

Tổng hợp Fe_3O_4 /graphene oxide nanocomposite để xử lý nước thải nhiễm kim loại nặng

- Nguyễn Hữu Hiếu
- Đặng Thị Minh Kiều
- Phan Thị Hoài Diễm

Trường Đại học Bách Khoa, ĐHQG-HCM

(Bài nhận ngày 21 tháng 02 năm 2015, nhận đăng ngày 12 tháng 01 năm 2016)

TÓM TẮT

Trong nghiên cứu này, vật liệu hấp phụ nanocomposite Fe_3O_4 /graphene oxide được tổng hợp để xử lý nước thải nhiễm ion Pb^{2+} . Theo đó, graphene oxide (GO) được tổng hợp từ graphite bằng phương pháp Hummers cải biên và Fe_3O_4 /GO được tổng hợp theo phương pháp phối trộn huyền phù. Giản đồ XRD của vật liệu này cho thấy các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng của Fe_3O_4 và GO. Phổ FT-IR thể hiện các nhóm chức đặc trưng của Fe_3O_4 và GO trong vật liệu nanocomposite. Ảnh SEM và TEM cho thấy sự phân bố của các hạt nano Fe_3O_4 trên bề

mặt các tấm GO với kích thước hạt trung bình 10 nm. Diện tích bề mặt riêng của Fe_3O_4 /GO được đo bằng phương pháp BET là 72,9 m^2/g . Kết quả TGA đã thể hiện tính chất nhiệt của vật liệu nanocomposite. Vật liệu hấp phụ này thể hiện từ tính tốt nên sau khi sử dụng có thể được thu hồi bằng từ trường ngoài. Khả năng hấp phụ của vật liệu được khảo sát và nồng độ ion Pb^{2+} còn lại trong dung dịch được đo bằng ICP-OES. Số liệu hấp phụ cân bằng của vật liệu tuân theo mô hình đẳng nhiệt Langmuir với khả năng hấp phụ tối đa là 54,64 mg/g.

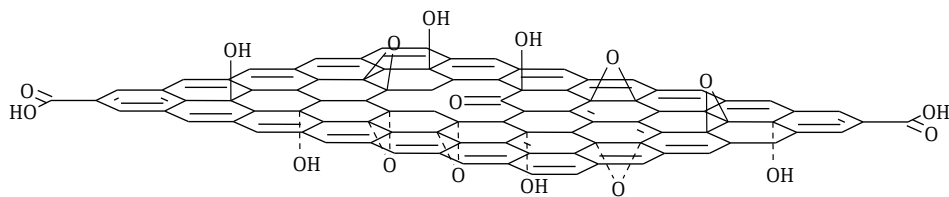
Từ khóa: nanocomposite, graphene oxide, nước thải, hấp phụ, ion kim loại nặng.

MỞ ĐẦU

Graphene (GE) là graphite (than chì) đơn lớp được tạo thành từ các nguyên tử carbon sắp xếp theo cấu trúc lục giác trên cùng một mặt phẳng hay còn gọi là cấu trúc tổ ong. GE được hai nhà khoa học Geim và Novoselov tìm ra bằng phương pháp bóc tách (scotch tape). Theo đó, các lớp graphite được tách ra bằng băng dính và được ổn định trên một chất nền SiO_2 [1]. Trong đó, mỗi nguyên tử carbon liên kết với ba nguyên tử

carbon gần nhất bằng liên kết σ tạo thành bởi các orbital lai hóa sp^2 . Tất cả các độ dài liên kết trong GE là bằng 1,42 Å [2].

Graphene oxide (GO) là GE có gắn thêm các nhóm chức chứa oxy-ura nước như hydroxyl ($-\text{OH}$), epoxy ($-\text{O}-$), carbonyl ($-\text{C}=\text{O}$), carboxyl ($-\text{COOH}$),... trên bề mặt cơ bản và cạnh của chúng như Hình 1.



Hình 1. Cấu trúc của GO theo Lerf - Klinowski [3].

GO thu được bằng cách xử lý than chì với chất oxy hóa mạnh theo các phương pháp: Brodie (KClO_3 trong HNO_3), Staudenmaier (KClO_3 , NaClO_3 trong H_2SO_4 và HNO_3) và Hummers (KMnO_4 và NaNO_3 trong H_2SO_4) [2].

Nhờ có thêm các nhóm chức chứa oxygen trên đã làm tăng lên rất nhiều khả năng phản ứng của GO, đồng thời làm tăng khoảng cách giữa các lớp GO và tăng tính ưa nước của GO. Do đó, GO được ứng dụng vào nhiều lĩnh vực khác nhau như: công nghệ vật liệu, công nghệ màng để sản xuất nhiên liệu sinh học, lĩnh vực y tế, công nghệ sinh học và trong xử lý môi trường [2, 4-7].

GO sở hữu những ưu điểm nổi bật như: diện tích bề mặt riêng lớn, tính ái nước cao và có tính tương thích sinh học nên GO là vật liệu có tiềm năng ứng dụng trong xử lý nước thải với vai trò như là chất hấp phụ [8-10].

Tuy nhiên, GO có một số hạn chế như: các lớp dễ bị kết dính trở lại, độ chọn lọc thấp, hiệu quả hấp phụ và khả năng thu hồi chưa cao. Vì vậy, nghiên cứu này hướng đến tổng hợp vật liệu nanocomposite $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GO}$ bằng phương pháp phối trộn huyền phù. Theo phương pháp này, các hạt nano Fe_3O_4 được cho phân tán vào huyền phù GO và thu hồi bằng từ trường ngoài. Vật liệu nanocomposite $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GO}$ tổng hợp được có các đặc tính ưu việt như: dung lượng hấp phụ lớn đối với ion Pb^{2+} , diện tích bề mặt riêng lớn, từ tính mạnh. Hơn nữa, vật liệu này còn có tính chọn lọc cao, dễ dàng thu hồi và tái sử dụng, thời gian sử dụng vật liệu được tăng lên đáng kể [6, 10].

Khả năng hấp phụ của vật liệu $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GO}$ đối với Pb^{2+} được khảo sát theo mô hình hấp phụ

đẳng nhiệt Langmuir. Theo mô hình này, quá trình hấp phụ đẳng nhiệt được mô tả bởi phương trình sau [6]:

$$q_e = \frac{q_{\max} b C_e}{1 + b C_e} \quad (1)$$

với: q_e (mg/g): dung lượng hấp phụ tại thời điểm cân bằng; $q_{\max}$ (mg/g): dung lượng hấp phụ cực đại; b (l/mg): hằng số Langmuir; C_e (mg/l): nồng độ ion Pb^{2+} trong dung dịch ở trạng thái cân bằng.

Phương trình (1) có thể biểu diễn dưới dạng phương trình đường thẳng:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{\max}} C_e + \frac{1}{q_{\max} b} \quad (2)$$

VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP

Hóa chất

Graphite được mua từ hãng Sigma Aldrich; kali permanganate và ammoniac là của Việt Nam; sunphuric acid, sodium nitrate, acetone, ferric chloride ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), ferrous chloride ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) và chì nitrate $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ có xuất xứ từ Trung Quốc.

Quy trình tổng hợp

Tổng hợp GO

GO được tổng hợp theo phương pháp Hummers cải biên [5, 11]. Theo phương pháp này, hỗn hợp của 1 g graphite và 0,5 g NaNO_3 trong 60 mL H_2SO_4 đậm đặc được khuấy ở nhiệt độ nhỏ hơn 5 °C. Oxy hóa lần nhất bằng 3 g KMnO_4 , nhiệt độ không quá 20 °C. Gia nhiệt lên 35 °C và siêu âm trong 2 giờ. Sau đó, oxy hóa lần nhì bằng 3 g KMnO_4 , siêu âm trong 4 giờ ở 35

°C. Thêm 400 mL nước cất. Để hỗn hợp về nhiệt độ phòng, thêm H_2O_2 30 % đến khi hỗn hợp có màu vàng sáng. Ly tâm, rửa đến khi pH = 6, làm khô để thu được graphite oxide (GiO). GiO màu nâu đen được phân tán trong nước tạo hệ huyền phù với tỷ lệ 0,5 mg GiO/mL H_2O . Hệ huyền phù này được siêu âm trong 12 giờ để phân tán GiO hoàn toàn thành đơn lớp GiO hay còn gọi là GO, GO phân tán trong nước tạo thành huyền phù màu vàng nâu. GO sản phẩm được thu lại bằng cách ly tâm và để khô tự nhiên.

Tổng hợp $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GO}$

$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GO}$ được tổng hợp theo phương pháp phối trộn huyền phù [6, 12]. Theo phương pháp này, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GO}$ được tổng hợp theo hai giai đoạn:

Giai đoạn 1: Tổng hợp các hạt nano Fe_3O_4 theo phương pháp đồng kết tủa

Đầu tiên, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (3,03 g; 11,2 mmol) và $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (1,13 g; 5,6 mmol) được hòa tan hoàn toàn vào 150 mL nước cất. Dung dịch này được khuấy đều trên bếp từ trong 30 phút, thu được dung dịch màu vàng sáng. Tiếp theo, dung dịch ammoniac được nhỏ từ từ vào dung dịch đến khi pH = 10. Phản ứng được duy trì trong 30 phút. Sau khi phản ứng hoàn toàn, các hạt tủa màu đen được thu lấy bằng nam châm sau đó rửa nhiều lần với nước và ethanol đến pH = 7. Cuối cùng, các hạt nano Fe_3O_4 được để khô tự nhiên.

Giai đoạn 2: Tổng hợp nanocomposite $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GO}$ theo phương pháp phối trộn huyền phù

Huyền phù GO (0,3 g GO trong 300 mL nước cất) được siêu âm trong 30 phút để phân tán tốt hơn GO trong nước. Thêm 0,3 g các hạt nano sắt từ vào dung dịch và siêu âm 30 phút. Sau khi siêu âm thu được một huyền phù đồng nhất, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GO}$ sẽ được thu lại bằng nam châm và để khô tự nhiên.

Khảo sát ảnh hưởng của nồng độ Pb^{2+} ban đầu đến khả năng hấp phụ của vật liệu

Nồng độ dung dịch khảo sát trong khoảng từ 50 ppm đến 250 ppm. Tiến hành hấp phụ như

sau: cân 0,05 g $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GO}$ cho vào 50 mL dung dịch ion Pb^{2+} đã được chỉnh về pH = 5,5 – 6. Thời gian hấp phụ là 24 giờ.

Sau 24 giờ, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GO}$ được tách khỏi dung dịch bằng nam châm. Dung dịch sau xử lý được kiểm tra nồng độ Pb^{2+} bằng phổ ICP-OES.

Tái sử dụng vật liệu

Vật liệu nanocomposite $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GO}$ sau khi hấp phụ được thu hồi bằng nam châm. Để tái sử dụng, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GO}$ trải qua quá trình giải hấp phụ. $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GO}$ được phân tán trong môi trường axit yếu (10 mL nước và khoảng 2 giọt acetic acid) có hỗ trợ của siêu âm. Quá trình này được lặp lại nhiều lần để đảm bảo không còn ion Pb^{2+} bị hấp phụ trên bề mặt vật liệu. Để kiểm tra quá trình giải hấp, nước rửa vật liệu được đo ICP-OES đến khi không còn sự xuất hiện của ion Pb^{2+} . Sau khi thu lại bằng nam châm, vật liệu $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GO}$ được làm khô ở 45 °C trong 24 giờ và sẵn sàng để tái sử dụng [10].

Các chỉ tiêu phân tích

Giản đồ XRD: được đo trên máy Advanced X8, Bruker, bước sóng $\lambda_{\text{X}} = 0,154$ nm, ở Viện Khoa học Vật liệu Ứng dụng.

Phổ FTIR: được đo trên máy Alpha-E, Bruker, ở Phòng Thí nghiệm Trọng điểm CNHH & DK, Trường Đại học Bách Khoa, ĐHQG-HCM.

Ảnh SEM: được chụp trên máy S4800 – NIHE 10 kV 8,2 mm x 250 k SE(M, LAO), ở Viện Vệ sinh dịch tễ Trung ương.

Ảnh TEM: được chụp trên máy TEM JEM1010-JEOL của Phòng thí nghiệm siêu cấu trúc ở Viện Vệ sinh dịch tễ Trung ương, Hà Nội. Mẫu được phân tán trong nước với nồng độ 0,5 mg/mL H_2O .

Phương pháp hấp phụ đẳng nhiệt BET: được đo trên máy Altamira – AMI 200, ở Phòng Thí nghiệm Trọng điểm CNHH & DK, Trường Đại học Bách Khoa, ĐHQG-HCM.

Phân tích nhiệt trọng lượng TGA: được đo trên máy TGA Q500 ở Phòng thí nghiệm Hiệp hội Nhựa Việt Nam, 156, Nam Kỳ Khởi Nghĩa, P. Bến Nghé, Q.1, TP. Hồ Chí Minh.

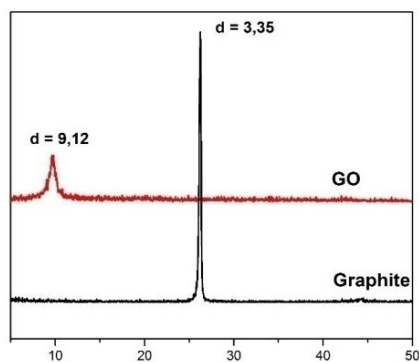
Phổ ICP-OES: được đo trên máy Optima Emission Spectrometer 4300DV, ở Phòng phân tích Trung tâm, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG-HCM.

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Graphene oxide

Giản đồ XRD

Kết quả phân tích giản đồ nhiễu xạ XRD đối với mẫu GO và graphite được thể hiện ở Hình 2. Giản đồ của GO không có xuất hiện đỉnh nhiễu xạ đặc trưng của graphite ở $2\theta = 26,5^\circ$, nhưng xuất hiện các đỉnh di chuyển về $2\theta = 11,12^\circ$. Đồng thời, khoảng cách giữa các lớp đã được nâng lên đáng kể. Ở graphite, khoảng cách giữa các lớp chỉ là 3,35 Å, nhưng ở mẫu GO thì khoảng cách giữa các lớp tăng lên đến 9,12 Å. Kết quả này là do quá trình oxy hóa đã giúp cho các nhóm chức có oxygen như $-OH$, $-O-$, $-C=O$ và $-COOH$ chen vào giữa các lớp dẫn đến làm nâng rộng khoảng cách giữa các lớp graphite [12].

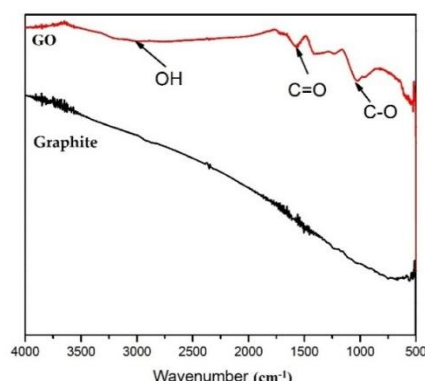


Hình 2. Giản đồ XRD của graphite và GO.

Phổ FTIR

Hình 3 trình bày phổ FTIR của graphite và GO. Sự xuất hiện các dao động ở khoảng 1040, 1610, 1725 và 3210 cm^{-1} tương ứng với các dao

động của các nhóm $C-O$, $C=C$, $C=O$ và $O-H$ đã minh chứng sự hiện diện của các nhóm chức chứa oxy trong GO [13].

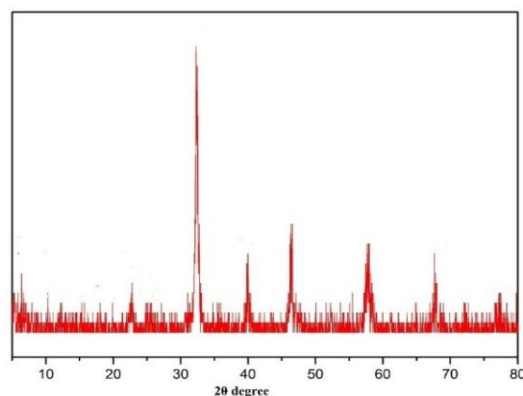


Hình 3. Phổ FTIR của graphite và GO.

$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Graphene oxide}$

Giản đồ XRD

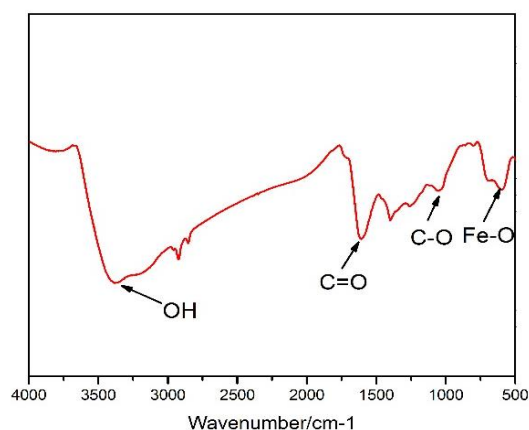
Kết quả phân tích giản đồ nhiễu xạ XRD đối với mẫu $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GO}$ được thể hiện ở Hình 4. Phổ của $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GO}$ xuất hiện các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng của Fe_3O_4 tại các giá trị 2θ : $18,3^\circ$; $32,5^\circ$; $41,5^\circ$; $47,5^\circ$; 58° ; $77,5^\circ$. Kết quả này cũng phù hợp với nghiên cứu đã công bố trước đây [6]. Sự vắng mặt của đỉnh nhiễu xạ đặc trưng của GO ($2\theta = 11,12^\circ$) chứng tỏ các lớp GO đã được tách lớp hoàn toàn nhờ đánh siêu âm trong quá trình tổng hợp.



Hình 4. Giản đồ XRD của $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GO}$.

Phổ FTIR

Kết quả phân tích phổ FTIR đối với mẫu $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GO}$ được thể hiện ở Hình 5. Qua đó, cho thấy các nhóm chức đặc trưng cho Fe_3O_4 và các nhóm chức đặc trưng cho GO đều xuất hiện trong mẫu vật liệu $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GO}$. Cụ thể, hấp thụ tại 3380, 1700, 1399, 1053 và 596 cm^{-1} tương ứng với các nhóm chức $-\text{OH}$, $-\text{C}=\text{O}$, $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}-\text{O}$ và $\text{Fe}-\text{O}$. Kết quả này tương đồng với nghiên cứu đã công bố [6].



Hình 5. Phổ FTIR của $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GO}$.

Ảnh SEM

Hình 6 trình bày ảnh SEM của vật liệu $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GO}$, qua đó cho thấy Fe_3O_4 có dạng hình cầu với kích thước khoảng 9 - 12 nm.

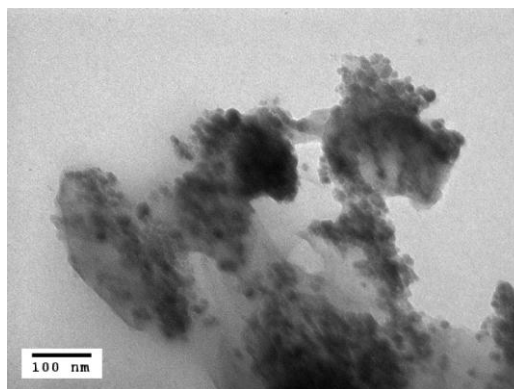
Sự kết hợp của Fe_3O_4 và GO có thể giải thích dựa trên sự tạo liên kết tĩnh điện của các hạt Fe_3O_4 với các nhóm chức hydroxyl ($-\text{OH}$), epoxy ($-\text{O}-$), carbonyl ($-\text{C}=\text{O}$), carboxyl ($-\text{COOH}$),... trên các lớp GO. Nhờ các liên kết này giúp cố định hoặc xen kẽ các hạt Fe_3O_4 vào các vòng 6 cạnh trong mạng lưới GO [14].



Hình 6. Ảnh SEM của $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GO}$.

Ảnh TEM

Hình 7 trình bày ảnh TEM của vật liệu $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GO}$, qua đó cho thấy Fe_3O_4 có dạng hình cầu với kích thước khoảng 10 nm. Ảnh TEM cũng cho thấy các mảng mờ là các tấm GO, các hạt sắt từ phân tán rải rác trên các tấm GO. Tuy nhiên, các hạt sắt từ kết tụ khá nhiều trên tấm GO nên độ đàn hồi thấp, có nhiều chỗ có mật độ dày đặc hơn. Nhưng trên tổng thể vẫn thấy rõ vật liệu nền (GO) và vật liệu độn (Fe_3O_4). Kết quả này cũng phù hợp với các nghiên cứu đã công bố [9, 15, 16].



Hình 7. Ảnh chụp TEM của $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GO}$.

Diện tích bề mặt riêng

Kết quả đo diện tích bề mặt riêng của $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GO}$ là $72,9 \text{ m}^2/\text{g}$. Giá trị này là khá lớn khi so sánh với một số loại vật liệu composite được trình bày ở Bảng 1. Điều này là do bản thân GO đã có diện tích bề mặt riêng lớn và khi kết hợp

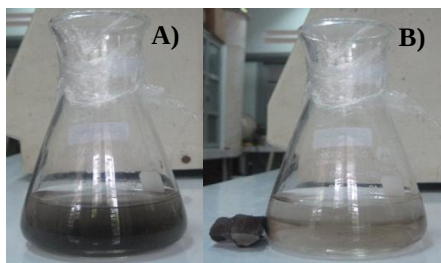
với các hạt Fe_3O_4 thì các hạt này được phân tán và xen kẽ giữa các lớp GO làm nâng rộng khoảng cách giữa các lớp GO dẫn đến các lớp GO không bị tích tụ trở lại và vì vậy làm tăng diện tích bề mặt riêng của vật liệu nanocomposite này.

Bảng 1. Diện tích bề mặt riêng của các vật liệu composite [8]

Vật liệu	Diện tích bề mặt riêng (m^2/g)
$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GO}$	72,90
MgAl – layered double hydroxides/GR	34,97
Magnetic GR	42,10
Sulfonated $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GO}$	92,79
MgAl – layered double hydroxides/GO	35,40
$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GR}$ sheets	93,70

Từ tính

Hình 8A và 8B thể hiện từ tính của vật liệu $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GO}$. Khi phân tán $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GO}$ vào nước, vật liệu này phân tán tốt và tạo hệ huyền phù khá bền (24 giờ). Dựa vào từ tính của các hạt sắt từ nên vật liệu $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GO}$ dễ dàng tách ra khỏi dung dịch nhờ nam châm. Tính năng này đã thể hiện khả năng thu hồi và tái sử dụng vật liệu hấp phụ $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GO}$.

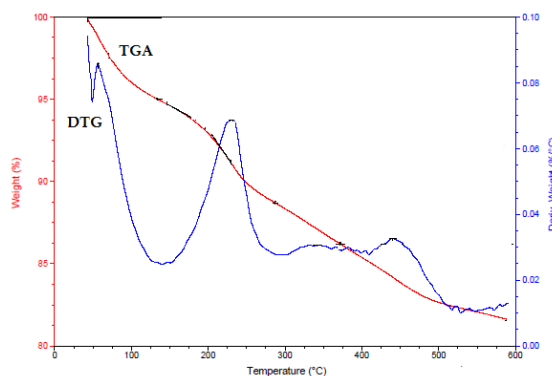


Hình 8. Mẫu huyền phù $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GO}$ trước a) và sau b) khi thu hồi bằng nam châm.

Phân tích nhiệt trọng lượng TGA

Kết quả phân tích nhiệt trọng lượng TGA của vật liệu nanocomposite $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GO}$ được thể hiện ở Hình 9. Theo đó, từ $50\text{--}130^\circ\text{C}$ có sự giảm nhẹ khối lượng do bốc hơi nước trên bề mặt vật liệu. Ở giai đoạn này, đường DTG cho thấy một đỉnh

thu nhiệt. Giai đoạn mất khối lượng chủ yếu là từ $130\text{--}280^\circ\text{C}$ do sự phân hủy nhiệt của các nhóm chức epoxy và carboxyl trên GO. Giữa $280\text{--}370^\circ\text{C}$ là giai đoạn giảm nhẹ khối lượng do sự phân hủy của các nhóm chức chứa oxygen bền hơn như carbonyl và hydroxyl. Từ 370°C , các nguyên tử carbon bắt đầu bị cháy. Nhiệt độ phân hủy của Fe_3O_4 khá cao (trên 750°C) nên kết quả không thể hiện sự phân hủy Fe_3O_4 . Các giai đoạn thay đổi khối lượng của $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GO}$ là phù hợp khi so sánh với những nghiên cứu trước đây về GO và $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GO}$ [6, 10, 13].



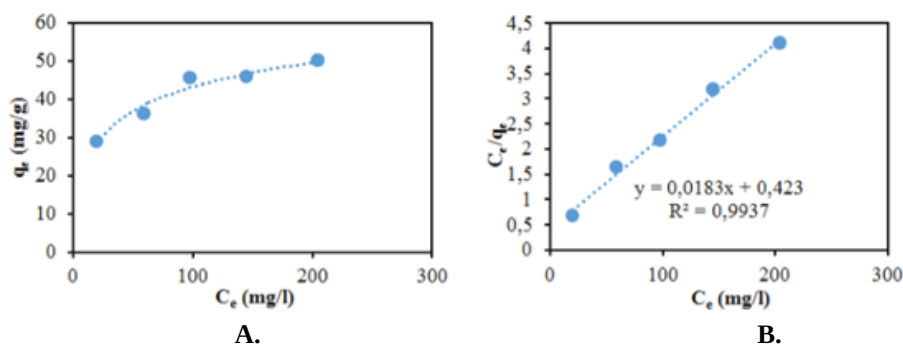
Hình 9. Đường TGA và DTG của $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GO}$.

Hấp phụ đẳng nhiệt theo mô hình Langmuir

Bảng 2 trình bày kết quả đo nồng độ C_e sau hấp phụ tương ứng với nồng độ C_0 ban đầu của dung dịch chứa ion Pb^{2+} bằng ICP – OES.

Bảng 2. Kết quả khảo sát ảnh hưởng của nồng độ ban đầu của ion Pb^{2+} đến sự hấp phụ

STT	C_o (ppm)	C_e (ppm)	q_e (mg/g)	C_e/q_e
1	48,2	19,5	28,7	0,68
2	95,1	59,0	36,1	1,63
3	143,6	98,2	45,4	2,16
4	191,1	145,4	45,7	3,18
5	254,6	204,7	49,9	4,10

**Hình 9.** (A) Đường hấp phụ cân bằng của Fe_3O_4/GO và (B) dạng tuyến tính của phương trình hấp phụ Langmuir.

Đường hấp phụ của vật liệu Fe_3O_4/GO được trình bày ở Hình 9, qua đó cho thấy dung lượng hấp phụ cực đại q_{max} là 54,64 mg/g và quá trình hấp phụ ion Pb^{2+} bằng Fe_3O_4/GO tuân theo mô

hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir. Với giá trị q_{max} này đã thể hiện khả năng hấp phụ của Fe_3O_4/GO đối với ion Pb^{2+} là cao hơn so với các vật liệu khác ở Bảng 3.

Bảng 3. Giá trị q_{max} của một số chất hấp phụ đối với ion Pb^{2+}

Chất hấp phụ	q_{max} (mg/g)	Tài liệu tham khảo
Fe_3O_4/GO	54,64	Kết quả trong nghiên cứu
Zeolites	137,00	[17]
Carbon hoạt tính từ tảo xanh	22,93	[18]
Zeolite 5A	37,59	[19]
Carbon hoạt tính	54,95	[19]

KẾT LUẬN

GO được tổng hợp theo phương pháp Hummers cải biên, Fe_3O_4 được tổng hợp theo phương pháp đồng kết tủa và vật liệu Fe_3O_4/GO nanocomposite đã được tổng hợp theo phương pháp phối trộn huyền phù. Giảm đồ XRD của Fe_3O_4/GO đã cho thấy các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng của vật liệu này. Phổ FTIR đã thể hiện các nhóm chức hiện diện trong Fe_3O_4/GO . Ảnh SEM cho thấy hình thái bề mặt của vật liệu với các hạt

sắt từ có dạng hình cầu. Ảnh TEM đã thể hiện sự phân tán của Fe_3O_4 trong vật liệu nanocomposite với kích thước hạt trong khoảng 10 nm. Diện tích bề mặt riêng BET của vật liệu là 72,9 m²/g. Kết quả phân tích nhiệt trọng lượng TGA cho thấy độ bền nhiệt của vật liệu. Ngoài ra, mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir cho dung lượng hấp phụ cực đại của vật liệu nanocomposite này đối với ion Pb^{2+} là 54,64 mg/g.

Synthesis of Fe₃O₄/graphene oxide nanocomposite for the treatment of heavy metals in the contaminated wastewater

- Nguyen Huu Hieu
- Dang Thi Minh Kieu
- Phan Thi Hoai Diem

University of Technology, VNU-HCM

ABSTRACT

In this research, Fe₃O₄/graphene oxide nanocomposite was synthesized as an adsorbent for removal of Pb²⁺ from contaminated wastewater. According to this route, graphene oxide (GO) was synthesized from graphite via a modified Hummers method and for the preparation of Fe₃O₄/GO nanocomposite by impregnation. The result of XRD analysis showed that Fe₃O₄/GO nanocomposite has characteristic diffraction peaks corresponding to Fe₃O₄ and GO. Analysis of FTIR spectra indicated that the specific functional groups of Fe₃O₄ and GO in the nanocomposite. SEM and TEM images presented Fe₃O₄ nanoparticles in the average size of 10 nm are distributed on the

surface of GO sheets. The BET specific surface area of the nanocomposite is about 72.9 m²/g. The TGA analysis demonstrated the thermal property of Fe₃O₄/GO nanocomposite. This material showed excellent magnetic behavior and therefore after adsorbing it can be recovered by applying an external magnetic field. The adsorption capacity of this nanocomposite was investigated and the concentration of residual Pb²⁺ ions in the solution was measured using ICP-OES. Equilibrium adsorption data were fitted by Langmuir isotherm model and the predicted maximum adsorption capacity was 54.64 mg/g.

Keywords: *graphene oxide, nanocomposite, wastewater, adsorption, heavy metal ions.*

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. V. Skákalová, A. B.Kaiser, GE properties, preparation, characterisation and devices. *Woodhead Publishing* (2014).
- [2]. D.R. Dreyer, et al., The chemistry of graphene oxide, *Chem. Soc. Rev.*, 39, 228-240 (2010).
- [3]. V. Dhand, et al., A comprehensive review of GE nanocomposite: Research status and trends, *Journal of Nanomaterials*, 2013, 1-14 (2013).
- [4]. T.K. Das, S. Prusty, Graphene – based polymer composites and their applications, *Polymer- Plastics Tech & Eng*, 52, 319 – 331 (2013).
- [5]. W.S. Hummer, R.E. Offerman, Preparation of graphitic oxide, *J. Am. Chem. Soc.*, 80, 6, 1339 (1958).
- [6]. G.Z. Kyzas, E.A. Deliyanni, K.A. Matis, Graphene oxide and its application as adsorbent to wastewater treatment, *Journal*

- of *Chemical Technology & Biotechnology*, 89, 2, 196 - 205 (2013).
- [7]. Y. Pan, N.G. Sahoo, L. Li, The application of graphene oxide in drug delivery, *Expert Opin. Drug Deliv.*, 9, 11, 1365-1376.
- [8]. R.K. Upadhyay, N. Soin, S.S. Roy, Role of graphene/metal oxide composites as photocatalysts, adsorbents and disinfectants in water treatment: a review, *RSC Adv.*, 4, 3823 (2014).
- [9]. H. Yan, et al., Rapid removal and separation of iron(II) and manganese(II) from micropolluted water using magnetic graphene oxide, *ACS Appl. Mater. Interfaces* (2014).
- [10]. W. Zhang, et al., Synthesis of water-soluble magnetic graphene nanocomposites for recyclable removal of heavy metal ions, *Journal of Materials Chemistry A*, 1, 1745-1753 (2013).
- [11]. L. Shahriary, A.A. Athawale, Graphene oxide synthesized by using modified hummers approach, *International Journal of Renewable Energy and Environmental Engineering*, 2, 58 - 63 (2014).
- [12]. S. Stankovich, Synthesis of graphene – based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide, *Carbon*, 45, 1558 – 1565 (2007).
- [13]. D.C. Marcano, Improved synthesis of graphene oxide, *ACS Nano*, 4, 4806 (2010).
- [14]. Y. Lei, et al., Three-dimensional magnetic graphene oxide foam/Fe₃O₄ nanocomposite as an efficient absorbent for Cr(VI) removal, *Journal of Materials Science*, 49, 4236–4245 (2014).
- [15]. L.-Z. Bai, D.-L. Zhao, Y. Xu, Inductive heating property of graphene oxide–Fe₃O₄ nanoparticles hybrid in an AC magnetic field for localized hyperthermia. *Material Letter*, 68, 399-401 (2012).
- [16]. Y.W. Liu, M.X. Guan, L. Feng, Facile and straight forward synthesis of super paramagnetic reduced graphene oxide–Fe₃O₄ hybrid composite by a solvothermal reaction, *Nanotechnology*, 24 (2013).
- [17]. S. Babel, T.A. Kurniawan, Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review, *J. Hazard. Mater*, 97, 219 - 243, (2003).
- [18]. R.P.S. Jeyakumar, V. Chandrasekaran, Adsorption of lead (II) ions by activated carbons prepared from marine green algae: Equilibrium and kinetics studies, *International Journal of Industrial Chemistry*, 5 (2014).
- [19]. K.B. Payne, T.M. Abdel-Fattah, Adsorption of divalent lead ions by zeolites and activated carbon: Effects of pH, temperature, and ionic strength, *Journal of Environmental Science and Health*, 39, 2275–2291 (2004).