

# THỬ NGHIỆM HẤP PHỤ XANH METHYLENE CỦA VẬT LIỆU NANO TỔ HỢP $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ -GO-Ag

## METHYLENE BLUE ABSORPTION OF $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ -GO-AG NANOCOMPOSITE

Mai Mai<sup>1</sup>, Lê Thị Tâm<sup>1</sup>, Hoàng Văn Tuấn<sup>1,2\*</sup>, Lê Anh Tuấn<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup>Viện Tiến tiến khoa học và công nghệ, Trường Đại học Bách khoa Hà Nội,

<sup>2</sup>Viện Nghiên cứu nano, Trường Đại học Phenikaa

Đến Tòa soạn ngày 03/03/2019, chấp nhận đăng ngày 18/03/2020

**Tóm tắt:** Hạt nano từ coban ferrit -  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (CFO) được tổng hợp thành công theo phương pháp đồng kết tủa, tổ hợp với graphene oxide (GO) và nano bạc (Ag NPs). Các đặc điểm hình thái và tính chất của vật liệu tổ hợp CFO-GO-Ag được nghiên cứu thông qua các phương pháp khảo sát: nhiễu xạ tia X (XRD), hiển vi điện tử quét (SEM), phổ tán sắc năng lượng tia X (EDS). Hạt nano tổ hợp chế tạo được có kích thước từ 10-50 nm. Vật liệu tổ hợp được nghiên cứu khả năng hấp phụ đối với chất màu hữu cơ xanh methylene thông qua phổ hấp thụ UV-VIS. Kết quả cho thấy dung lượng hấp phụ cực đại đạt giá trị 74,62 mg/g, các hạt nano tổ hợp sau khi hấp phụ xanh methylene có khả năng thu hồi và giải hấp để tái sử dụng, tiết kiệm chi phí.

**Từ khóa:**  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , graphene oxide, nano bạc, hấp phụ xanh methylene.

**Abstract:** Cobalt ferrite nanoparticles -  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (CFO) were successfully synthesized by the co-precipitation method. The CFO was then combined with graphene oxide (GO) nanosheets and silver nanoparticles (Ag NPs). The surface morphology, microstructure and properties of CFO-GO-Ag composites were investigated by means of scanning electron microscope (SEM), X-ray diffraction (XRD), energy dispersion spectrum X-ray (EDS). The average crystalline sizes of particles are in the range 10 – 50 nm. Methylene blue adsorption capacity of the as - prepared composites was studied by the UV-VIS absorption spectrum. The result shows the maximum adsorption capacity obtained value ~ 74,62 mg/g. These nanocomposites can be recovered and desorbed for reuse.

**Keywords:**  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , graphene oxide, silver nanoparticles, adsorption for methylene blue.

### 1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Xanh methylene (MB) được sử dụng nhiều và phổ biến trong các ngành may, dệt lụa, xử lý và chế biến gỗ, với một lượng rất nhỏ trong nước thải MB đã có thể gây ảnh hưởng lớn về mặt cảnh quan. MB cũng có thể gây bỏng mắt và tổn thương vĩnh viễn cho đôi mắt của động vật và con người. Ngoài ra MB còn có thể gây kích ứng đường tiêu hóa và da khi tiếp xúc. Khi hít phải MB, cơ thể có các triệu chứng thở nhanh hoặc khó thở, thậm chí khi nuốt vào miệng MB còn tạo ra cảm giác nóng rát và có

thể gây buồn nôn, ói mửa, toát mồ hôi, rối loạn tâm thần [1]. Vì thế việc loại bỏ sự có mặt của MB trong nước thải có ý nghĩa lớn trong việc cải tạo môi trường.

Cho đến nay, việc tìm kiếm các biện pháp để loại bỏ chất màu đã được nhiều nhóm khoa học nghiên cứu, đặc biệt là việc ứng dụng các hạt nano từ kết hợp với các vật liệu hấp phụ để tạo hệ tổ hợp có chức năng hấp phụ - giải hấp và thu hồi bằng cách áp dụng một từ trường ngoài. Trong đó, hạt nano từ cobalt ferrit ( $\text{CFO}$ ) đã thu hút được sự quan tâm nghiên

cứu bởi sự ổn định về mặt lý hoá, kiểm soát được kích thước và tính chất từ thông qua các điều kiện thực nghiệm [2].

Bên cạnh đó, các nghiên cứu cũng chỉ ra rằng graphene oxide (GO) và các hạt nano bạc là những vật liệu có tiềm năng lớn trong việc hấp phụ các chất màu và làm sạch môi trường [3]. Trong đó, các hạt nano bạc được quan tâm bởi hoạt tính kháng khuẩn, dẫn điện tốt và sự cộng hưởng plasmon bề mặt. Vì vậy ý tưởng kết hợp các hạt nano từ với GO và nano bạc nhằm tạo một hệ vật liệu đa chức năng ứng dụng trong xử lý môi trường có tiềm năng hấp dẫn. Chúng tôi đã kết hợp GO với hạt nano CFO và nano bạc giúp cho các hạt nano CFO phân tán tốt trong dung dịch. Các hạt nano từ được gắn với GO bằng chất hoạt động bề mặt polyhexamethylene biguanide (PHMB). Vật liệu tạo thành được thử nghiệm khả năng kháng khuẩn, khả năng hấp phụ xanh methylene, chứng minh khả năng có thể điều khiển bằng một từ trường ngoài, chứng tỏ việc phát huy những ưu điểm và hạn chế những nhược điểm của vật liệu đơn lẻ. Trong đó, các kết quả thử nghiệm hấp phụ đã chỉ ra rằng vật liệu có khả năng hấp phụ xanh methylene với dung lượng cực đại 74,62 mg/g và dễ dàng thu hồi được bằng cách đặt từ trường bên ngoài.

## 2. VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP

### 2.1. Chế tạo vật liệu $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-GO-Ag}$

Chúng tôi sử dụng graphene oxide được nhóm nghiên cứu chế tạo theo phương pháp Hummers sửa đổi.

$\text{CoFe}_2\text{O}_4$  được chế tạo theo phương pháp đồng kết tủa [2], sau đó ủ nhiệt để ổn định cấu trúc tinh thể. Cho 0,2g CFO vào 50 ml  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , rung siêu âm 20 phút để CFO phân tán đồng nhất. Hòa tan 0,3g PHMB vào 20ml nước cất. Khuấy dung dịch chứa CFO bằng máy khuấy cơ học, sau đó bổ sung dung dịch PHMB thật chậm bằng cách nhỏ giọt, khuấy tiếp tục trong

3h sau đó rửa và quay li tâm nhiều lần để thu được phần chất rắn CFO-PHMB. Phân tán lượng chất rắn vào trở lại trong 50 ml nước cất, khuấy và thêm 50 ml dung dịch GO (nồng độ 2 mg/ml) khuấy trong 3h. Tiếp tục cho 30 ml dung dịch chứa  $\text{AgNO}_3$  và khuấy trong 3h, tiếp theo nhỏ từ từ 30 ml dung dịch có chứa  $\text{NaBH}_4$  vào và khuấy tiếp trong 3h. Dung dịch sau cùng được ly tâm và sấy khô ở nhiệt độ  $50^\circ\text{C}$ .

**Bảng 1. Tỷ lệ khảo sát phản ứng chế tạo vật liệu tổ hợp**

Mẫu	Thành phần			Tỷ lệ
	CFO (g)	GO (ml)	$\text{AgNO}_3$ (g)	
CFO	0,2	0	0	1:0:0
CFO-GO	0,2	50	0	1:0,5:0
CFO-GO - Ag	0,2	50	0,14	1:0,5:0,7

### 2.2. Khảo sát tính chất vật liệu

Cấu trúc và đặc tính của vật liệu được nghiên cứu thông qua phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD), phương pháp hiển vi điện tử quét (SEM), phổ tán sắc năng lượng tia X (EDS). Để nghiên cứu sự hấp phụ của vật liệu đối với MB, chúng tôi sử dụng phương pháp đo độ hấp thụ ánh sáng ở bước sóng đặc trưng của MB (660 nm) trên máy UV-VIS, từ đó xây dựng các mô hình động học và xác định dung lượng hấp phụ cực đại của quá trình hấp phụ.

### 2.3. Thử nghiệm hấp phụ MB

Các hệ vật liệu: CFO, CFO-GO và CFO-GO-Ag được tiến hành thử nghiệm hấp phụ chất màu MB trong nước. Chúng tôi dùng 0,01 g mỗi vật liệu hấp phụ với các dung dịch MB ở các nồng độ thay đổi từ  $10 \cdot 10^{-6}$  -  $40 \cdot 10^{-6}$  mol/L, theo dõi sự hấp phụ trong khoảng thời gian 80 phút. Tại các mốc thời gian xác định, tách 5 ml dung dịch mang đi ly tâm và kiểm tra sự thay đổi nồng độ MB thông qua phổ

UV-Vis tại bước sóng 660 nm.

Dung lượng hấp phụ cực đại và động học hấp phụ của các hệ vật liệu được nghiên cứu bằng phương trình hấp phụ đẳng nhiệt theo mô hình Langmuir và Freundlich [4]:

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

Trong đó  $q$  là dung lượng hấp phụ tại thời điểm cân bằng,  $C_o$  là nồng độ chất bị hấp phụ tại thời điểm ban đầu (mg/L),  $C_e$  là nồng độ chất bị hấp phụ tại thời điểm cân bằng (mg/L),  $V$  là thể tích dung dịch chất bị hấp phụ (L),  $m$  là khối lượng chất hấp phụ (g).

Hiệu suất hấp phụ được tính theo công thức sau:

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

### 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

#### 3.1. Đặc trưng của vật liệu

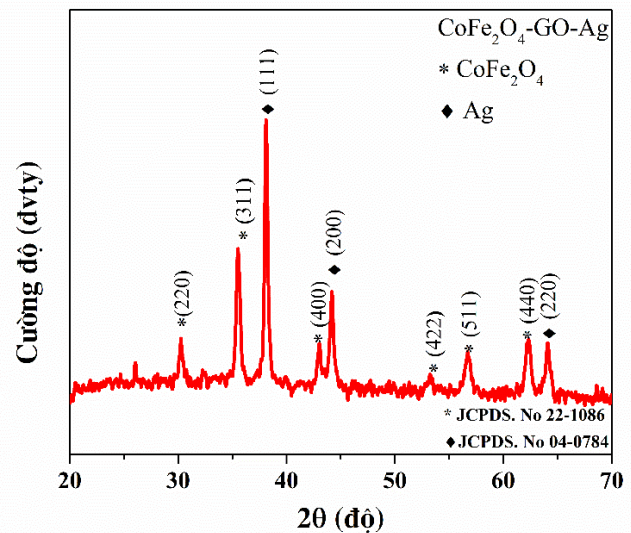
Từ phổ nhiễu xạ tia X của mẫu CFO-GO-Ag (hình 1), quan sát thấy có 6 đỉnh nhiễu xạ ở các vị trí góc  $2\theta$ :  $30,3^\circ$ ;  $35,4^\circ$ ;  $43,0^\circ$ ;  $53,4^\circ$ ;  $56,6^\circ$ ;  $62,3^\circ$  tương ứng với các mặt tinh thể (220), (311), (400), (422), (511) và (440), phù hợp với thẻ chuẩn JC-PDS 22-1086 của  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ .

Các đỉnh nhiễu xạ ở góc  $2\theta$ :  $38,1^\circ$ ;  $44,3^\circ$ ;  $64,2^\circ$  tương ứng với các mặt tinh thể (111), (200) và (220), phù hợp với thẻ chuẩn JC-PDS 04-0784, điều này cho thấy có sự tồn tại các hạt nano bạc trong hệ vật liệu tổ hợp.

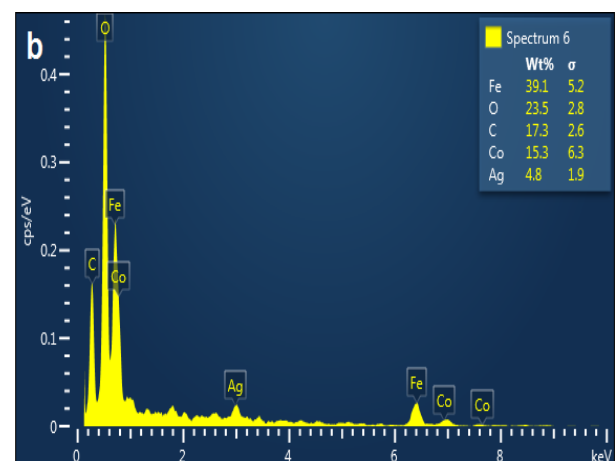
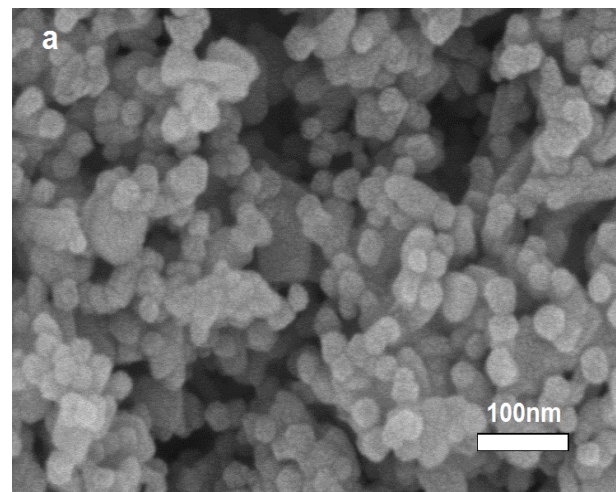
Dựa vào phổ nhiễu xạ, kích thước trung bình của hạt CFO được xác định bằng công thức Debye - Scherrer là 18 nm và hạt nano bạc là 21 nm.

Thành phần GO không quan sát thấy trong phổ nhiễu xạ, điều này được giải thích do GO được

phân tách thành các lớp trong quá trình rung siêu âm chế tạo vật liệu và tạo thành các hệ tổ hợp với CFO và Ag nên không còn thể hiện rõ các mặt phản xạ [2].



Hình 1. Phổ nhiễu xạ tia X của vật liệu CFO-GO-Ag



Hình 2. Ảnh SEM (a), EDS (b) của vật liệu CFO-GO-Ag



Hình 2. (tiếp theo) Ảnh tính chất từ (c) của vật liệu CFO-GO-Ag

Hình thái bề mặt của hệ CFO-GO-Ag được quan sát qua ảnh SEM (hình 2a). Các hạt nano phân bố kích thước tương đối đồng đều, kích thước trung bình từ 10 đến 40 nm. Phổ EDS (hình 2b) cho thấy mẫu có độ tinh khiết cao, không lẫn tạp chất. Vật liệu nano tổ hợp CFO-GO-Ag thể hiện từ tính tốt, có thể dễ dàng tách ra khỏi dung dịch bằng từ trường ngoài (hình 2c). Các kết quả phân tích ở trên chỉ ra rằng hệ vật liệu nano tổ hợp CFO-GO-Ag chế tạo được có đầy đủ các đặc trưng phù hợp cho các ứng dụng xử lý môi trường và dẫn truyền phân phối thuốc hướng đích.

### 3.2. Khả năng hấp phụ MB

Trước tiên, chúng tôi xây dựng phương trình đường chuẩn thể mối quan hệ giữa nồng độ MB với cường độ hấp phụ:

$$y = 0,1299x + 0,0651 \quad (R^2 = 0,9984)$$

Tiến hành thực nghiệm với các mẫu đã được chế tạo, trong đó thời gian cân bằng của các mẫu được xác định thông qua sự thay đổi hiệu suất theo thời gian (hình 3). Từ số liệu thực nghiệm, các thông số hấp phụ đặc trưng được chỉ ra trong bảng 2.

Bảng 2. Hằng số hấp phụ và hệ số tương quan theo mô hình hấp phụ bậc 1 và bậc 2 của quá trình hấp phụ MB trong nước của các vật liệu CFO-GO và CFO-GO-Ag

Mẫu	Động học bậc 1		Động học bậc 2	
	$K_1$	$R^2$	$K_2$	$R^2$
CFO-GO	-0,0418	0,8409	0,0248	0,9958
CFO-GO-Ag	-0,0468	0,9543	0,0181	0,9987

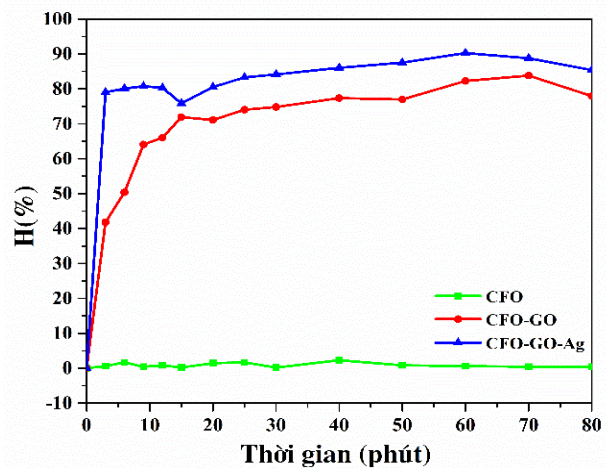
Kết quả cho thấy hiệu suất hấp phụ của mẫu CFO hầu như không thay đổi, chứng tỏ không có sự hấp phụ của CFO đối với MB. Mẫu CFO-GO và CFO-GO-Ag có thời gian cân bằng hấp phụ là 60 phút. Số liệu tính toán đã chỉ ra rằng, hệ số tương quan theo mô hình động học bậc 2 cao hơn so với bậc 1, chứng tỏ các mẫu hấp phụ MB phù hợp với mô hình động học bậc 2.

Năng lượng hoạt hoá của các quá trình hấp phụ cũng được tính theo công thức:

$$E_a = RT \cdot [\ln(k_2 \cdot q_e^2) - \ln k_2] \quad [5]$$

Bảng 3. Năng lượng hoạt hoá của các vật liệu CFO-GO và CFO-GO-Ag

Mẫu	$K_2$	$q_e$ (mg/g)	$E_a$ (KJ/mol)
CFO - GO	0,0248	39,3	18,31354
CFO-GO-Ag	0,0181	55,35	20,02182



Hình 3. Thời gian cân bằng hấp phụ của các vật liệu CFO, CFO-GO, CFO-GO-Ag đối với MB

Các giá trị  $E_a$  được trình bày ở bảng 3. Năng lượng hoạt hoá  $E_a$  của 2 mẫu CFO-GO và CFO-GO-Ag đều  $> 40$  kJ/mol, như vậy quá trình hấp phụ MB lên vật liệu là quá trình hấp phụ vật lý [5]. Các phân tử MB được hấp phụ với GO và Ag trên bề mặt bởi các liên kết tĩnh điện.

Xét phương trình đẳng nhiệt theo Langmuir và Freundlich của mẫu CFO-GO-Ag (hình 4), hệ

số tương quan đối với mô hình Langmuir lớn hơn Freundlich ( $0,994 > 0,935$ ) nên quá trình hấp phụ phù hợp với mô hình Langmuir, điều này cũng phù hợp với các công bố trước đây, cho thấy quá trình hấp phụ MB xảy ra trên bề mặt mẫu đồng nhất và đơn lớp.

Từ mô hình hấp phụ Langmuir, chúng tôi xác định dung lượng hấp phụ cực đại của các mẫu (được trình bày ở bảng 4). Mẫu CFO-GO ( $Q_{max} = 75,57$  mg/g) với 2 thành phần: CFO và GO có dung lượng hấp phụ lớn hơn so với mẫu CFO-GO-Ag ( $Q_{max} = 74,62$  mg/g). Dung lượng hấp phụ cực đại của 2 hệ vật liệu này lớn hơn so với hệ vật liệu tương tự như  $Fe_3O_4$ -GO của tác giả Phạm Thị Lan Hương và cộng sự (2016) ( $Q_{max} = 71,9$  mg/g) [6].

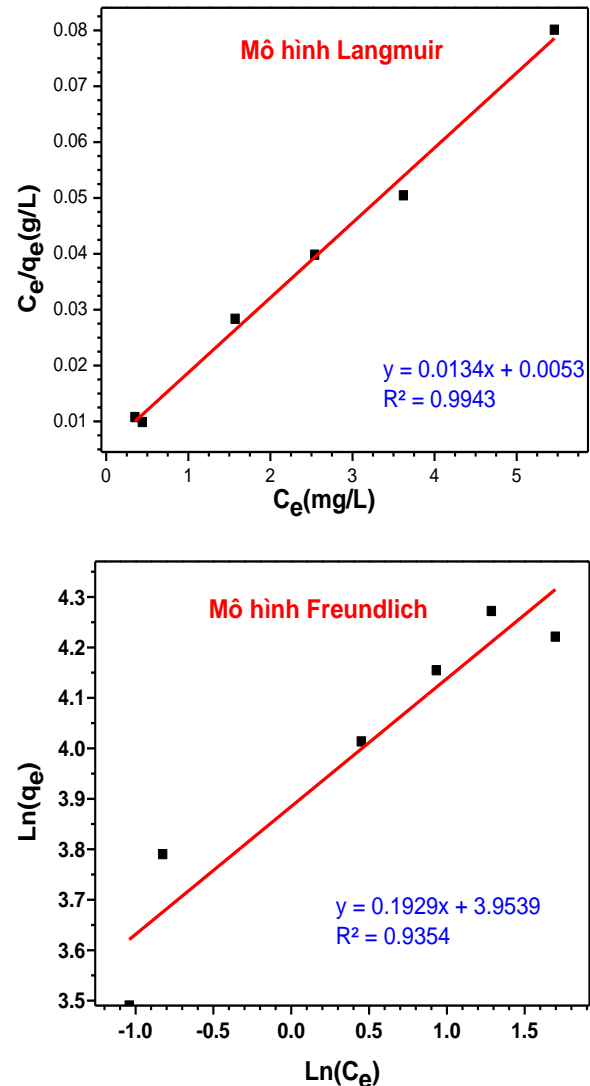
Trong quá trình hấp phụ, các nhóm chức mang điện tích âm của GO ( $COO^-$  và  $O^-$ ) tương tác tĩnh điện với các điện tích dương trong MB ( $S^+$ ) [4].

**Bảng 4. Hiệu suất và dung lượng hấp phụ cực đại của các vật liệu CFO-GO và CFO-GO-Ag đối với MB**

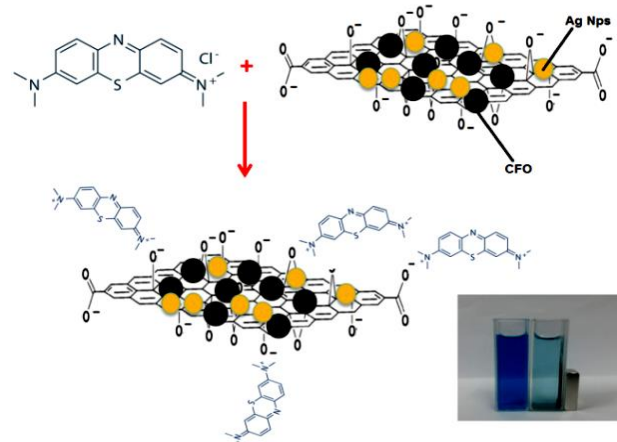
Mẫu	$C_{MB}$ (mol/L)	$t_{CB}$ (phút)	H (%)	$Q_{max}$ (mg/g)
CFO-GO	$10.10^{-6}$	60	82,2	75,57
CFO-GO-Ag	$10.10^{-6}$	60	90,3	74,62

Trong quá trình hấp phụ, các nhóm chức mang điện tích âm của GO ( $COO^-$  và  $O^-$ ) tương tác tĩnh điện với các điện tích dương trong MB ( $S^+$ ) [4]. Khi có mặt ion  $Ag^+$  trong quá trình chế tạo, các nhóm chức của GO cũng tạo liên kết tĩnh điện với  $Ag^+$  và hình thành hạt nano bạc trên bề mặt GO, dẫn tới giảm các liên kết giữa các gốc  $COO^-$  và  $O^-$  với MB. Hạt CFO hầu như không đóng vai trò hấp phụ đối với MB, tính chất từ của hạt CFO giúp quá trình thu hồi vật liệu dễ dàng bằng từ trường ngoài, kết quả này cũng phù hợp với các công bố trước đây. Từ các kết quả phân tích trên, chúng tôi đề xuất mô hình giải thích cơ chế hấp phụ giữa vật liệu CFO-GO-Ag với thuốc nhuộm

xanh methylene và được trình bày trong hình 5.



**Hình 4. Đường hấp phụ đẳng nhiệt tại 300K của MB theo mô hình Langmuir và Freundlich của vật liệu nano tổ hợp CFO-GO-Ag**



**Hình 5. Cơ chế hấp phụ MB của vật liệu nano tổ hợp CFO-GO-Ag**



Cơ chế hấp phụ MB được đề xuất như miêu tả trong hình 5. Theo đó, các phân tử xanh methylene được hấp phụ lên bề mặt của vật liệu bằng các tương tác tĩnh điện. Bề mặt vật liệu có các gốc mang điện tích âm của GO ( $\text{COO}^-$  và  $\text{O}^-$ ) sẽ tạo liên kết với điện tích dương của các phân tử MB.

#### **4. KẾT LUẬN**

Hạt nano tổ hợp CFO–GO–Ag được chế tạo

thông qua quy trình hai bước. Vật liệu tổ hợp này có khả năng hấp phụ tốt đối với xanh methylene. Quá trình hấp phụ của vật liệu phù hợp theo phương trình động học bậc hai và mô hình hấp phụ Langmuir với dung lượng hấp phụ cực đại 74,62 mg/g và hiệu suất 90,3%.

#### **LỜI CẢM ƠN**

*Công trình này đã được thực hiện với sự hỗ trợ kinh phí từ đề tài NCCB mã số 103.99-2017.340 tài trợ bởi Quỹ Nafosted.*

### **TÀI LIỆU THAM KHẢO**

- [1] D. Ghosh and K. G. Bhattacharyya, "Adsorption of methylene blue on kaolinite," *Applied clay science*, vol. 20, pp. 295–300, 2002.
- [2] I. Sharifi, H. Shokrollahi, M. Mahdi, and R. Safi, "Journal of Magnetism and Magnetic Materials Magnetic and structural studies on  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles synthesized by co-precipitation, normal micelles and reverse micelles methods," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 324, no. 10, pp. 1854–1861, 2012.
- [3] H. Naeem, M. Ajmal, R. Beenish, S. Tul, M. Farooq, and M. Siddiq, "Facile synthesis of graphene oxide - silver nanocomposite for decontamination of water from multiple pollutants by adsorption, catalysis and antibacterial activity," *J. Environ. Manage.*, vol. 230, no. June 2018, pp. 199–211, 2019.
- [4] W. Zhang, C. Zhou, and W. Zhou, "Fast and Considerable Adsorption of Methylene Blue Dye onto Graphene Oxide," *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, vol. 87, pp. 86–90, 2011.
- [5] A.A. Farghali, M. Bahgat, W. M. A. El Rouby, and M. H. Khedr, "Decoration of MWCNTs with  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  Nanoparticles for Methylene Blue Dye Adsorption," *Journal of Solution Chemistry*, vol. 41, pp. 2209–2225, 2012.
- [6] PTL. Huong, NT. Huyen, CD. Giang, N. Tu, VN. Phan, NV. Quy, TQ. Huy, DTM. Hue, HD. Chinh, and Anh-Tuan. Le, "Facile Synthesis and Excellent Adsorption Property of  $\text{GO-Fe}_3\text{O}_4$  Magnetic Nanohybrids for Removal of Organic Dyes," *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, vol. 16(9), pp. 9544-9556, 2016.

---

Thông tin liên hệ: **Lê Anh Tuấn**

Điện thoại: 0916366088; Email: tuan.leanh@phenikaa-uni.edu.vn

**Hoàng Văn Tuấn**

Điện thoại: 0904567239; Email: tuan.hoangvan@phenikaa-uni.edu.vn

Đơn vị công tác: Viện Nghiên cứu nano, Trường Đại học Phenikaa.



