiệt độ  $T = 308$  K.



Hình 3. Ảnh hưởng của pH đến quá trình hấp phụ MB trên GO/PVA ( $C_o = 10$  mg/L,  $T = 308$ K)



Hình 4. Ảnh hưởng của nhiệt độ đến quá trình hấp phụ MB trên GO/PVA ( $C_o = 10$  mg/L,  $m = 0,1$ g, pH = 7)

### 3.3 Ảnh hưởng của nhiệt độ

Nhiệt độ ảnh hưởng rất lớn đến quá trình hấp phụ vật liệu trong dung dịch. Trong nghiên cứu này, chúng tôi đã sử dụng bình điều nhiệt để khống chế nhiệt độ bình phản ứng ở các nhiệt độ từ 35 °C đến 45 °C và khảo sát sự thay đổi của dung lượng hấp phụ theo các giá trị nhiệt độ này. Kết quả được chỉ ra trên Hình 4.

Từ Hình 4 ta thấy, nhiệt độ càng cao thì độ hấp phụ  $q$  càng giảm. Điều này có thể được giải thích là do ở nhiệt độ cao lực hút tĩnh điện bị suy giảm đi làm giảm khả năng hấp phụ của vật liệu [7]. Hơn nữa, nhiệt độ cao là điều kiện không thuận lợi cho polyme PVA. Như vậy ta có thể dự đoán là quá trình hấp phụ MB trên GO/PVA là quá trình thích hợp ở nhiệt độ thấp. Các dữ liệu nhiệt động học như hằng số cân bằng  $K$ , nhiệt phản ứng  $\Delta H^\circ$  (kJ/mol), entropy của quá trình  $\Delta S^\circ$  (J/mol.K) và năng lượng tự do Gibbs  $\Delta G^\circ$  (kJ/mol) được tính sử dụng các công thức sau:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ \quad (3)$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln \frac{q_e}{C_e} \quad (4)$$

$$\ln K = \ln \frac{q_e}{C_e} = \frac{-\Delta H^\circ}{R} \cdot \frac{1}{T} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (5)$$

trong đó  $R$  là hằng số khí ( $R = 8,314$  J/mol. K),  $T$  là nhiệt độ Kelvin,  $q_e$ : độ hấp phụ tại thời điểm cân bằng (mg/g). Giá trị  $-\Delta H^\circ/R$  tính được từ độ dốc của phương trình  $\ln K - 1/T$  (Hình 5) từ đó tính được các giá trị  $\Delta H^\circ$  và  $\Delta S^\circ$  (Bảng 1).  $\Delta G^\circ$  tính theo công thức (3) có kết quả âm chứng tỏ quá trình hấp phụ MB trên vật liệu là quá trình tự diễn biến. Các giá trị âm của  $\Delta H^\circ$  và  $\Delta S^\circ$  tương ứng chỉ ra quá trình trên là tỏa nhiệt và tăng độ hỗn loạn của hệ. Kết quả này phù hợp với các dự đoán nêu trên.

Bảng 1. Các thông số nhiệt động của quá trình hấp phụ MB trên vật liệu màng GO/PVA

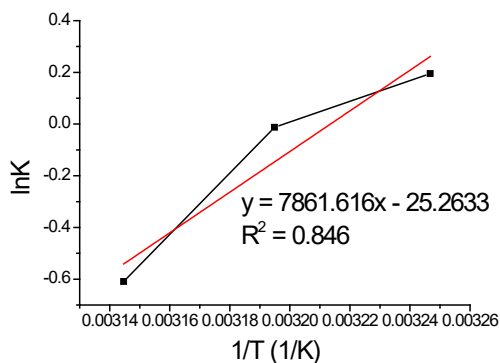
$\Delta G^\circ$ (kJ/mol)			$\Delta H^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta S^\circ$ (J/mol.K)
308K	313K	318K	-65,36	-210
-15,27	-14,97	-13,64		

Quá trình hấp phụ ở 35 °C được mô tả bởi mô hình động học biểu kiến bậc 1 [8] có dạng như sau:

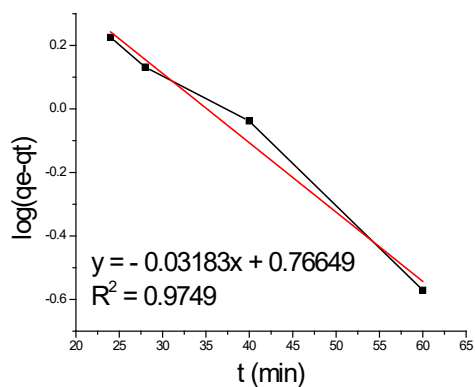
$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k}{2.303} t \quad (6)$$

trong đó  $q_t$  (mg/g) là lượng chất hấp phụ tại thời điểm  $t$  bất kỳ,  $k$  ( $\text{min}^{-1}$ ) là hằng số tốc độ của phản ứng bậc 1. Các giá trị  $k$  và  $q_e$  có thể thu được từ đồ thị  $\log(q_e - q_t)$  theo  $t$  (Hình 6a). Theo đó phương trình có dạng  $y = 0,7665 - 0,03183x$  với hệ số  $R^2 = 0,975$ ,

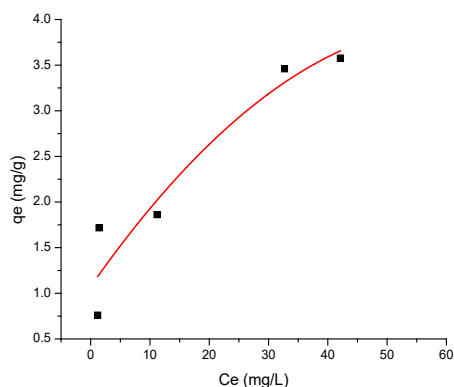
hằng số tốc độ  $k = 0,0733 \text{ min}^{-1}$  chứng tỏ rằng quá trình hấp phụ phù hợp với mô hình động học bậc 1.



Hình 5. Đồ thị  $\ln K - 1/T$



(a)



(b)

Hình 6. a. Mô hình động học biểu kiến bậc 1;  
b. Đường đẳng nhiệt hấp phụ MB trên GO/PVA,  $T = 308\text{K}$ ,  $m = 0,1\text{g}$

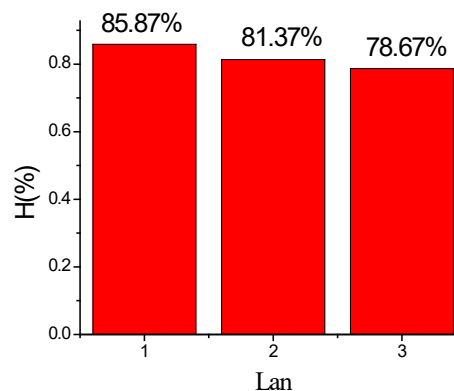
Đường đẳng nhiệt hấp phụ của quá trình hấp phụ MB trên vật liệu màng GO/PVA được chỉ ra trên Hình 6b.

Theo đó, độ hấp phụ  $q_e$  cao nhất là  $3,5 \text{ mg/g}$ . So với các kết quả nghiên cứu về độ hấp phụ MB trên các vật liệu composite như graphene/calci alginat ( $181,81\text{mg/g}$ ) [9], chitosan/bentonit ( $95,24\text{mg/g}$  ở

$298\text{K}$ ) [10]... thì độ hấp phụ này tương đối nhỏ. Điều này có thể được giải thích như sau: (i) lượng GO đem sử dụng tạo vật liệu composite rất nhỏ, nhỏ hơn rất nhiều polymer PVA (chỉ chiếm  $\sim 1\%$  tổng khối lượng vật liệu composite), lượng polymer lớn có khả năng đã che đi phần nào các tâm/ nhóm chức hoạt động trên vật liệu GO, (ii) vật liệu GO tổng hợp có thể cần được cải tiến thêm.

### 3.4 Khảo sát khả năng tái hấp phụ của vật liệu

Các kết quả về hiệu suất hấp phụ sau các lần tái sử dụng được chỉ ra như trên Hình 7 cho thấy, sau 3 lần tái sử dụng, gần 80% MB vẫn tiếp tục bị hấp phụ trên vật liệu chứng tỏ vật liệu có khả năng tái sử dụng nhiều lần. Điều này góp phần làm giảm giá thành của vật liệu và khả năng ứng dụng thực tiễn cao.



Hình 7. Hiệu suất quá trình hấp phụ sau 3 vòng tái sinh

## IV - Kết luận

Vật liệu GO/PVA đã thể hiện khả năng hấp phụ chất màu MB với thời gian tiếp xúc là 93 phút thì quá trình đạt cân bằng, pH tối ưu cho quá trình hấp phụ là 7 và quá trình hấp phụ MB này thích hợp ở điều kiện nhiệt độ thấp. Vật liệu dễ dàng thu hồi và tái sinh sau hấp phụ. Các kết quả tái sử dụng chỉ ra gần 80% MB vẫn tiếp tục bị hấp phụ trên vật liệu sau 3 lần sử dụng.

### 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] Fuan He, Jintu Fan, Dong Ma, Liming Zhang, Chiwah Leung, Helen Laiwa Chan, Journal of Carbon, vol 48(11), 2010, pp. 3139 - 3144
- [2] Ali Ammar Abdullah, Mal-Enizi, Mariam AlAli Al Maadeed, Alamgir Karim, Arabian Journal of Chemistry, vol 9(2), 2016, pp. 274-286
- [3] Shuai Jiang, Zhenglong He, Qifeng Li, Junwei Wang, Gangping Wu, Yuhua Zhao, Maoqing Kang, Polymer Composites, Wiley Online Library, 2018

- [4] Chenlu Bao, Lei Song, Weiyi Xing, Bihe Yuan, Charles Wikie, Jianliu Huang, Yuqiang Gua, Yuan Hu, *Journal of Materials Chemistry*, vol.22 (13), 2012, pp. 6088-6096.
- [5] Lu Zhang, Zhipeng Wang, Chen Xu, Yi Li, Jianping Gao, Wei Wang, Yu Liu, *Journal of Materials Chemistry*, Issue 28, 2011, pp.10399 - 10406.
- [6] Piming Ma, Luzhong Li, Zhu Wang, Huiyu Bai, *Journal of Polymer Research*, vol.22(8), 2015, pp.1 – 10.
- [7] Ning Wang, Peter Chang, Pengwu Zheng, Xiaofeng Ma, *Applied Surface Science*, Vol. 314, 2014, pp. 815 – 821.
- [8] Hoang V. Tran, Lieu T Bui, Thuy T Dinh, Dang H Le, Chinh D Huynh, Anh X Trinh., *Materials Research Express*, 2017. 4(3): p. 035701.
- [9] Yanhui Li, Qiuju Du, Tonghao Liu, Jiankun Sun, Yonghao Wang, Shaoling Wu, Zonghua Wang, Yanzhi Xia, Linhua Xia, *Carbohydrate Polymers*, Vol. 95, 2013, pp. 501–507.
- [10] Yasemin Bulut, Hatice Karaer, *Journal of Dispersion Science and Technology*, vol. 36(1), 2015, pp.61-67.