



Nghiên cứu tổng hợp vật liệu aerogel từ tính trên nền graphene ứng dụng để loại bỏ axit 2,4,5-trichlorophenoxyacetic (2,4,5-T) trong nước

Study on synthesis of magnetic aerogel material graphene-based for application in removing 2,4,5-trichlorophenoxyacetic acid (2,4,5-T) in water

Nguyen Thi Thu Hang^{1,*}

¹ Trung tâm Nhiệt đới Việt - Nga

* Email: ntthuhang2501@gmail.com

ARTICLE INFO

Received: 20/09/2024

Accepted: 23/01/2025

Published: 30/06/2025

Keywords:

Aerogel; graphene;
2,4,5-T; adsorption;
Iron Oxide.

ABSTRACT

A Fe_3O_4 /Graphene aerogel (Fe_3O_4 /GA) material was prepared successfully by a hydrothermal method. The material was characterized by X-ray diffraction (XRD), fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and field emission scanning electron microscopy/energy dispersive X-ray spectroscopy (FESEM/EDX), vibration sample magnetization (VSM) and Brunauer-Emmett-Teller (BET). The effects of initial 2,4,5-T acid concentrations, contact time, and pH values on the 2,4,5-T adsorption were investigated from batch tests. The experimental data were analyzed by four adsorption isotherm models: Freundlich, Langmuir, Tempkin, and Dubinin-Redushkevich (D-R). The effects of different adsorption parameters was fitted to the pseudo-first-order and pseudo-secondorder. The 2,4,5-T adsorption on the material was fitted to the Langmuir, Freundlich and Tempkin isotherm and the maximum adsorption capacity was found to be 103.09 mg/g.

Giới thiệu

Thuốc diệt cỏ là một trong những chất gây ô nhiễm dai dẳng nguy hiểm nhất, nhưng việc sử dụng chúng cho đến nay vẫn được coi là phương pháp kinh tế và hiệu quả nhất để kiểm soát cỏ dại độc hại trong môi trường nông nghiệp và phi nông nghiệp [1,2]. Ngoài 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid thì 2,4,5-T cũng là một trong những loại thuốc diệt cỏ được sử dụng rộng rãi nhất trên thế giới, nó là nguyên nhân gây ô nhiễm nguồn nước và các vấn đề sinh thái khác do độc tính cao và đặc tính phân hủy sinh học kém mang lại hậu quả nghiêm trọng cho môi trường [3]. Trong quá khứ, cuộc chiến tranh xâm lược do Mỹ tiến hành tại Việt Nam, hơn 100 triệu lít chất diệt cỏ chứa 20 loại hóa chất khác nhau, với 2,4,5-T là thành phần chính, đã

được phun xuống hơn 20% diện tích miền Nam. Theo kết quả nghiên cứu của nhiều cơ quan khoa học trong nước và quốc tế, đất tại các khu vực sân bay Đà Nẵng và Biên Hòa vẫn ghi nhận nồng độ tồn dư 2,4,5-T rất cao, dao động từ hàng trăm nghìn đến vài triệu $\mu\text{g/kg}$ đất, gây nguy cơ ô nhiễm nguồn nước nghiêm trọng. Hiện nay, công tác xử lý ô nhiễm tại sân bay Đà Nẵng đã được hoàn thành, trong khi các hoạt động xử lý tại sân bay Biên Hòa và Phù Cát đang tiếp tục được triển khai. Hiện nay, do những lo ngại về an toàn, theo Thông tư số 10/2023/TT-BNNPTMT, 2,4,5-T đã bị loại khỏi danh mục thuốc bảo vệ thực vật được phép sử dụng, và lệnh cấm này sẽ có hiệu lực từ ngày 30/01/2025. Tuy nhiên, tình trạng sử dụng tràn lan thuốc diệt cỏ thời gian trước đó trong nông nghiệp, lâm nghiệp,... Quá trình sử dụng thuốc trừ cỏ lâu dài,

quá mức mà không có những giải pháp quản lý, xử lý để dẫn đến tích lũy và tồn lưu một số hoạt chất có nguồn gốc từ thuốc trừ cỏ trong môi trường. Đặc biệt phổ biến nhất trong môi trường đất, nước. Khi con người tiếp xúc với 2,4,5-T có thể dẫn đến nhiều biểu hiện lâm sàng, chẳng hạn như tổn thương hệ thần kinh và não [4]. Thực tế này đã thúc đẩy các nhà nghiên cứu tìm ra biện pháp khắc phục để sử dụng chuyên sâu. Đã có rất nhiều phương pháp khác nhau: oxy hóa nâng cao [2], quang xúc tác không đồng nhất [5] và hấp phụ [6],... đã được áp dụng để loại bỏ một phần hoặc toàn bộ thuốc trừ sâu khỏi nước. Trong đó, hấp phụ là một trong những công nghệ với quy trình tổng hợp đơn giản, dễ dàng thực hiện, khả năng xử lý hiệu quả và kinh tế. Đã có nhiều nghiên cứu tập trung vào việc lưu giữ thuốc diệt cỏ bằng cách hấp phụ trên vật liệu như đất sét [7,8], oxit khoáng [9,10], hỗn hợp graphene oxit [11], than hoạt tính [12-14], hydroxit kim loại [15], các loại đất khác nhau [16,17] và hydroxit lớp kép [18]. Kết quả cho thấy các vật liệu có khả năng hấp phụ tốt chất diệt cỏ. Tuy nhiên, việc áp dụng các vật liệu này ở quy mô lớn hơn còn nhiều hạn chế, thu hồi và tái sử dụng khó. Vì vậy, cần tìm kiếm một vật liệu hấp phụ mới hiệu quả hơn, dễ thu hồi và có thể tái sử dụng.

Trong những năm gần đây, việc chế tạo các aerogel lai dựa trên vật liệu nano cacbon hai chiều với các đặc tính hóa lý độc đáo là một trong những xu hướng công nghệ nano phổ biến nhất. Về mặt này, graphene oxit (GO) là một trong những vật liệu nano tạo aerogel được khai thác nhiều nhất, vì nó cho phép thu được các cấu trúc xốp cao ba chiều, đặc trưng bởi mật độ thấp và diện tích bề mặt riêng cao [19]. Tuy nhiên, thách thức lớn nhất nằm ở việc tách các chất hấp phụ này ra khỏi dung dịch nước sau khi hấp phụ. Vật liệu từ tính đã nổi lên như một giải pháp đầy hứa hẹn vì chúng tạo điều kiện cho việc phân tách dễ dàng. Đặc biệt, hạt oxit sắt từ được nhiều nhà khoa học quan tâm bởi những đặc tính ưu việt và sự phong phú tự nhiên của nó (tính tương thích sinh học, tính ổn định hóa học, không độc hại và tính ưa nước). Cấu trúc của tinh thể đơn Fe_3O_4 có chứa nhiều ion Fe(II) và Fe(III) phong phú, giúp cho hạt Fe_3O_4 có khả năng hoạt hóa các chất oxy hóa khác nhau trong điều kiện thích hợp. Ngoài ra, hạt nano Fe_3O_4 sở hữu các đặc tính tuyệt vời như hiệu ứng bề mặt, vận chuyển điện tử và độ dẫn điện dẫn đến hoạt tính xúc tác cao. Hơn nữa, từ tính của Fe_3O_4 còn dẫn đến sự tách khỏi chất lỏng [19-21]. Trong bài báo này, chúng tôi đưa ra một số kết quả tổng hợp và đánh giá khả năng hấp phụ của vật liệu tổ hợp $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GA}$ trên nền graphen ứng dụng hấp phụ 2,4,5-T trong nước.

Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

Hóa chất

Graphene oxide (GO) được chế tạo từ graphite vảy 99,5%, kích thước < 50 μm (Đức) theo phương pháp Hummer, L-ascobic acid ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$) 99,0-100,5% (Đức), sodium hydroxide (NaOH) 99,0% (Đức), 2,4,5-trichlorophenoxyacetic acid 98% (Mỹ), iron (III) chloride hexahydrate ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 99,0% (Trung Quốc), iron (II) chloride tetrahydrate ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) 98,0% (Trung Quốc).

Thiết bị nghiên cứu

Thiết bị sắc ký lỏng khối phổ (LC/MS/MS: Agilent Triple Quad 6340), máy đo pH Mettler Toledo, tủ sấy DGH 10-200°C, máy lắc IKA KS 260 basic, cân phân tích Sartorius độ chính xác 10^{-4} g, bếp gia nhiệt IKA RH digital KT/C, bể siêu âm Easy ELMasonic, thiết bị sấy đông khô Alpha 1-2 LD plus – Trung tâm Nhiệt đới Việt-Nga.

Chế tạo vật liệu $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GA}$

Phân tán 0,8 g GO vào 95 mL hỗn hợp dung dịch chứa 0,2 mM $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ và $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Khuấy hỗn hợp trên bếp từ đồng thời nhỏ từ từ dung dịch NaOH 2M đến khi pH ~ 10. Siêu âm hệ trong 30 phút và gia nhiệt khoảng 80°C. Thêm 0,8 g $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$, tiếp tục siêu âm 20 phút. Chuyển hỗn hợp vào bình thủy nhiệt, gia nhiệt ở 90°C trong 6 giờ để hình thành $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{graphen}$ hydrogel ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GH}$). Tiến hành ngâm, rửa nhiều lần bằng nước cất hai lần và etanol tới khi dung dịch từ màu vàng chuyển sang không màu. Mẫu thu được đem bảo quản lạnh -30°C trong 6h. Sau đó được sấy đông khô -50°C trong 48 giờ thu được vật liệu $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GA}$.

Các phương pháp phân tích hình thái bề mặt vật liệu và đặc trưng cấu trúc được sử dụng gồm: Kính hiển vi điện tử quét SEM (Jeol-Nhật Bản, SM-6510LV), tán xạ năng lượng EDX (Oxford Instrument-Anh, X-Act), phổ hồng ngoại FTIR (Thermo Scientific-Mỹ, Nicolet iS10); phổ nhiễu xạ Rơnghen XRD (Bruker-Đức, D8 ADVANCE) tại Viện Kỹ thuật Nhiệt đới, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

Phương pháp xác định điểm đẳng điện

Cho vào một loạt 6 bình tam giác (dung tích 100 mL) 50 mL nước cất dion. Giá trị pH ban đầu của dung dịch (pHi) được điều chỉnh nằm trong khoảng 2 đến 12 bằng HCl 0,1M hoặc NaOH 0,1M. Cho vào mỗi bình tam giác trên một lượng 0,02 g vật liệu $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GA}$, đậy kín và lắc bằng máy lắc trong 48 giờ. Sau đó, để lắng và lọc bằng giấy lọc băng xanh, đo lại các giá trị pH gọi là pHf. Đồ thị biểu diễn mối quan hệ khác nhau

giữa các giá trị pH ban đầu và sau cùng ($\Delta pH = pH_f - pH_i$) theo pH_i là đường cong cắt trục hoành tại $\Delta pH = 0$ cho ta giá trị pH đẳng điện pH_{pzc} .

Khả năng loại bỏ 2,4,5-T của vật liệu Fe_3O_4/GA

Cân 0,02 g vật liệu Fe_3O_4/GA bằng cân phân tích cho vào bình tam giác 100 mL có chứa 20 mL dung dịch 2,4,5-T trong điều kiện lắc tròn với tốc độ 160 vòng/phút. Nồng độ ban đầu của 2,4,5-T lần lượt là (10, 30, 50, 70, 90, 110, 130 và 150 mg/L), thời gian cân bằng (30, 60, 120, 150, 180, 210, 240, 300 và 360 phút) tại nồng độ 87 mg/L ($pH = 7$) và ảnh hưởng của pH (3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10) đã được nghiên cứu hàng loạt. Kết thúc quá trình hấp phụ, lọc lấy dung dịch và xác định nồng độ 2,4,5-T sau xử lý bằng phương pháp sắc ký lỏng hiệu năng cao LC/MS/MS. Điều kiện đo mẫu được xác lập bao gồm: Cột Zobrax Eclipse plus C18 2,1 x 50 mm; 1,8 μm ; Dung môi pha động A: axit acetic 0,05%, B: acetonitrile; Tốc độ dòng 0,26 ml/phút.

Hiệu suất loại bỏ và dung lượng hấp phụ 2,4,5-T của vật liệu được tính theo các công thức sau:

$$R (\%) = \frac{(C_o - C_t)}{C_o} \times 100\% \quad (1)$$

$$q_t = \frac{V \cdot (C_o - C_t)}{m} \quad (2)$$

Trong đó: C_o , C_t là nồng độ của dung dịch 2,4,5-T ban đầu và sau hấp phụ tương ứng (mg/L); V là thể tích dung dịch 2,4,5-T trong nghiên cứu (L); m là khối lượng vật liệu Fe_3O_4/GA (g).

Sự hấp phụ của 2,4,5-T trên Fe_3O_4/GA được nghiên cứu bằng cách sử dụng nhiều mô hình đẳng nhiệt hấp phụ: Langmuir, Freundlich, Temkin và Dubinin-Radushkevich (D-R) lần lượt tương ứng với phương trình (3), (4), (5) và (6).

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{q_o K_L} \quad (3)$$

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (4)$$

$$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln A_T + \frac{RT}{b_T} \ln C_e \quad (5)$$

$$\ln q_e = \ln q_m - \beta \cdot \varepsilon^2 \quad (6)$$

Kết quả và thảo luận

Đặc trưng tính chất của vật liệu Fe_3O_4/GA

Ảnh SEM thể hiện trên hình 1 cho thấy vật liệu GO (hình 1a) nền có độ xốp vừa phải, chưa có nhiều lỗ

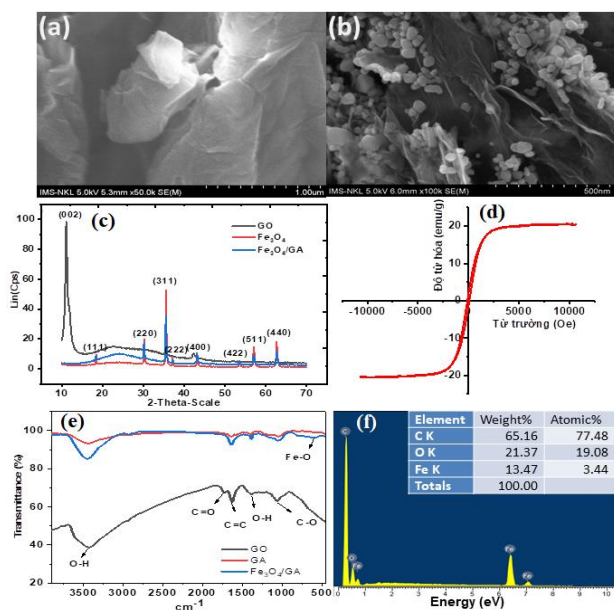
rỗng, các tấm GO mỏng gấp nếp và liên kết với nhau tạo thành cấu trúc 3D không đồng đều. Sau khi tổ hợp oxit sắt từ lên graphene và chuyển trạng thái từ hydrogel sang trạng thái aerogel đã thay đổi hình thái học. Vật liệu Fe_3O_4/GA (hình 1b) xuất hiện nhiều khe rỗng, xốp, hạt oxit sắt từ phân tán vào trong cấu trúc vật liệu rõ ràng kích thước khoảng 300 nm.

Các mẫu XRD của GO, Fe_3O_4 và Fe_3O_4/GA được thể hiện trong Hình 1c. Đỉnh nhiễu xạ sắc nét (002) tại $2\theta = 11^\circ$ tương ứng với GO [22,23]. Các đỉnh tại 2θ có giá trị $18,3^\circ$ (111), $30,2^\circ$ (220), $35,5^\circ$ (311), $37,2^\circ$ (222), $43,2^\circ$ (400), $53,6^\circ$ (422), $57,1^\circ$ (511), $62,7^\circ$ (440) đã xác nhận sự hình thành của Fe_3O_4 [24,25]. Điều quan trọng là đỉnh (002) của GO không xuất hiện trong quá trình khử hóa học bằng axit ascorbic, một đỉnh rộng khoảng $24,6^\circ$ giữa 20° và 30° đã cho thấy quá trình khử GO thành GA bằng axit ascorbic thành công. Việc không xuất hiện một đỉnh riêng biệt ở khoảng 10° được cho là do sự bong tróc cấu trúc phân lớp của oxit graphite. Đỉnh rộng ở khoảng $24,6^\circ$ có thể được gây ra bởi sự sắp xếp lại một phần của các lớp graphen đã tách lớp để tạo thành cấu trúc tinh thể [22,26].

Các đặc tính từ của Fe_3O_4/GA được xác định với từ trường áp dụng trong phạm vi từ -10.000 đến 10.000 Oe. Đường cong trễ của vật liệu được thể hiện trong Hình 1d. Các hạt nano oxit sắt từ tính có từ tính bão hòa là $M_s = 20,66$ emu/g. Điều này chứng tỏ từ tính của vật liệu Fe_3O_4/GA tương đối cao và có thể nhanh chóng tách khỏi dung dịch mẫu thông qua một nam châm bên ngoài, giúp cho việc thu hồi vật liệu trong lĩnh vực xử lý môi trường được dễ dàng.

Cấu trúc hóa học của GO, GA và Fe_3O_4/GA được phát hiện bằng FT-IR (Hình 1e). Trong vùng $4000-3500\text{ cm}^{-1}$ là nhóm O-H [26]. Các đỉnh hấp phụ ở 1720 cm^{-1} tương ứng với các nhóm chức cacbonyl ở các cạnh của tấm GO (COOH và C=O) [23]. Các dao động C=C của khung graphene được cho là tại đỉnh 1620 cm^{-1} . Dao động C-O trong các nhóm hydroxyl hoặc epoxy được quan sát thấy ở 1410 cm^{-1} và 1060 cm^{-1} . Một điểm cần lưu ý rằng tất cả các cường độ cực đại tại các dao động của các nhóm chức oxy trong Fe_3O_4/GA đều giảm so với cường độ trong GO. Điều này cho thấy việc khử thành công GO bằng axit ascorbic nhưng quá trình khử không hoàn toàn. Riêng với phổ FT-IR của Fe_3O_4 dao động đặc trưng ở khoảng 590 cm^{-1} là dao động Fe-O của Fe_3O_4 .

Phổ EDX của $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GA}$ được thể hiện trong Hình 1f. Cho thấy sự hiện diện của các thành phần C, O và Fe của vật liệu $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GA}$. Sự tồn tại của chúng cho thấy rằng vật liệu thu được có độ tinh khiết cao, không có bất kỳ nguồn tạp chất đáng kể nào.



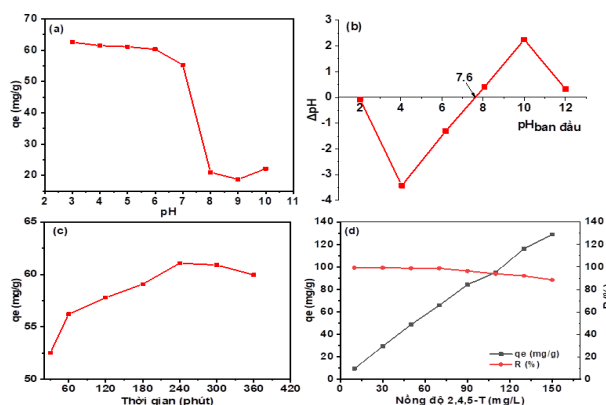
Hình 1: Hình ảnh SEM của GO (a), $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GA}$ (b) và Phổ nhiễu xạ XRD của vật liệu GO, Fe_3O_4 , $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GA}$ (c), đường cong trễ của vật liệu $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GA}$ (d) và Phổ FTIR của GO, GA, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GA}$ (e) và phổ EDX (f) của $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GA}$

Ảnh hưởng của các yếu tố đến khả năng hấp phụ của vật liệu $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GA}$

Ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ 2,4,5-T của vật liệu $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GA}$ thể hiện tại hình 2a cho thấy vật liệu có khả năng hấp phụ tốt trong môi trường axit ($\text{pH} \leq 6$) và hầu như không hấp phụ 2,4,5-T trong môi trường kiềm quanh $\text{pH} \geq 8$. Nguyên nhân là khi $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pzc}}$ (7.6) Hình 2b, môi trường kiềm trên bề mặt vật liệu sẽ mang điện tích âm, ảnh hưởng xấu đến khả năng hấp phụ 2,4,5-T của $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GA}$. Trong khoảng $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pzc}}$, bề mặt vật liệu sẽ mang điện tích dương. 2,4,5-T tồn tại chủ yếu dưới dạng anion nên có lợi cho quá trình hấp phụ. Ngoài ra, trong môi trường kiềm, có sự cạnh tranh hấp phụ OH^- nên khả năng hấp phụ của vật liệu bị giảm.

Kết quả nghiên cứu thời gian cân bằng cho thấy sau 240 phút, tải lượng hấp phụ của $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GA}$ đạt đỉnh ở mức 61,08 mg/g (Hình 2c). Hình 2d cho thấy hiệu suất hấp phụ cao đối với dung dịch có nồng độ 2,4,5-T từ 10 đến 130 mg/L, dung lượng hấp phụ tăng nhanh. Hiệu suất hấp phụ đạt khoảng 99,39 - 92,13%. Ở nồng độ 2,4,5-T là 150 mg/L, tốc độ hấp phụ tăng nhưng

không nhiều, hiệu suất hấp phụ đạt 88,53%. Điều này có thể giải thích là do ban đầu bề mặt và mao quản còn trống, diện tích bề mặt chiếm dụng rất nhỏ, các phân tử 2,4,5-T dễ dàng xâm nhập và hình thành liên kết. Khi diện tích bề mặt chiếm dụng đủ lớn, quá trình hấp phụ diễn ra chậm và có xu hướng tăng chậm. Hiệu suất hấp phụ giảm dần và lượng hấp phụ tăng không đáng kể từ 116,28 đến 128,92 mg/g.



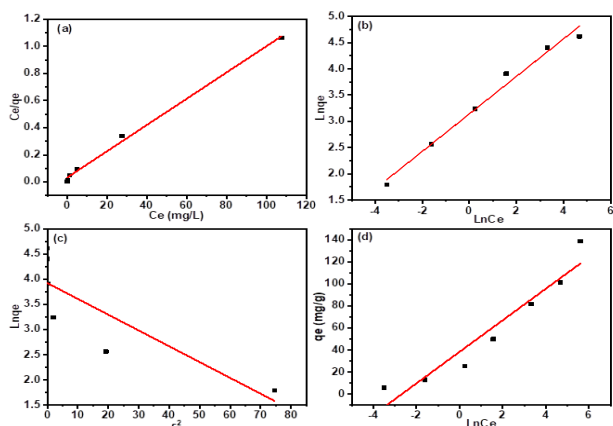
Hình 2: Ảnh hưởng của pH (a), thời gian (c), nồng độ 2,4,5-T (d) đến khả năng hấp phụ và điểm đẳng điện (pH_{pzc}) (b) của vật liệu $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GA}$

Các mô hình đẳng nhiệt hấp phụ

Các dữ liệu tại hình 3 và bảng 1 chỉ ra rằng, theo mô hình Langmuir, giá trị hệ số tương quan ($R^2 = 0,9964$) cho thấy sự thống nhất cao giữa các thông số với sự hấp phụ đơn lớp của 2,4,5-T lên bề mặt cấu trúc vật liệu $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GA}$. Khả năng hấp phụ q_m là thước đo khả năng hấp phụ tối đa tương ứng để phủ hoàn toàn đơn lớp trên bề mặt vật liệu được ước lượng đối với 2,4,5-T là 103,09 mg/g. Theo mô hình Freundlich, hệ số $K_F = 23,145$ chứng tỏ khả năng hấp phụ 2,4,5-T khá tốt của $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GA}$, giá trị $1/n$ (0.3572) thấp khẳng định tính không đồng nhất của bề mặt chất hấp phụ, liên kết giữa 2,4,5-T với bề mặt vật liệu hấp phụ thuộc loại liên kết yếu, $n > 1$ quá trình hấp phụ diễn ra thuận lợi. Theo mô hình D-R, giá trị năng lượng E là 3,9904 kJ/mol < 8 kJ/mol, chỉ ra rằng sự hấp phụ 2,4,5-T trên vật liệu $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GA}$ là hấp phụ vật lý, hệ số tương quan ($R^2 = 0,7166$) cho thấy quá trình hấp phụ 2,4,5-T không tuân theo mô hình D-R. Hằng số Temkin b_T liên quan đến nhiệt hấp phụ cho 2,4,5-T là 0,2001 kJ/mol, giá trị nhiệt hấp phụ nhỏ có thể chỉ ra rằng có một sự tương tác yếu giữa các chất bị hấp phụ và chất hấp phụ, hấp phụ vật lý của $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GA}$ đối với 2,4,5-T được hỗ trợ một phần bởi lực tiếp xúc giữa các liên kết hydro và tương tác π - π . Từ kết quả cho thấy hệ số R^2 của các mô hình Langmuir, Freundlich, Tempkin là gần tương đương nhau. Như vậy, có thể xác định quá trình hấp

phụ 2,4,5-T của vật liệu $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GA}$ tuân theo mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir, Freundlich và Temkin.

Theo mô hình Langmuir, khả năng hấp phụ 2,4,5-T cực đại của $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GA}$ là 103,09 mg/g khá tốt. Kém hơn một số vật liệu khác như LDH $\text{Zn}_2\text{-Al}$ [1] và than hoạt tính từ vỏ cam (OPAC) [18] lần lượt là 6,9 và 2,1 lần cao hơn $\text{Al}(\text{OH})_3$ 1,5 lần [10]. Tuy nhiên, quy trình tổng hợp $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GA}$ đơn giản, dễ dàng thực hiện, có thể thu hồi vật liệu sau xử lý bằng một nam châm hoặc áo từ mà không phải tốn nhiều thời gian lọc để loại bỏ vật liệu.



Hình 3: Đường cong hấp phụ tuyến tính 2,4,5-T của $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GA}$ theo Langmuir (a), Freundlich (b), D-R (c) và Temkin (d)

Bảng 1: Các tham số mô hình hấp phụ 2,4,5-T của $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GA}$

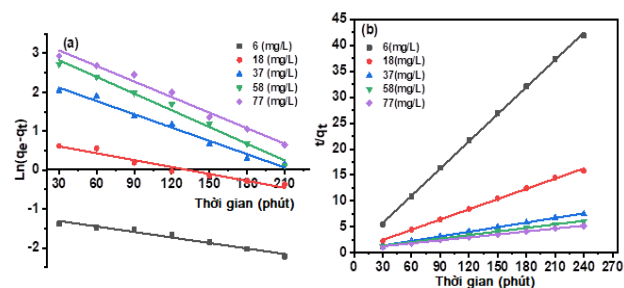
Mô hình đẳng nhiệt	Các tham số	
Langmuir	K_L (L/mg)	0,2914
	$q_{\max}$ (mg/g)	103,09
	R^2	0,9964
Freundlich	K_F (mg/g)(L/mg) $^{1/n}$	23,145
	$1/n$	0,3572
	R^2	0,9841
D-R	q_m (mg/g)	50,5772
	β	-0,0314
	R^2	0,7166
Temkin	E (kJ/mol)	3,9904
	K_T	20,0434
	b_T (kJ/mol)	0,2001
	R^2	0,9365

Động học hấp phụ

Dựa trên các mô hình động học bậc một và bậc hai, động học của quá trình hấp phụ 2,4,5-T trên $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GA}$ được xây dựng ở nồng độ 2,4,5-T là 6, 18, 37, 58 và 77 mg/L, như minh họa trong Hình 4. Bảng 2 tóm tắt

hằng số tốc độ hấp phụ và dung lượng hấp phụ được xác định bằng cách sử dụng các phương trình tuyến tính động học hấp phụ biểu kiến bậc một và bậc hai. Theo kết quả nghiên cứu hệ số tương quan R^2 của mô hình động học giả bậc 1 và bậc 2 đều cao hơn 0,95. Tuy nhiên, mô hình động học giả bậc 2 có hệ số tương quan R^2 cao hơn cả ($> 0,99 \sim 1$). Theo phương trình động học hấp phụ giả bậc 1, giá trị q_e thu được lần lượt là 0,31; 2,20; 11,69; 17,53; 23,27 mg/g. Giá trị này khác nhiều so với giá trị q_e xác định từ thực nghiệm tương ứng lần lượt là 5,73; 15,16; 23,27; 39,40 và 50,12 mg/g. Tính theo phương trình động học hấp phụ giả bậc 2, thì giá trị q_e thu được là 5,73; 15,24; 33,78; 45,25 và 56,18 mg/g gần tương đương với giá trị q_e xác định từ thực nghiệm. Do đó, có thể sử dụng mô hình động học giả bậc 2 để giải thích động học quá trình hấp phụ 2,4,5-T lên $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GA}$. Điều này cũng có nghĩa là quá trình động học được kiểm soát bởi sự hấp phụ hóa học, khi đó quá trình hấp phụ hóa học liên quan đến liên kết hóa trị thông qua việc chia sẻ hoặc trao đổi electron giữa chất hấp phụ và chất bị hấp phụ.

Tốc độ hấp phụ của chất trong mô hình động học bậc hai giả: $v = k_2 q_e^2$ (mg/g.h) được thể hiện trong bảng 2. Khi nồng độ chất hấp phụ cao, lượng tiếp xúc giữa chất độc và bề mặt chất hấp phụ tăng lên. Do đó, hiệu suất và tốc độ hấp phụ tăng lên.



Hình 4: Mô hình động học giả bậc nhất (a) và bậc hai (b) của quá trình hấp phụ $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GA}$ của 2,4,5-T

Bảng 2: Các thông số của mô hình động học giả bậc một, bậc hai và tốc độ hấp phụ tại các nồng độ 2,4,5-T lần lượt là 6, 18, 37, 58, 77 mg/L.

Động học giả bậc một			Động học giả bậc hai			v (mg/g.h)
k_1 (L/h)	$q_{e,cal}$ (mg/g)	R^2	k_2 (g/mg.h)	$q_{e,cal}$ (mg/g)	R^2	
0,0047	0,31	0,9644	0,0581	5,73	0,9995	1,9069
0,0059	2,20	0,9567	0,0084	15,24	0,9979	1,9562
0,0114	11,69	0,9896	0,0017	33,78	0,9979	1,9685
0,0110	17,53	0,9889	0,0011	45,25	0,9967	2,1706
0,0111	23,27	0,9822	0,0008	56,18	0,9974	2,5421

4. Kết luận

Tóm lại, phương pháp thủy nhiệt đã được áp dụng hiệu quả trong quá trình tổng hợp $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GA}$. Vật liệu thu được có cấu trúc xốp, nhiều khe rỗng. Các hạt nano oxit sắt từ tính có dạng hình cầu, kích thước hạt trung bình từ 300 nm, được phân tán trên bề mặt của vật liệu. Từ tính của vật liệu đạt 20,66 emu/g. Diện tích bề mặt của vật liệu được đo là 122,2821 m^2/g . Phạm vi pH lý tưởng cho chất hấp phụ 2,4,5-T là 5–6 và thời gian cân bằng hấp phụ 240 phút. Hấp phụ tốt trong khoảng nồng độ 2,4,5-T < 130 mg/L và giảm dần khi nồng độ 2,4,5-T > 130 mg/L. Các giá trị thực nghiệm thu được cho thấy quá trình hấp phụ tuân theo mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir, Freundlich và Tempkin, dung lượng hấp phụ hấp phụ cực đại 103,09 mg/g. Quá trình hấp phụ 2,4,5-T của $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GA}$ là đa phương thức, bao gồm lực tương tác tĩnh điện, vật lý và hóa học, tương tác π - π và liên kết hydro. Trong đó hấp phụ vật lý chiếm ưu thế. Động học của quá trình hấp phụ tuân theo mô hình động học giả bậc hai. Từ tính của vật liệu đủ mạnh để tách khỏi dung dịch sau hấp phụ bằng nam châm thuận tiện và khả thi cho việc ứng dụng vào thực tế.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu được hỗ trợ bởi Trung tâm nhiệt đới Việt-Nga.

Tài liệu tham khảo

1. E.H. Mourid, M. Lakraimi, A. Legrouri, *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials* 31 (2021) 2116. <https://doi.org/10.1007/s10904-020-01845-7>
2. Y.R. Wang, W. Chu, *Water Res* 45 (2011) 3883. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2011.04.034>
3. S.-S. Lee, B.T. Huy, N.T.K. Phuong, D.K. Tung, Y.-I. Lee, *Korean Journal of Chemical Engineering* 36 (2019) 1716. <https://doi.org/10.1007/s11814-019-0371-2>
4. Y.R. Wang, W. Chu, *Applied Catalysis B: Environmental* 123-124 (2012) 151. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.04.031>
5. X. An, H. Liu, J. Qu, S.J.A. Moniz, J. Tang, *New Journal of Chemistry* 39 (2015) 314. <https://doi.org/10.1039/c4nj01317d>
6. T.K. Nguyen, M.W. Beak, B.T. Huy, Y.I. Lee, *Chemosphere* 146 (2016) 51. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.12.008>
7. S.F.A. Shattar, N.A. Zakaria, K.Y. Foo, *Desalination and Water Treatment* 103 (2018) 270. <https://doi.org/10.5004/dwt.2018.21935>
8. J.S. Calisto, I.S. Pacheco, L.L. Freitas, L.K. Santana, W.S. Fagundes, F.A. Amaral, S.C. Canobre, *Heliyon* 5 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.e02553>
9. A. Iglesias, R. Lopez, D. Gondar, J. Antelo, S. Fiol, F. Arce, *Chemosphere* 78 (2010) 1403. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2009.12.063>
10. M. Eshete, J. Bowleg, S.G. Perales, M. Okunrobo, D. Watkins, H. Spencer, *Journal of Environmental Protection* 09 (2018) 13. <https://doi.org/10.4236/jep.2018.91002>
11. J. Shah, M.R. Jan, I. Rahman, *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials* 30 (2019) 1716. <https://doi.org/10.1007/s10904-019-01341-7>
12. A. Derylo-Marczewska, M. Blachnio, A.W. Marczewski, A. Swiatkowski, B. Tarasiuk, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 101 (2010) 785. <https://doi.org/10.1007/s10973-010-0840-7>
13. W.T. Tsai, H.R. Chen, *International Journal of Environmental Science and Technology* 10 (2013) 1349. <https://doi.org/10.1007/s13762-012-0174-z>
14. S.R. Shanmugam, S. Adhikari, H. Nam, V. Patil, *Transactions of the ASABE* 62 (2019) 1435. <https://doi.org/10.13031/trans.13255>
15. R. Kamaraj, S. Vasudevan, *New Journal of Chemistry* 40 (2016) 2249. <https://doi.org/10.1039/c5nj02407b>
16. I.A. Ololade, N.A. Oladoja, F.F. Oloye, F. Alomaja, D.D. Akerele, J. Iwaye, P. Aikpokpodion, *Soil and Sediment Contamination: An International Journal* 23 (2014) 571. <https://doi.org/10.1080/15320383.2014.846900>
17. E.A.O. Pereira, V.F. Melo, G. Abate, J.C. Masini, *Journal of Environmental Science and Health, Part B* 54 (2019) 906. <https://doi.org/10.1080/03601234.2019.1644947>
18. A. Pandiarajan, R. Kamaraj, S. Vasudevan, S. Vasudevan, *Bioresource Technology* 261 (2018) 329. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.04.005>
19. B. Scheibe, R. Mrowczynski, N. Michalak, K. Zaleski, M. Matczak, M. Kempinski, Z. Pietralik, M. Lewandowski, S. Jurga, F. Stobiecki, *Beilstein J Nanotechnol* 9 (2018) 591. <https://doi.org/10.3762/bjnano.9.55>
20. J. Lu, Y. Zhou, J. Lei, Z. Ao, Y. Zhou, *Chemosphere* 251 (2020) 126402. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126402>
21. Y. Ye, D. Yin, B. Wang, Q. Zhang, W.W. Yu, *Journal of Nanomaterials* 2015 (2015). <https://doi.org/10.1155/2015/864864>
22. L. Stobinski, B. Lesiak, A. Malolepszy, M. Mazurkiewicz, B. Mierzwa, J. Zemek, P. Jiricek, I.J.J.o.E.S. Bieloshapka, R. Phenomena, 195 (2014) 145. doi.org/10.1016/j.elspec.2014.07.003
23. S. Stankovich, D.A. Dikin, R.D. Piner, K.A. Kohlhaas, A. Kleinhammes, Y. Jia, Y. Wu, S.T. Nguyen, R.S.J.c. Ruoff, 45 (2007) 1558. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2007.02.034>
24. M. Raghu, K.Y. Kumar, M. Prashanth, B. Prasanna, R. Vinuth, C.P.J.J.o.w.p.e. Kumar, 17 (2017) 22. <https://doi.org/10.1016/J.JWPE.2017.03.001>
25. J. Lu, Y. Zhou, J. Lei, Z. Ao, Y.J.C. Zhou, 251 (2020) 126402. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126402>
26. T.F. Emiru, D.W.J.E.J.o.B. Ayele, A. Sciences, 4 (2017) 74. <https://doi.org/10.1016/j.ejbas.2016.11.002>