



Nghiên cứu khả năng hấp phụ phẩm nhuộm xanh methylene trong dung dịch nước của vật liệu hydrogel glucomannan/graphene oxide

Study on the adsorption of methylene blue from aqueous solution using hydrogel glucomannan/graphene oxide

Lê Lâm Sơn¹, Nguyễn Vĩnh Phú², Lê Trung Hiếu¹, Lê Thừa Tân³, Đặng Thị Thanh Nhân⁴, Nguyễn Hải Phong¹, Trần Thị Văn Thi^{1,*}

¹Trường Đại học Khoa học, Đại học Huế

²Trường Đại học Y Dược, Đại học Huế

³Trường Trung học Phổ Thông Trần Văn Kỳ, Thừa Thiên Huế

⁴Trường Đại học Sư Phạm, Đại học Huế

*Email: tranthivanthi@gmail.com

Hội thảo khoa học "Vật liệu tiên tiến ứng dụng trong xúc tác Hấp phụ và năng lượng" – Huế 2020

ARTICLE INFO

Received: 08/9/2020

Accepted: 20/12/2020

Keywords:

Glucomannan/graphene oxide hydrogel, Methylene blue, Adsorption

ABSTRACT

Glucomannan/graphene oxide (GM/GO) hydrogel was synthesized by using calcium hydroxide as the crosslinker. The synthesized material was characterized by using IR, XRD, SEM, EDX and RAMAN technology. The composite hydrogel was used for removal of organic dyes from aqueous solution. The results showed that the GM/GO hydrogel had a porous structure and a high adsorption capacity toward methylene blue (MB). The pseudo-second-order kinetic model could fit the rate equation of MB adsorption onto the GM/GO hydrogel. The adsorption of MB onto GM/GO hydrogel was a spontaneous process. In addition, the equilibrium adsorption isotherm data indicated that equilibrium data were fitted to the Langmuir isotherm and the maximum dye adsorption capacity was 198,69 mg.g⁻¹. Moreover, the hydrogel was stable and easily recovered and adsorption capacity was around 97% of the initial saturation adsorption capacity after being used five times.

Giới thiệu chung

Chất ô nhiễm từ các ngành công nghiệp dệt, giấy, nhựa, cao su, mỹ phẩm và thực phẩm nếu không có các biện pháp xử lý hiệu quả có thể gây tổn hại đến môi trường, các loài sinh vật và hệ sinh thái toàn cầu [1,2]. Khoảng 10-15% thuốc nhuộm từ các ngành công nghiệp dệt may bị xả vào môi trường mỗi năm [3] và hầu hết các thuốc nhuộm này là chất độc hại và có khả năng gây ung thư [4]. Xanh methylene (MB) là một loại thuốc nhuộm có ý

nghĩa quan trọng trong công nghiệp dệt nhưng lại có những tác động lên sức khỏe con người, động vật, thực vật. Vì vậy, việc loại bỏ thuốc nhuộm từ chất thải của các ngành công nghiệp là vấn đề được các nhà khoa học quan tâm hiện nay. Đã có nhiều nỗ lực để loại bỏ ô nhiễm thuốc nhuộm từ nước thải bao gồm nhiều phương pháp như vật lý, hóa học và sinh học [5]. Nhiều vật liệu chứa chất hấp phụ tự nhiên và nhân tạo đã và đang được nghiên cứu và phát triển nhiều năm qua và một trong số các vật liệu đó là hydrogel [6].

<http://doi.org/10.51316/jca.2021.010>

Hydrogel là polyme với cấu trúc mạng lưới 3 chiều có khả năng hấp thụ một lượng nước lớn gấp nhiều lần khối lượng của chính nó. Đặc biệt, hydrogel có tính chất biến đổi tùy theo điều kiện môi trường như những kích thích vật lý, hoá học khác nhau nên được ứng dụng trong nhiều lĩnh vực như hấp phụ chất gây ô nhiễm, phân phối thuốc, lọc nước,... [7,8].

Hydrogel glucomannan/graphene oxide (hydrogel GM/GO) là một loại hydrogel, được tạo thành từ glucomannan (GM) và gắn graphene oxide (GO). GM là polysaccharide tự nhiên, được tách chiết từ các loài *Amorphophallus*, có cấu trúc mạch thẳng, được tạo nên từ các đơn vị cấu trúc là D-glucose và D-manose, liên kết với nhau bởi liên kết β -1,4-glycoside và ở nguyên tử C-6 của một số mắt xích được axetyl hóa [9,10]. GO có cấu trúc vòng, diện tích bề mặt lớn và có các nhóm chức chứa oxy trên bề mặt nên GO được ứng dụng nhiều trong xử lý nước thải với vai trò là chất hấp phụ [11,12]. Cho nên vật liệu hydrogel GM/GO có được tính chất kết hợp như khả năng hấp phụ các chất của GO cũng như đặc điểm thân thiện với môi trường và khả năng phân huỷ sinh học của GM.

Do đó, dựa vào những ưu điểm của vật liệu hydrogel GM/GO trong việc xử lý ô nhiễm thuốc nhuộm từ nước thải công nghiệp, trong nghiên cứu này chúng tôi tập trung nghiên cứu khả năng hấp phụ chất màu xanh methylene của vật liệu hydrogel GM/GO.

Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

Hóa chất

Konjac glucomannan (GM, Shimizu Chemical Co., Japan); Graphite (Sigma Aldrich);

Xanh methylene ($C_{16}H_{18}ClN_3S$); Chlohydric acid (HCl); Phosphoric acid (H_3PO_4); Sulfuric acid (H_2SO_4), Sodium permanganate ($KMnO_4$) là hóa chất tinh khiết (Quangzi, Trung Quốc).

Các phương pháp đặc trưng vật liệu

Phương pháp phổ hồng ngoại (IR) được dùng để xác định cấu trúc phân tử chất nghiên cứu, dựa vào các tần số đặc trưng trên phổ đồ của các nhóm chức trong phân tử. Phổ tán xạ năng lượng tia X (EDX) dùng để phân tích nguyên tố trên bề mặt vật liệu. Cấu trúc tinh thể, hình thái và kích thước của vật liệu được đặc trưng bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD), kính hiển vi điện tử quét (SEM).

Tổng hợp graphene oxide

Graphene oxide được tổng hợp từ bột graphite bằng phương pháp Hummer cải tiến [13]. Oxi hóa 1.5 g bột graphite bằng hỗn hợp oxi hóa gồm H_2SO_4 98% : H_3PO_4 85% (180 : 20 mL) và 9 g $KMnO_4$. Hỗn hợp được khuấy đều bằng máy khuấy từ trong vòng 3 ngày để tiến hành phản ứng oxi hóa graphite. Sau đó, 50 mL H_2O_2 20% (v/v) lạnh được thêm vào hỗn hợp và khuấy trong vòng 10 phút để kết thúc quá trình oxi hóa. Hỗn hợp được rửa bằng dung dịch HCl 1M (3 lần) và rửa bằng nước cất (3 lần) nhằm để loại bỏ các sản phẩm phụ của quá trình oxi hóa cũng như lượng $KMnO_4$ dư. Sau đó tiến hành siêu âm, lọc và rửa bằng nước cất thu được graphene oxide dạng gel. Sấy khô hỗn hợp này thu được graphene oxide.

Tổng hợp hydrogel GM/GO

Phương pháp tổng hợp hydrogel GO/GM được phát triển dựa trên nghiên cứu của nhóm tác giả Lu và cộng sự [14]. Phân tán 850 mg GM trong 70 mL nước cất và khuấy đều qua đêm tại thành gel đồng nhất. Tiếp theo, 150 mg GO khan được phân tán vào 20 ml nước cất bằng siêu âm trong 2 giờ. Hỗn hợp này được thêm từ từ vào gel GM và tiến hành khuấy trong 5 giờ. Tiếp đến, 10 ml dịch huyền phù $Ca(OH)_2$ (50 mg CaO/10 mL H_2O) được thêm vào và khuấy đều. Phản ứng xảy ra trong 8 giờ và ở nhiệt độ $95^\circ C$. Sau quá trình tổng hợp, vật liệu được rửa nhiều lần bằng nước cất và đông khô thu được vật liệu hydrogel GM/GO.

Tiến hành thí nghiệm tương tự như trên nhưng không sử dụng GO, thu được vật liệu hydrogel GM.

Nghiên cứu khả năng hấp phụ

Khả năng hấp phụ của vật liệu hydrogel GM/GO được đánh giá bằng khả năng hấp phụ MB trong dung dịch nước. Cho 5 mg vật liệu hydrogel GM/GO vào cốc chứa 20 mL dung dịch MB (C_0 , $mg.L^{-1}$) trong điều kiện khuấy đều ở tốc độ 600 vòng/phút, nhiệt độ phòng và trong bóng tối. Theo thời gian trích mẫu, ly tâm, lấy dung dịch và xác định nồng độ MB bằng phương pháp quang phổ hấp thụ phân tử UV-VIS (T-80 UV-Vis Spectrophotometer) tại $\lambda_{max}=663$ nm. Dung lượng hấp phụ (DLHP) được tính theo công thức sau:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_t) \cdot V}{m} \quad (mg.g^{-1}) \quad (1)$$

Trong đó, C_0 và C_t lần lượt là nồng độ MB ban đầu ($mg.L^{-1}$) và ở thời điểm t (giờ); V là thể tích dung dịch (L); m là khối lượng vật liệu hydrogel GM/GO (g).

Để nghiên cứu động học quá trình hấp phụ MB lên vật liệu hydrogel GM/GO, chúng tôi sử dụng dạng phi tuyến của mô hình động học biểu kiến bậc nhất [15,16]

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (2)$$

Mô hình động học bậc hai biểu kiến [16]:

$$q_t = q_e \frac{q_e k_2 t}{1 + q_e k_2 t} \quad (3)$$

Trong đó, q_e là DLHP tại thời điểm cân bằng (mg.g^{-1}); q_t là DLHP tại thời điểm t (giờ); k_1 là hằng số tốc độ hấp phụ biểu kiến bậc nhất (giờ^{-1}); k_2 là hằng số tốc độ hấp phụ biểu kiến bậc hai ($\text{g.mg}^{-1}.\text{giờ}^{-1}$).

Để nghiên cứu đẳng nhiệt hấp phụ, chúng tôi sử dụng dạng phi tuyến của hai mô hình Langmuir và Freundlich.

Phương trình đẳng nhiệt Langmuir có dạng [17,18]:

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (4)$$

Trong đó, q_e là dung lượng hấp phụ tại thời điểm cân bằng (mg.g^{-1}); C_e là nồng độ của chất bị hấp phụ trong dung dịch tại thời điểm cân bằng (mg.L^{-1}); q_m là dung lượng hấp phụ cực đại đơn lớp (mg.g^{-1}); K_L là hằng số hấp phụ Langmuir.

Phương trình đẳng nhiệt Freundlich có dạng [19]:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (5)$$

Trong đó, n là hệ số dị thể và K_F là hằng số Freundlich, n và K_F phụ thuộc vào nhiệt độ.

Để xét xem quá trình hấp phụ là quá trình tự xảy ra hay không thì cần quan tâm đến các thông số nhiệt động học của quá trình hấp phụ. Các thông số nhiệt động gồm enthalpy tiêu chuẩn (ΔH^0), entropy tiêu chuẩn (ΔS^0) và năng lượng tự do Gibbs tiêu chuẩn (ΔG^0). Trong đó, ΔG^0 của quá trình hấp phụ là một đại lượng quan trọng để xác định mức độ tự xảy ra của quá trình và được xác định bằng phương trình sau [18]:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T.\Delta S^0 \quad (6)$$

Mặt khác ΔG^0 còn được xác định bằng phương trình Van't Hoff để xác định xem quá trình hấp phụ có tự xảy ra về phương diện nhiệt động hay không.

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_d \quad (7)$$

Trong đó, T là nhiệt độ (K); R là hằng số khí ($8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$), K_d là hằng số cân bằng, Romero-Gonzalez và một số nhóm nghiên cứu khác đã xác định hằng số cân bằng theo phương trình [20-22]

$$K_d = \frac{q_e}{C_e} \quad (8)$$

Thay phương trình (7) vào (6) ta được

$$\ln K_d = \frac{-\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R} \quad (9)$$

Giá trị của ΔH^0 và ΔS^0 được xác định từ độ dốc và đoạn cắt trục tung của đồ thị tuyến tính $\ln K_d$ theo $1/T$.

Các tham số của mô hình hồi quy phi tuyến tính được xác định theo phương pháp tổng bình phương tối thiểu. Điều này được thực hiện bằng cực tiểu hóa tổng bình phương sai số (SSES) trên Menu Solver trong Microsoft Excel. Hàm SSES cho cực tiểu hóa như sau:

$$SSE_s = \sum_1^n (y_{\text{exp}} - y_{\text{est}})^2 \quad (10)$$

Trong đó, y_{exp} là giá trị thực nghiệm, y_{est} là giá trị ước lượng của mô hình.

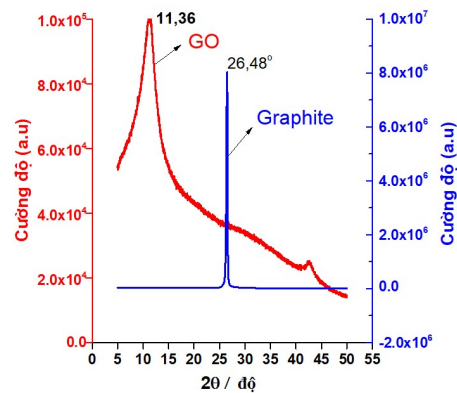
Hệ số xác định (R^2) được sử dụng để so sánh các mô hình và R^2 được xác định theo phương trình sau:

$$R^2 = 1 - \frac{SSE_s}{SSE_T} \quad (11)$$

Trong đó, SSE_T là tổng bình phương sai số tổng tương đương với: $\sum_1^n (y_{\text{exp}} - y_{\text{mean}})^2$ với y_{mean} là giá trị trung bình của y .

Kết quả thảo luận

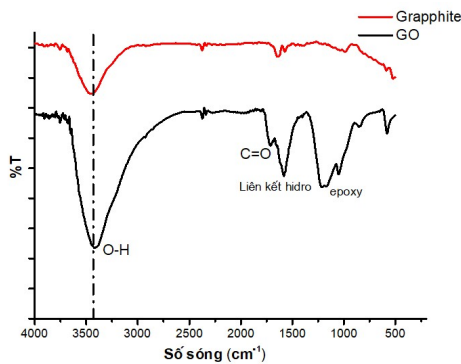
Một số đặc trưng của graphene oxide



Hình 1: Giãn đồ nhiễu xạ tia X của GO và graphite

Hình 1 trình bày kết quả XRD của graphite và graphene oxide được điều chế bằng phương pháp

Hummers cải tiến. Từ kết quả này có thể thấy, Graphite ban đầu có độ tinh thể hóa cao, thể hiện qua đường nền mịn và có peak đặc trưng cao và nhọn tại $2\theta = 26,48^\circ$. Quá trình oxi hóa làm mất peak đặc trưng của graphite, giãn đều nhiều xạ XRD của GO ghi trong cùng điều kiện có peak tù tại $2\theta = 11,36^\circ$ với cường độ thấp. Điều này là do trong quá trình oxi hóa bằng KMnO_4 đã xuất hiện các nhóm chức có oxy $-\text{OH}$, $-\text{O}-$, $-\text{C}=\text{O}$ và $-\text{COOH}$ chen giữa vào các lớp dẫn đến làm nâng rộng khoảng cách giữa các lớp graphite lên, phù hợp với kết quả đã được công bố trước đây [23].



Hình 2: Phổ IR của graphite và graphene oxide

Kết quả phổ IR của mẫu GO và graphite được trình bày tại hình 2. Nhìn vào hình 2, Graphite có peak tại số sóng $\sim 3427\text{ cm}^{-1}$ và $\sim 1587\text{ cm}^{-1}$ tương ứng với dao động hóa trị của nhóm $-\text{OH}$ và liên kết hidro trong nước hấp phụ [24]. Ngoài ra, có thể thấy rằng trên phổ IR của graphen oxide cũng có peak tại số sóng $\sim 3427\text{ cm}^{-1}$ và $\sim 1631\text{ cm}^{-1}$ có cường độ mạnh hơn do có nhiều nhóm OH tạo thành và đồng thời đã xuất hiện thêm peak tại số sóng 1714 cm^{-1} và 1220 cm^{-1} tương ứng với dao động hóa trị của nhóm carbonyl ($\text{C}=\text{O}$) và epoxy ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$) [25]. Từ kết quả trên cho thấy các lớp graphite đã được gắn thêm các nhóm chức chứa oxy sau quá trình oxi hóa vì thế khoảng cách giữa các lớp được nâng rộng phù hợp với kết quả XRD của GO.

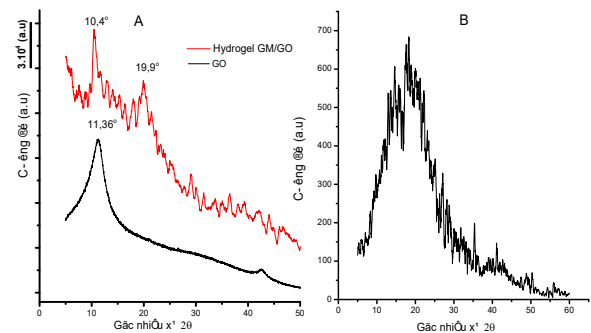
Một số đặc trưng của hydrogel GM/GO

Tiến hành nghiên cứu cấu trúc pha của mẫu hydrogel GM/GO và so sánh với cấu trúc pha của mẫu GM, GO bằng phương pháp nhiễu xạ tia X. Kết quả được trình bày trên hình 3. Nhận thấy rằng, mẫu hydrogel GM/GO có xuất hiện peak đặc trưng của vật liệu hydrogel GM/GO $2\theta \sim 19,9^\circ$ [14] và khi so sánh với kết quả XRD của GO ($2\theta \sim 11,36^\circ$) thì peak nhiễu xạ của hydrogel GM/GO rộng hơn và dịch chuyển về phía 2θ

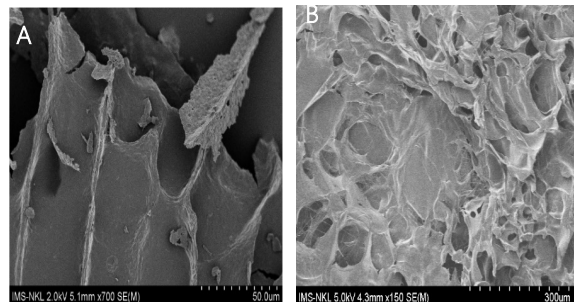
nhỏ hơn. Mặt khác, độ tinh thể của vật liệu hydrogel GM/GO cao hơn so với vật liệu hydrogel GM. Từ đó có thể kết luận, trong quá trình tổng hợp vật liệu có xuất hiện liên kết giữa các phân tử GM với chuỗi polyme của GM làm thay đổi pha của vật liệu.

Kết quả ảnh SEM (hình 4) cho thấy vật liệu hydrogel GM-GO có cấu trúc xốp, bề mặt nhám, kích thước lỗ rỗng nhỏ hơn so với hydrogel GM. Qua đó, có thể thấy sự hiện diện của GO đã thay đổi hình dạng bề mặt, độ xốp của vật liệu và kết quả này phù hợp với các công bố cho trước [14,26].

So sánh phổ hồng ngoại của vật liệu hydrogel GM/GO với mẫu hydrogel GM và graphene oxide. Kết quả được trình bày ở hình 5. Qua đó, cho thấy cả ba mẫu vật liệu hydrogel GM-GO, GM và GO đều xuất hiện peak tại số sóng $\sim 3450\text{ cm}^{-1}$ đặc trưng cho dao động hóa trị của liên kết $-\text{OH}$ tự do, tại số sóng $\sim 1734\text{ cm}^{-1}$ đặc trưng cho nhóm cacbonyl ($\text{C}=\text{O}$) và tại số sóng $\sim 1631\text{ cm}^{-1}$ đặc trưng cho dao động của liên kết hydro liên phân tử [14]. Ngoài ra, có thể trong quá trình tổng hợp vật liệu hydrogel GM-GO có xảy ra phản ứng đề acetyl hoá đồng thời cũng hình thành liên kết giữa ion Ca^{2+} với các nhóm $-\text{OH}$ của GM và GO. Vì vậy không những làm giảm số lượng các nhóm $-\text{C}=\text{O}$ và $-\text{OH}$ mà còn làm giảm số lượng các liên kết hydro liên phân tử. Kết quả là trong phổ FT-IR của vật liệu hydrogel GM-GO thì cường độ peak của các dao động trên thấp hơn so với mẫu GM và GO.



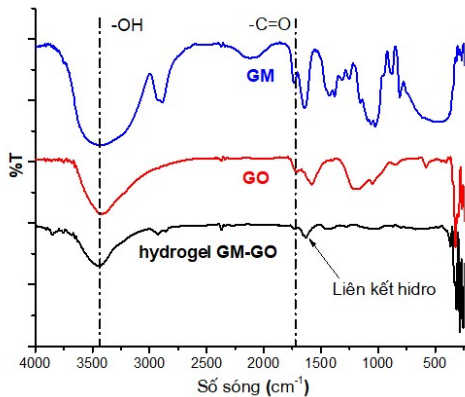
Hình 3: Giản đồ XRD của mẫu hydrogel GM/GO và mẫu vật hydrogel GM (B).



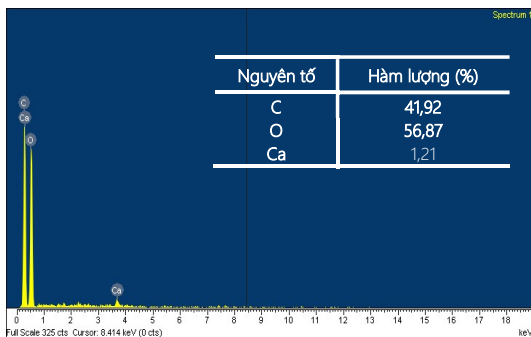
Hình 4: Ảnh SEM của mẫu hydrogel GM với độ phóng đại 700 lần (A) và mẫu hydrogel GO-GM với độ phóng đại 150 lần (B).

Kết quả phổ EDX của vật liệu hydrogel GM/GO (hình 6) cho thấy thành phần nguyên tố trên bề mặt vật liệu gồm có C, O và Ca với hàm lượng tương ứng là 41,92%, 56,87% và 1,21%. Mặt khác, ion Ca^{2+} tự do đã bị loại bỏ trong quá trình tổng hợp vật liệu GM-GO. Vì vậy có thể bước đầu chứng minh được ion canxi đã đi vào mạng lưới của vật liệu và là tác nhân liên kết giữa GM và GO.

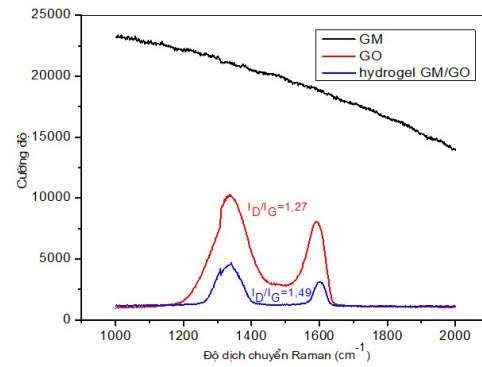
Kết quả phổ Raman của các mẫu hydrogel GM, GO và hydrogel GM/GO được trình bày ở hình 8. Phổ Raman của hydrogel GM/GO khác với phổ Raman của vật liệu hydrogel GM và có xuất hiện hai peak đặc trưng ở khoảng 1380 cm^{-1} và 1700 cm^{-1} , là những peak đặc trưng cho vật liệu. Sự xuất hiện của hai peak này, thường được gọi là dải D và dải G, cho thấy rằng I_D/I_G trong GO là $\sim 1,27$ trong khi I_D/I_G trong hydrogel GM/GO là $\sim 1,49$, giá trị này có sự thay đổi khi đưa GO vào trong vật liệu GM. Điều này có thể giải thích, vì một số nhóm chức chứa oxi trong GO đã tham gia vào quá trình khâu mạch và các liên kết đôi $C=C$ được khôi phục một phần, dẫn đến sự gia tăng I_D/I_G [14]. Ngoài ra, vị trí và độ rộng các vân phổ giữa GO và hydrogel GM/GO tương tự nhau chứng tỏ thành phần và trạng thái của vật liệu sau khi tổng hợp là khá ổn định. Điều này cho thấy GO đã tạo được liên kết trong vật liệu



Hình 5: Phổ IR của 3 mẫu hydrogel GM, GO và hydrogel GM/GO.



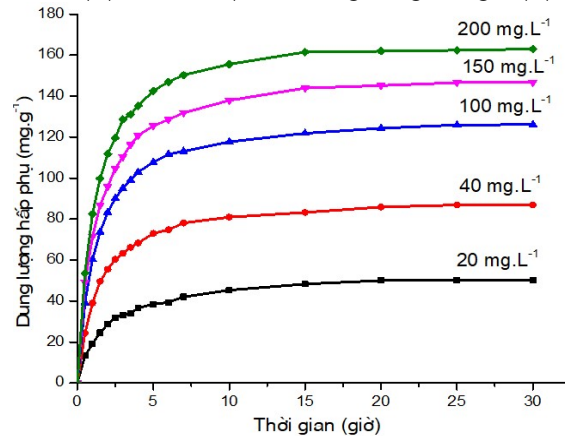
Hình 6: Phổ EDX của vật liệu hydrogel GM/GO



Hình 7: Phổ RAMAN của các mẫu GM, GO và hydrogel GM/GO

Khảo sát khả năng hấp phụ MB lên vật liệu hydrogel GM/GO

Dung lượng hấp phụ của vật liệu hydrogel GM/GO theo thời gian được khảo sát ở nhiệt độ 303 K với các nồng độ MB ban đầu khác nhau từ 20 mg.L^{-1} đến 200 mg.L^{-1} được trình bày trên hình 8. Kết quả cho thấy các đường hấp phụ MB ở năm nồng độ khác nhau có hình dạng giống nhau và có thể chia làm ba giai đoạn. Giai đoạn 1: trong 5 giờ đầu tiên của quá trình hấp phụ, dung lượng hấp phụ tăng lên rất nhanh, do một lượng lớn chất màu cation xanh methylene được gắn vào bề mặt của chất hấp phụ một cách nhanh chóng. Giai đoạn 2: từ 5-15 giờ, dung lượng hấp phụ tăng chậm, do sự khuếch tán và lượng tâm tự do hấp phụ giảm. Giai đoạn 3: từ 15-30 giờ, dung lượng hấp phụ ngừng tăng, lúc này quá trình hấp phụ đạt đến cân bằng. Khi tiến hành tăng nồng độ ban đầu của dung dịch MB lên làm tăng động lực của quá trình hấp phụ đồng thời cũng làm tăng sự tương tác của phân tử MB với các tâm hấp phụ và kết quả làm tăng dung lượng hấp phụ.



Hình 8: Dung lượng hấp phụ của vật liệu hydrogel GM/GO theo thời gian ở các nồng độ MB ban đầu khác nhau ở 303K.

Bảng 1: Các tham số động học hấp phụ MB lên vật liệu hydrogel GM/GO ở các nồng độ khác nhau ở 303K

C_o ($mg.L^{-1}$)	Động học bậc nhất biểu kiến				Động học bậc hai biểu kiến			
	$k_1.10^2$ ($giờ^{-1}$)	$q_{e,cal}^1$ ($mg.g^{-1}$)	R^2	$q_{e,exp}$ ($mg.g^{-1}$)	$k_2.10^3$ ($g.mg^{-1}.giờ^{-1}$)	$q_{e,cal}^2$ ($mg.g^{-1}$)	R^2	
20	41,21	47,47	0,965	50,19	10,46	53,30	0,997	
40	53,52	82,34	0,978	86,92	8,36	91,32	0,999	
100	58,81	119,42	0,978	126,13	6,52	131,82	0,999	
150	59,69	138,98	0,973	146,67	5,75	153,08	0,999	
200	63,16	155,80	0,9795	162,98	5,51	171,29	0,999	

(ĐKTN: $m_{hydrogel\ GM/GO} = 5\ mg$)

Bảng 2: Các thông số đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir và Freundlich tại 303K

Mô hình đẳng nhiệt Freundlich			Mô hình đẳng nhiệt Langmuir		
K_F ($mg.g^{-1}$)	N	R^2	K_L ($L.mg^{-1}$)	q_{max} ($mg.g^{-1}$)	R^2
16,65	2,33	0,965	0,018	198,69	0,997

(ĐKTN: $m_{hydrogel\ GM/GO} = 5\ mg$; Thời gian: 15 giờ)

Bảng 3: Các thông số nhiệt động của quá trình hấp phụ MB lên vật liệu hydrogel GM/GO

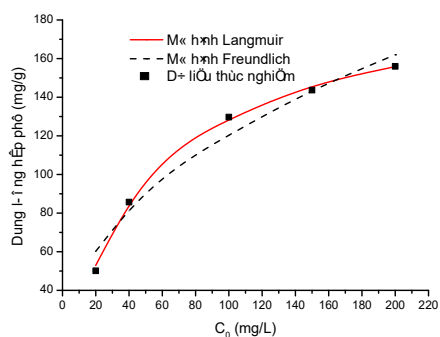
Nhiệt độ (K)	K_d	q_e ($mg.g^{-1}$)	ΔG° ($J.mol^{-1}.K^{-1}$)	ΔH° ($J.mol^{-1}$)	ΔS° ($J.mol^{-1}$)
298	7,99	56.05	-5150,18		
303	7,41	53.5	-4933,96		
308	6,87	49.91	-4825,85	-11593,6	-21,62
313	6,39	49.99	-4717,74		
318	5,96	44.73	-4609,63		

(ĐKTN: $m_{hydrogel\ GM/GO} = 5\ mg$; $C_o = 20\ mg.L^{-1}$; Thời gian: 15 giờ)

Chúng tôi sử dụng mô hình động học biểu kiến bậc nhất và bậc hai ở dạng phi tuyến để nghiên cứu động học quá trình hấp phụ MB lên vật liệu hydrogel GM/GO. Từ kết quả bảng 1 có thể thấy rằng, tại một giá trị C_o xác định thì hệ số R^2 của phương trình động học bậc hai biểu kiến lớn hơn hệ số R^2 của phương trình động học bậc nhất biểu kiến. Khi so sánh với giá trị DLHP cân bằng được tính từ nồng độ đầu và nồng độ cân bằng ($q_{e,exp}$) thì giá trị DLHP cân bằng theo mô hình động học bậc hai ($q_{e,cal}^2$) ít sai khác hơn so với mô hình động học bậc nhất ($q_{e,cal}^1$). Từ đó có thể cho rằng, mô hình động học biểu kiến bậc hai mô tả quá trình hấp phụ MB lên vật liệu hydrogel GM/GO phù hợp hơn so với mô hình động học biểu kiến bậc nhất

Tuy nhiên, kết quả ở bảng 1 cũng cho giá trị k_2 không phải là hằng số đối với nồng độ mà sẽ giảm khi nồng độ đầu của MB tăng. Khi nồng độ đầu của MB tăng lên sẽ có sự cạnh tranh giữa các phân tử MB trong quá trình di chuyển và các lỗ trống trong vật liệu hydrogel GM/GO (ảnh hưởng của khuếch tán trong).

Kết quả là sẽ giảm tốc độ di chuyển của các phân tử MB vào trong vật liệu và tốc độ của quá trình hấp phụ lên bề mặt mao quản sẽ không tăng kịp với việc tăng nồng độ đầu của MB. Do đó tốc độ quá trình hấp phụ sẽ giảm khi nồng độ đầu của MB tăng lên.



Hình 9: Đường đẳng nhiệt hấp phụ MB lên vật liệu hydrogel GM/GO tại 303K

Quá trình đẳng nhiệt hấp phụ được nghiên cứu tại nhiệt độ phòng và hai mô hình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir và Freundlich biến đổi ở dạng phi tuyến được sử dụng nghiên cứu và được biểu diễn ở hình 9.

<http://doi.org/10.51316/jca.2021.010>

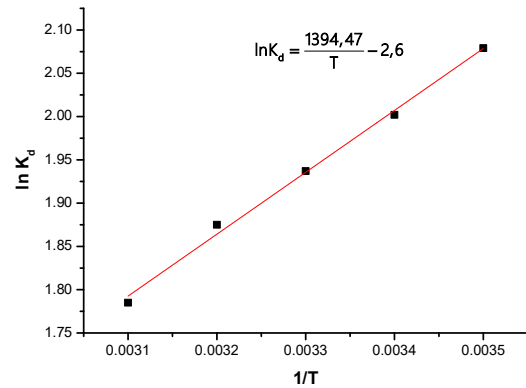
Các thông số đẳng nhiệt hấp phụ của hai mô hình Langmuir và Freundlich được trình bày ở bảng 2. Từ đó có thể thấy cả hai mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir và Freundlich đều có hệ số xác định cao ($R^2 > 0,96$) nên có thể khẳng định quá trình hấp phụ MB lên vật liệu hydrogel GM/GO vừa tuân theo mô hình đẳng nhiệt Langmuir vừa tuân theo mô hình Freundlich. Tuy nhiên, mô hình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir sẽ phù hợp hơn so với mô hình đẳng nhiệt hấp phụ Freundlich do có hệ số xác định R^2 cao hơn. Do đó, chúng tôi đưa ra giả thuyết rằng: quá trình hấp phụ MB lên vật liệu hydrogel GM/GO là quá trình hấp phụ đơn lớp, chất bị hấp phụ sẽ hình thành một lớp đơn phân tử và tất cả các tâm hấp phụ trên bề mặt vật liệu sẽ có ái lực như nhau đối với các chất bị hấp phụ.

Hình 10 biểu diễn đồ thị tuyến tính $\ln K_d$ theo $1/T$ và từ đó sẽ xác định được giá trị ΔH^0 và ΔS^0 theo phương trình (9). Các thông số nhiệt động học của quá trình hấp phụ MB lên vật liệu hydrogel GM/GO được trình bày trong bảng 3. Kết quả cho thấy giá trị năng lượng tự do Gibbs tiêu chuẩn (ΔG^0) trong khoảng nhiệt độ từ 298-318K đều nhỏ hơn không, chứng tỏ rằng trong khoảng nhiệt độ này quá trình hấp phụ MB lên vật liệu hydrogel GM/GO tự xảy ra và khi tăng nhiệt độ thì DLHP của vật liệu sẽ giảm dần. Ngoài ra, ΔS^0 và ΔH^0 mang giá trị âm, chứng tỏ quá trình hấp phụ MB lên vật liệu hydrogel GM/GO không làm tăng mức độ hỗn loạn của hệ và đây là quá trình tỏa nhiệt.

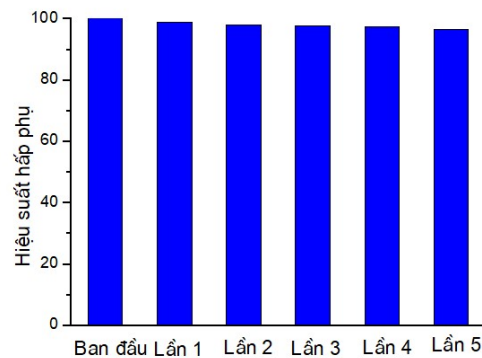
Khả năng tái sử dụng của vật liệu sau khi đã hấp phụ được xem là một trong những yếu tố quan trọng để ứng dụng trong thực tế. Vật liệu hydrogel GM/GO sau khi hấp phụ MB được rửa giải bằng methanol 5-6 lần, sau đó tiến hành sấy khô 50°C trong vòng 12 giờ. Tiếp tục lặp lại quá trình hấp phụ MB và quá trình này được lặp lại 5 lần, kết quả được trình bày trên hình 11. Nhận thấy rằng, hiệu suất hấp phụ qua các lần tái sử dụng là rất cao, giảm nhẹ từ 98,85-96,59% và vật liệu hydrogel GM/GO qua năm lần hấp phụ hầu như không bị thay đổi cấu trúc cũng như khả năng hấp phụ MB. Điều này chứng tỏ, vật liệu hydrogel GM/GO có độ bền cao, dễ tái sử dụng và có tiềm năng trong ứng dụng làm vật liệu hấp phụ phẩm nhuộm hữu cơ.

Tiến hành so sánh với các vật liệu hydrogel khác như hydrogel agrinate/graphene oxide của tác giả Gan và cộng sự [27] có dung lượng hấp phụ dung dịch MB có nồng độ 100 ppm vào khoảng $240 \text{ (mg.g}^{-1}\text{)}$ lớn hơn so với vật liệu của hydrogel GM/GO mà chúng tôi đã tổng hợp được. Điều này do cấu trúc của agrinate có nhiều nhóm chức COO- đồng thời khi kết

hợp với bề mặt mang điện tích âm của graphene oxide [28] càng làm tăng lên số lượng các tâm hấp phụ, dẫn đến tăng khả năng hấp phụ các phẩm màu cation như MB.



Hình 10: Đồ thị $\ln K_d$ theo $1/T$



Hình 11: Hiệu suất hấp phụ MB lên vật liệu hydrogel GM/GO qua các lần tái sử dụng

Kết luận

Đã tổng hợp thành công graphene oxide từ graphite bằng phương pháp Hummer cải tiến. Từ nguồn graphene oxide thu được đã tổng hợp thành công vật liệu hydrogel GM/GO sử dụng Ca(OH)_2 làm tác nhân liên kết ngang. Vật liệu hydrogel GM/GO thu được có cấu trúc xốp, chứa nhiều nhóm chức như carboxyl, carbonyl, hydroxy, epoxy làm cho vật liệu có khả năng hấp phụ phẩm tốt nhuộm xanh methylene. Quá trình hấp phụ MB lên vật liệu hydrogel GM/GO là quá trình tự xảy ra và tuân theo mô hình đẳng nhiệt Langmuir và Freundlich, trong đó mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir phù hợp hơn. Dung lượng hấp phụ cực đại có thể đạt đến $198,69 \text{ mg.g}^{-1}$ tính theo phương trình Langmuir ở nhiệt độ 30°C . Tốc độ hấp phụ tuân thủ theo mô hình động học biểu kiến bậc 2. Hiệu suất hấp phụ giảm không đáng kể sau 5 lần tái sử dụng. Các kết quả thu được cho thấy vật liệu hydrogel

GM/GO có tiềm năng ứng dụng để loại bỏ xanh methylene trong dung dịch nước

Tài liệu tham khảo

- G. Crini. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: a review. *Bioresource technology* 97 (2006) p. 1061-1085. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2005.05.001>
- R.D. Ambashta, M. Sillanpää. Water purification using magnetic assistance: a review. *Journal of hazardous materials* 180 (2010) p. 38-49. <https://doi.org/10.1016/j.hazmat.2010.04.105>
- B. Padhi. Pollution due to synthetic dyes toxicity & carcinogenicity studies and remediation. *International Journal of Environmental Sciences* 3 (2012) p. 940. <https://doi.org/10.6088/ijes.2012030133002>
- D. Parasuraman, M.J. Serpe. Poly (N-isopropylacrylamide) microgels for organic dye removal from water. *ACS applied materials & interfaces* 3 (2011) p. 2732-2737. <https://doi.org/10.1021/am2005288>
- M.M. Hamed, I. Ahmed, S. Metwally. Adsorptive removal of methylene blue as organic pollutant by marble dust as eco-friendly sorbent. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 20 (2014) p. 2370-2377. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2013.10.015>
- A.A. Adeyemo, I.O. Adeoye, O.S. Bello. Metal organic frameworks as adsorbents for dye adsorption: overview, prospects and future challenges. *Toxicological & Environmental Chemistry* 94 (2012) p. 1846-1863. <https://doi.org/10.1080/02772248.2012.744023>
- X. Shi, Y. Zheng, G. Wang, Q. Lin, J. Fan. pH-and electro-response characteristics of bacterial cellulose nanofiber/sodium alginate hybrid hydrogels for dual controlled drug delivery. *RSC Advances* 4 (2014) p. 47056-47065. <https://doi.org/10.1039/C4RA09640A>
- H. Zhang, D. Zhai, Y. He. Graphene oxide/polyacrylamide/carboxymethyl cellulose sodium nanocomposite hydrogel with enhanced mechanical strength: preparation, characterization and the swelling behavior. *RSC Advances* 4 (2014) p. 44600-44609. <https://doi.org/10.1039/C4RA07576E>
- P. Capek. A water soluble glucomannan isolated from an immunomodulatory active polysaccharide of *Salvia officinalis* L. *Carbohydrate polymers* 75 (2009) p. 356-359. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2008.07.017>
- F. Liu, X.G. Luo, X.Y. Lin, Removal of Zn (II) from Aqueous Solution by Copolymer of Grafting Acrylic Acid onto Deacetylated Konjac Glucomannan, *Materials Science Forum*. *Trans Tech Publ*, 2009, p. 611-614. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.620-622.611>
- X. Gu, Y. Ning, Y. Yang, C. Wang. One-step synthesis of porous graphene-based hydrogels containing oil droplets for drug delivery. *RSC Advances* 4 (2014) p. 3211-3218. <https://doi.org/10.1039/C3RA44993A>
- J. Yuan, J. Zhu, H. Bi, Z. Zhang, S. Chen, S. Liang, X. Wang. Self-assembled hydrothermal synthesis for producing a MnCO₃/graphene hydrogel composite and its electrochemical properties. *RSC Advances* 3 (2013) p. 4400-4407. <https://doi.org/10.1039/C3RA23477K>
- N. Huang, H. Lim, C.H. Chia, M.A. Yarmo, M. Muhamad. Simple room-temperature preparation of high-yield large-area graphene oxide. *International journal of nanomedicine* 6 (2011) p. 3443. <https://doi.org/10.2147/IJN.S26812>
- L. Gan, S. Shang, E. Hu, C.W.M. Yuen, S.-x. Jiang. Konjac glucomannan/graphene oxide hydrogel with enhanced dyes adsorption capability for methyl blue and methyl orange. *Applied surface science* 357 (2015) p. 866-872. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.09.106>
- S.K. Lagergren. About the theory of so-called adsorption of soluble substances. *Sven. Vetenskapsakad. Handlingar* 24 (1898) p. 1-39. <https://doi.org/10.12691/ijebb-4-2-4>
- Y.S. Ho, G. McKay. A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents. *Process safety and environmental protection* 76 (1998) p. 332-340. <https://doi.org/10.1205/095758298529696>
- I. Langmuir. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical society* 40 (1918) p. 1361-1403. <https://doi.org/10.1021/ja02242a004>
- P. Atkins, J. de Paula. *Atkins. Physical chemistry* 8 (2006).
- G. Limousin, J.P. Gaudet, L. Charlet, S. Szenknect, V. Barthes, M. Krimissa. Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement. *Applied geochemistry* 22 (2007) p. 249-275. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2006.09.010>
- M.F. Sawalha, J.R. Peralta-Videa, J. Romero-González, J.L. Gardea-Torresdey. Biosorption of Cd (II), Cr (III), and Cr (VI) by saltbush (*Atriplex*) <http://doi.org/10.51316/jca.2021.010>

21. canescens) biomass: thermodynamic and isotherm studies. *Journal of Colloid and Interface Science* 300 (2006) p. 100-104. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2006.03.029>.
21. V. Thi Thanh Chau, H. Thi MinhThanh, P. Dinh Du, T. Thanh Tam Toan, T. Ngoc Tuyen, T. Xuan Mau, D. Quang Khieu. Metal-Organic Framework-101 (MIL-101): Synthesis, Kinetics, Thermodynamics, and Equilibrium Isotherms of Remazol Deep Black RGB Adsorption. *Journal of Chemistry* 2018 (2018) p. 311-325. <https://doi.org/10.1155/2018/8616921>.
22. R.R. Sheha, A.A. El-Zahhar. Synthesis of some ferromagnetic composite resins and their metal removal characteristics in aqueous solutions. *Journal of hazardous materials* 150 (2008) p. 795-803. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.05.042>.
23. F. Tuz Johra, J. Lee, W.-G. Jung, Facile and safe graphene preparation on solution based platform, 2014, p. 2883–2887. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2013.11.022>
24. S. Peng, X. Fan, S. Li. Green synthesis and characterization of graphite oxide by orthogonal experiment. *Journal of the Chilean Chemical Society* 58 (2013) p. 2213-2217. <https://doi.org/10.4067/S0717-97072013000400067>
25. J. Oh, J.-H. Lee, J.C. Koo, H.R. Choi, Y. Lee, T. Kim, N.D. Luong, J.-D. Nam. Graphene oxide porous paper from amine-functionalized poly (glycidyl methacrylate)/graphene oxide core-shell microspheres. *Journal of Materials Chemistry* 20 (2010) p. 9200-9204. <https://doi.org/10.1039/C0JM00107D>
26. Y. Yuan, Z. Yan, R.J. Mu, L. Wang, J. Gong, X. Hong, M.H. Haruna, J. Pang. The effects of graphene oxide on the properties and drug delivery of konjac glucomannan hydrogel. *Journal of Applied Polymer Science* 134 (2017). <https://doi.org/10.1002/app.45327>
27. L. Gan, H. Li, L. Chen, L. Xu, J. Liu, A. Geng, C. Mei, S. Shang. Graphene oxide incorporated alginate hydrogel beads for the removal of various organic dyes and bisphenol A in water. *Colloid and Polymer Science* 296 (2018) p. 607-615. <https://doi.org/10.1007/s00396-018-4281-3>
28. A. Ashori, H. Rahmani, R. Bahrami. Preparation and characterization of functionalized graphene oxide/carbon fiber/epoxy nanocomposites. *Polymer Testing* 48 (2015) p. 82-88. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2015.09.010>