

# NGHIÊN CỨU TỔNG HỢP GRAPHENE OXIT DẠNG KHỬ VÀ ỨNG DỤNG HẤP PHỤ $Pb^{2+}$ TRONG DUNG DỊCH NƯỚC

SYNTHESIS OF REDUCED GRAPHENE OXIDE AND ITS APPLICATION FOR THE ADSORPTION OF  $Pb^{2+}$  FROM AQUEOUS SOLUTION

Nguyễn Mậu Thành<sup>1</sup>, Nguyễn Thanh Bình<sup>2</sup>,  
Trương Đức Toàn<sup>2</sup>, Nguyễn Nho Dũng<sup>3,\*</sup>

DOI: <https://doi.org/10.57001/huih5804.2023.182>

## TÓM TẮT

Trong nghiên cứu bài báo, graphene oxit dạng khử (rGO) đã được tổng hợp thành công từ bột graphite bằng phương pháp Hummer cải tiến. Vật liệu được đặc trưng bằng phổ hồng ngoại (FT-IR), phổ Raman và kính hiển vi điện tử quét (SEM) để chứng minh sự hình thành rGO. Quá trình hấp phụ-giải hấp nitơ được sử dụng để xác định diện tích bề mặt (Brunauer - Emmett - Teller (BET)), độ xốp và phân bố mao quản của vật liệu tổng hợp được. Sự hấp phụ của ion  $Pb^{2+}$  lên rGO đã được khảo sát. Đặc tính hấp phụ và hiệu quả loại bỏ  $Pb^{2+}$  của chất hấp phụ đã được xác định bằng cách nghiên cứu ảnh hưởng của liều lượng rGO. Dung lượng hấp thụ  $Pb^{2+}$  tối đa được xác định là 37,04 (mg/g) khi sử dụng 0,30g/50mL rGO ở pH bằng 5, nhiệt độ 28°C và thời gian tiếp xúc là 24 giờ. Mô hình Langmuir và Freundlich đã được sử dụng để nghiên cứu các dữ liệu, những mô hình này cho thấy có mối tương quan tốt.

**Từ khóa:** Graphene oxit dạng khử (rGO), phương pháp Hummer, hấp phụ,  $Pb^{2+}$

## ABSTRACT

In the present paper, reduced graphene oxide (rGO) has been synthesized successfully from graphite powder by modified Hummers method. Material were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), Raman spectra and scanning electron microscopy SEM to know the formation of rGO. The nitrogen adsorption-desorption was used for determination of surface area (Brunauer - Emmett - Teller (BET)), porosity and capillary distribution of the fabricated material. The adsorption of  $Pb^{2+}$  ion on rGO was investigated. The adsorption characteristic and  $Pb^{2+}$  removal efficiency of the adsorbent have been determined by investigating the influence of operating variables such as dosage of rGO. The maximum  $Pb^{2+}$  sorption capacity was found to be 37.04 (mg/g) and obtained using 0.30g/50mL rGO when pH equals 5, a temperature of 28°C, and contact time as 24 hours. The Langmuir and Freundlich models were used to fit the experimental data and these showed good correlations.

**Keywords:** Reduced graphene oxide (rGO), Hummers method, adsorption,  $Pb^{2+}$

<sup>1</sup>Trường Đại học Quảng Bình

<sup>2</sup>Viện Nghiên cứu Hạt nhân

<sup>3</sup>Trường Đại học Thể dục Thể thao Đà Nẵng

\*Email: [nhodungtt@gmail.com](mailto:nhodungtt@gmail.com)

Ngày nhận bài: 03/8/2023

Ngày nhận bài sửa sau phản biện: 15/9/2023

Ngày chấp nhận đăng: 15/10/2023

## 1. MỞ ĐẦU

Nước là nguồn tài nguyên vô cùng quan trọng đối với con người cũng như bất kỳ sinh vật nào trên trái đất. Nên việc kiểm soát ô nhiễm nguồn nước là một trong những vấn đề quan trọng và thách thức hàng đầu trong xã hội của chúng ta [1]. Quá trình công nghiệp hóa là nhân tố góp phần tạo ra các tác dụng phụ với những chất tồn dư như kim loại nặng, thuốc nhuộm và chất tẩy trắng hữu cơ nên sẽ gây ô nhiễm môi trường và nguồn nước. Việc tiêu thụ phải kim loại nặng thông qua nước uống có thể gây ảnh hưởng nghiêm trọng đến sức khỏe con người [2]. Ion chì ( $Pb^{2+}$ ) thường tồn tại trong nước thải công nghiệp, nông nghiệp và nước rỉ của rác thải từ các bãi chôn lấp với nồng độ tương đối cao [3]. Ở nồng độ cao  $Pb^{2+}$  hoàn toàn có hại cho con người và sinh vật, bởi các vấn đề sức khỏe phổ biến như buồn nôn, co giật, hôn mê, suy thận, ung thư và các tác động khó lường đối với quá trình trao đổi chất [4]. Do đó, việc phát triển các vật liệu mới để loại bỏ  $Pb^{2+}$  ra khỏi dung dịch nước một cách thích hợp rất có ý nghĩa đối với sức khỏe con người và môi trường. Một số phương pháp như kết tủa hóa học [5], trao đổi ion [6], chiết dung môi [7], lọc màng [8], thẩm thấu ngược [9] và hấp phụ [10, 11] đã được sử dụng để loại bỏ kim loại nặng từ dung dịch nước. Trong số các phương pháp này, thì hấp phụ đang được đánh giá là hiệu quả và mang lại kinh tế cao, nhờ tính đơn giản và điều kiện vận hành dễ dàng [12]. Graphene oxit dạng khử (rGO) là một vật liệu rất hấp dẫn để hấp phụ kim loại nặng từ nước bị ô nhiễm, do diện tích bề mặt lớn, ái lực hấp phụ và độ ổn định hóa học cao [13]. rGO được điều chế bằng cách ủ nhiệt hoặc tiến hành loại bỏ một số nhóm chức chứa oxy trên bề mặt của graphene oxide (GO). Quá trình tiến hành như vậy được gọi là quá trình khử GO, sản phẩm của quá trình khử được gọi là graphene oxide dạng khử (Reduced Graphene Oxide - rGO) [14]. Bên cạnh đó, phương pháp phổ biến và hiệu quả nhất để sản xuất vật liệu rGO quy mô lớn là quá trình oxy hóa của graphite, mà điển hình là phương pháp Brodie-Staudenmaier-Hofmann dựa trên  $KClO_3$  [15] và phương pháp Hummers dựa trên  $KMnO_4$  [16]. So với các phương pháp dựa trên  $KClO_3$ , thì ưu điểm của phương pháp Hummers là thời gian phản ứng ngắn và nguy cơ cháy

nổ ít hơn [16, 17]. Vì vậy, trong bài báo này chúng tôi đề cập đến các kết quả nghiên cứu sự hấp phụ  $Pb^{2+}$  trong dung dịch nước trên vật liệu rGO được tổng hợp từ graphite bằng phương pháp Hummers.

## 2. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

### 2.1. Hóa chất và thiết bị

Các hóa chất sử dụng trong nghiên cứu là các hóa chất tinh khiết được mua từ Hãng Merck, Đức gồm: Graphite, acid ascorbic ( $C_6H_6O_6$ ), NaOH,  $Pb(NO_3)_2$ ,  $HNO_3$ ; còn  $H_2SO_4$ ,  $H_3PO_4$ , HCl,  $H_2O_2$ ,  $C_2H_5OH$ ,  $KMnO_4$  được mua từ Hãng Guangzhou, Trung Quốc. Nước cất hai lần (cất trên thiết bị cất nước Firestream Cyclon, England) được sử dụng để pha chế hóa chất và tráng, rửa các dụng cụ thủy tinh. Cốc thủy tinh chịu nhiệt 100mL, 200mL, 500mL, micropipet các loại, cân phân tích, máy khuấy từ gia nhiệt.

Vật liệu tổng hợp được nghiên cứu bằng các phương pháp hoá lý hiện đại như: Cấu trúc của vật liệu nhận dạng bởi phổ hồng ngoại được ghi trên máy IR-Prestige-21 (Shimadzu) trong khoảng 400 đến  $4500\text{cm}^{-1}$ . Trước khi đo, mẫu được nghiền và ép viên với KBr. Hình thái của sản phẩm quan sát bằng quét kính hiển vi điện tử (SEM) máy JEOL-JSM 5410 LV (Nhật Bản) ở 10kV. Diện tích bề mặt riêng được xác định bằng đường đẳng nhiệt hấp phụ - giải hấp nitơ sử dụng Micromeritics Tristar 3000, nơi các mẫu trước đó đã được khử khí ở  $120^\circ\text{C}$  trong 12 giờ, tiến hành gia nhiệt từ  $120$  đến  $180^\circ\text{C}$  với thời gian thay đổi trong khoảng 6 - 12 giờ.

### 2.2. Tổng hợp vật liệu rGO

Graphene oxit được tổng hợp từ bột graphite bằng phương pháp Hummer [16]: Cho 3,0 gam graphite vào hỗn hợp 120mL  $H_2SO_4$  đậm đặc và 14,0mL dung dịch  $H_3PO_4$  đậm đặc, tiếp theo thêm từ từ 6,0g  $KMnO_4$  vào huyền phù thu được, khuấy đều trong 72 giờ. Thêm 6,0mL  $H_2O_2$  lạnh (30%) vào dung dịch huyền phù ở trên, khuấy trong 10 phút. Ly tâm với tốc độ 6000 vòng/phút, trong 1 giờ, ở nhiệt độ phòng để tách chất rắn thu được và rửa bằng dung dịch HCl 1,0M. Rửa chất rắn thu được sau ly tâm bằng nước cất để loại bỏ HCl. Tiến hành sấy khô ở nhiệt độ  $65^\circ\text{C}$  trong 12 giờ thu được graphite oxit màu vàng nâu, sau đó đem nghiền mịn. Bóc tách graphite oxit (0,1g) bằng quá trình siêu âm trong 100mL nước cất với thời gian 1 giờ, ở tần số 20kHz thu được dung dịch huyền phù graphene oxit. Thêm từ từ axit ascorbic (0,15g) vào huyền phù graphene oxit, khuấy trộn hỗn hợp trong 8 giờ ở nhiệt độ  $50^\circ\text{C}$  để khử GO. Tách graphene oxit dạng khử (rGO) bằng ly tâm và tiến hành rửa nhiều lần bằng ethanol, sấy khô ở nhiệt độ  $80^\circ\text{C}$  trong tủ sấy với thời gian 5 giờ.

### 2.3. Khả năng hấp phụ $Pb^{2+}$ trên vật liệu rGO

Để khảo sát khả năng hấp phụ  $Pb^{2+}$  trên vật liệu rGO, chúng tôi sử dụng phương pháp hấp phụ tĩnh. Cho 50mL dung dịch chứa  $Pb^{2+}$  với nồng độ ban đầu khác nhau từ 5, 10, 20, 40 và 50mg/L vào cốc bình tam giác đã có chứa 0,30 gam vật liệu rGO. Quá trình hấp phụ được tiến hành trong điều kiện đã công bố trước đây (pH = 5; ở nhiệt độ phòng khoảng  $28^\circ\text{C}$  [18], tốc độ khuấy là 240rpm, thời gian khuấy 24 giờ [19]).

Sau khoảng thời gian 24 giờ, các mẫu được lọc để thu lấy dịch lọc. Nồng độ của ion kim loại trong dung dịch lọc được xác định bằng máy quang phổ hấp thụ nguyên tử (AA-7000-Shimadzu). Tất cả các thí nghiệm được lặp lại 3 lần và lấy kết quả trung bình cộng. Hàm lượng  $Pb^{2+}$  bị hấp phụ (milligram) trong mỗi gram vật liệu được xác định bằng cách sử dụng phương trình cân bằng khối lượng sau đây [20]:

$$q = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m} \quad (1)$$

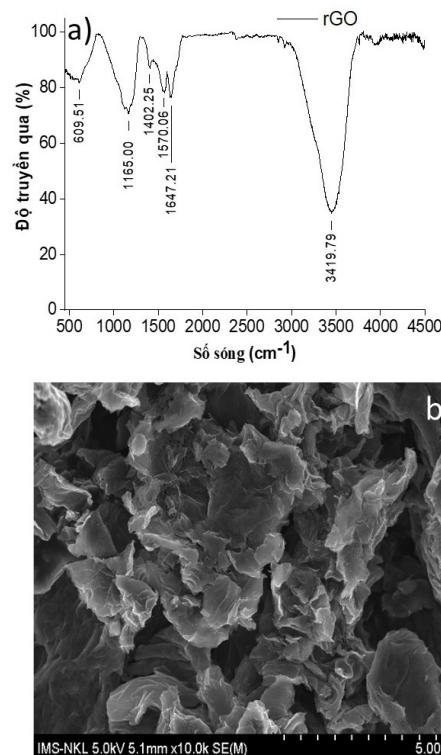
và hiệu suất hấp phụ được tính bằng công thức:  $H\% = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100 \quad (2)$ . Trong đó, q là hàm lượng ion

kim loại bị hấp phụ (mg/g) ở trạng thái cân bằng,  $C_0$  và  $C_e$  là nồng độ ban đầu và nồng độ cân bằng (mg/L) tương ứng. V là thể tích dung dịch (L) và m là khối lượng (g) của vật liệu hấp phụ được sử dụng.

## 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

### 3.1. Đặc trưng vật liệu bằng FT-IR và ảnh SEM

Phương pháp phổ hồng ngoại (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FT-IR) là một kỹ thuật thường được dùng để phân tích định tính sự có mặt của các liên kết hữu cơ và vô cơ trong mẫu vật liệu. Phân tích phổ hồng ngoại cho ta xác định được vị trí của các vân phổ, cường độ và hình dạng của vân phổ. Kết quả phân tích bằng FT-IR được thể hiện trên hình 1a. Bên cạnh đó, để quan sát được hình thái học bề mặt của vật liệu, chúng tôi tiến hành quét vật liệu rGO qua ảnh hiển vi điện tử SEM ở độ phóng đại  $5\mu\text{m}$ , kết quả hiện trên hình 1b.



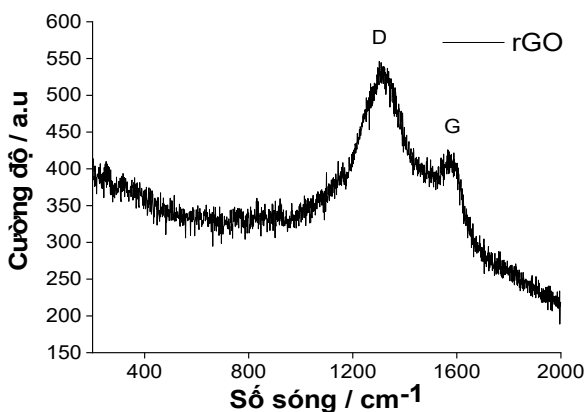
Hình 1. Phổ FT-IR (a) và ảnh SEM (b) của vật liệu rGO

Qua hình 1b cho thấy, đỉnh pic ở  $3419,79\text{cm}^{-1}$  đặc trưng cho sự hấp phụ cực đại, mạnh và rộng của nhóm hydroxyl

(-OH) qua quá trình oxy hóa graphit. Trong khi đó, pic dao động tương đối hẹp ở  $1647,21\text{ cm}^{-1}$  được cho là do dao động kéo dài của C=O trên -COOH của các nhóm chức chứa oxy [21]. Mặt khác, pic tại  $1570,06\text{ cm}^{-1}$  của liên kết đôi C=C trong vòng thơm của rGO, còn pic dao động ở  $1402,25\text{ cm}^{-1}$  có thể là liên kết COO- của nhóm carboxyl. Thêm vào đó, pic xuất hiện khá rõ tại số sóng  $1165,00\text{ cm}^{-1}$  minh chứng cho sự có mặt của nhóm epoxy (C-O-C) của sản phẩm rGO [22]. Cuối cùng, chúng ta nhận thấy sự có mặt của nhóm chức C-H ở số sóng  $609,51\text{ cm}^{-1}$ . Sự tồn tại của C-H cho thấy nhóm chức của GO bị giảm đi khi thêm nguyên tử H. Liên kết nguyên tử cacbon cũng bị phá vỡ và hình thành nhóm chức OH sau đó xảy ra sự sắp xếp lại cấu trúc [23]. Như vậy, có thể nói rằng việc tổng hợp rGO theo phương pháp Hummer cải tiến có sản phẩm hoàn toàn tương đồng với các nghiên cứu đã được công bố trước đây.

Bên cạnh đó, từ hình 1b có thể thấy rõ hình thái của vật liệu không giống như chông tinh thể mà giống như dạng tấm, mềm mại và định hướng ngẫu nhiên của rGO. Các tấm rGO đan xen vào nhau để tạo ra một chuỗi các sóng nhỏ. Sự hiện diện của lực tiếp xúc Van der Waals khiến rGO thể hiện cấu trúc nếp gấp màng.

### 3.2. Đặc trưng các vật liệu bằng kết quả Raman



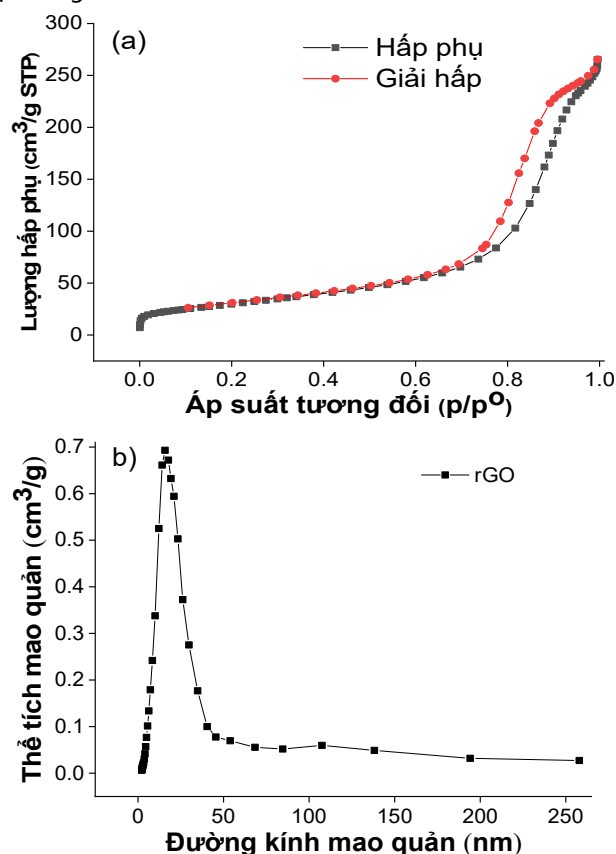
Hình 2. Phổ Raman của mẫu rGO

Hình 2 trình bày phổ Raman của vật liệu rGO đã được tổng hợp ở số sóng 200 -  $2000\text{ cm}^{-1}$ . Kết quả cho thấy, có hai chế độ dao động được dự đoán cho Raman rõ ràng nhất là dải D và G, lần lượt được hiển thị ở các số sóng  $1321\text{ cm}^{-1}$  và  $1589\text{ cm}^{-1}$ . Các vị trí đỉnh của phổ Raman được liệt kê, phù hợp với các báo cáo trước đó cho vật liệu gốc graphene [24]. Kết quả cho thấy khi kích hoạt bởi axit ascorbic kết hợp với siêu âm, thì tỷ lệ cường độ ( $I_D/I_G$ ) vật liệu rGO là 1,28; cao hơn khi không sử dụng siêu âm mà Bo Wang và cộng sự đã công bố (1,08) [25]. Từ đây cho thấy rằng các liên kết trong mạng tinh thể graphit đã bị phá vỡ, nên các dao động C=C/ $\text{sp}^2$  đã bị suy thoái và trở thành C-C/ $\text{sp}^3$ , làm tăng mức độ mất trật tự trong vật liệu [26]. Bên cạnh đó, khi được hỗ trợ bằng sóng siêu âm nên có sự sắp xếp lại của các phân tử cacbon làm tăng cường độ của dải D. Mặt khác, tỷ lệ  $I_D/I_G$  của các đỉnh D và G chứng minh rằng tình trạng rối loạn của các nếp gấp, cạnh và lỗ chân lông. Đỉnh D mạnh hơn đỉnh G cho thấy màng rGO tạo ra các khiếm khuyết về cấu trúc trong quá

trình khử [24]. Kết quả này khẳng định thêm một lần nữa hiệu quả của quá trình siêu âm tách lớp.

### 3.3. Đặc trưng bằng phương pháp đẳng nhiệt hấp phụ - giải hấp phụ BET

Khả năng hấp phụ bề mặt của vật liệu rGO được xác định bằng kỹ thuật diện tích bề mặt Brunauer - Emmett - Teller (BET) sử dụng các nghiên cứu hấp phụ/giải hấp  $\text{N}_2$  và phân bố mao quản trung bình theo BJH cũng được thể hiện lần lượt trong hình 3a và 3b.



Hình 3. Giản đồ hấp phụ - giải hấp  $\text{N}_2$  (a) và phân bố mao quản (b) của rGO

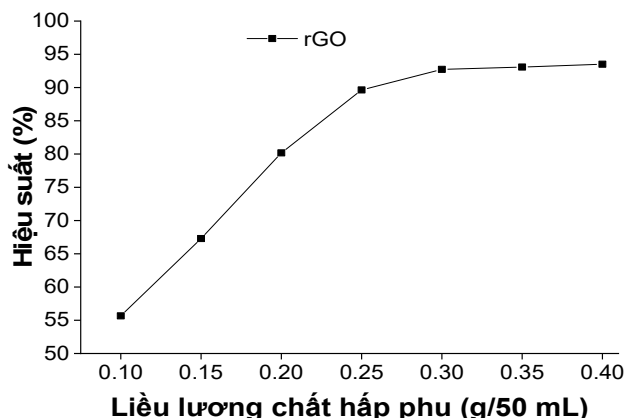
Từ đường đẳng nhiệt hấp phụ/giải hấp nitơ của rGO ở hình 3, có thể thấy đây là đường cong đẳng nhiệt thuộc kiểu IV loại H1 theo phân loại IUPAC. Diện tích bề mặt riêng tính theo mô hình BET là  $108,8\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ . Bên cạnh đó, từ hình 3b cho thấy, vật liệu có cấu trúc mao quản trung bình, phân bố rộng, tập trung trong khoảng 1,5 đến 90nm phù hợp với nhận định khi quan sát ảnh SEM và xuất hiện các vùng mao quản lớn có đỉnh pic ở 25,5nm. Mặt khác, đường kính mao quản trung bình nên thể tích lỗ trống khác nhau phù hợp cho quá trình hấp phụ các phân tử có kích thước khác nhau. Từ đó, dự kiến rằng diện tích bề mặt cao của rGO thì có thể tăng cường các đặc tính của xúc tác, hấp phụ tốt các ion kim loại nặng [27].

### 3.4. Khả năng loại bỏ $\text{Pb}^{2+}$ trong nước của rGO

#### 3.4.1. Ảnh hưởng của liều lượng chất hấp phụ

Một trong những thông số quan trọng nhất để loại bỏ kim loại nhanh chóng và hiệu quả là kích thước và lượng

chất hấp phụ phải được tối ưu hóa. Liều lượng chất hấp phụ là một thông số quan trọng trong nghiên cứu hấp phụ vì nó quyết định khả năng của chất hấp phụ đối với một nồng độ ban đầu nhất định của dung dịch chì. Do đó, chúng tôi khảo sát ảnh hưởng của khối lượng vật liệu rGO đến phần trăm  $Pb^{2+}$  bị hấp phụ từ môi trường nước trong khoảng khối lượng chất hấp phụ là 0,10 - 0,40g/50mL, ở nồng độ  $Pb^{2+}$  là 20mg/L, giá trị pH = 5, [18] và nhiệt độ 28°C, trong thời gian 24 giờ, kết quả thể hiện ở hình 4.



Hình 4. Ảnh hưởng của liều lượng tới hiệu suất hấp phụ

Từ hình 4 cho thấy, trong khoảng 0,10 - 0,25g hiệu suất hấp phụ  $Pb^{2+}$  tăng tương đối nhanh (từ 55,7 - 89,6%) và dần ổn định (92,7 - 93,5%) trong khoảng khối lượng 0,30 - 0,40g. Chúng tôi cho rằng, khả năng hấp phụ giảm là do các vị trí còn lại đã bão hòa trong quá trình hấp phụ. Mặt khác, sự gia tăng tỷ lệ phần trăm hấp phụ của các ion  $Pb^{2+}$  này có thể là do sự gia tăng các vị trí hấp phụ về phía các ion kim loại và diện tích bề mặt của chất hấp phụ [28]. Tuy nhiên, đến một giá trị nhất định hiệu quả hấp phụ là cực đại thì việc tăng liều lượng chất hấp phụ không còn ý nghĩa, do vậy chúng tôi chọn liều lượng chất hấp phụ là 0,30g để sử dụng cho nghiên cứu tiếp theo.

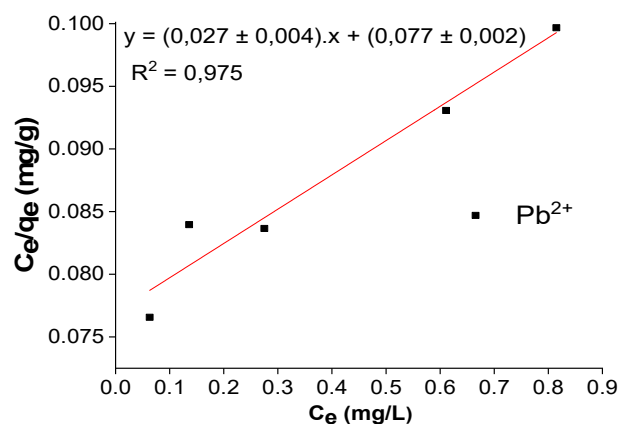
### 3.4.2. Mô hình đẳng nhiệt Langmuir

Mô hình đường đẳng nhiệt Langmuir được dùng để đánh giá khả năng hấp phụ tối đa trên bề mặt đơn lớp của vật liệu rGO, theo phương trình:  $\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{max} \cdot K_L} + \frac{1}{q_{max}} \cdot C_e$  (3). Trong đó,  $q_e$  (mg/g) là lượng chất tan bị hấp phụ tại thời điểm cân bằng của mỗi thí nghiệm,  $q_{max}$  (mg/g) là lượng chất tan bị hấp phụ cực đại ứng với trường hợp tất cả các tâm trên bề mặt chất hấp phụ đã bị chiếm,  $K_L$  là hằng số hấp phụ Langmuir (L/mg),  $C_e$  là nồng độ chất bị hấp phụ trong pha lỏng tại thời điểm cân bằng (mg/L).

Sự tương thích của mô hình Langmuir thường được đánh giá thông qua hằng số phân tách không thứ nguyên  $R_L$  [29] như phương trình:  $R_L = \frac{1}{1 + C_0 \cdot K_L}$  (4). Nếu:  $R_L < 1$  thì mô hình

tương thích;  $R_L = 0$  thì mô hình tuyến tính;  $R_L > 1$  thì không tương thích. Và dựa vào mô hình đẳng nhiệt Langmuir có thể xác định được khả năng hấp phụ tối đa ( $q_{max}$ ) trên bề mặt đơn lớp của vật liệu. Như vậy, bề mặt chất hấp phụ sẽ đạt

đến điểm bão hòa tại đó mức hấp phụ cực đại đạt được. Khi áp dụng phương trình tuyến tính của mô hình đẳng nhiệt Langmuir được đưa ra bởi công thức (3), thì đồ thị tuyến tính đã thu được thể hiện ở hình 5.



Hình 5. Đồ thị đường đẳng nhiệt Langmuir

Từ hình 5 cho thấy, mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir mô tả tương đối chính xác hấp phụ  $Pb^{2+}$  trên vật liệu rGO thông qua hệ số xác định của quá trình hồi quy là  $R^2 = 0,975$ . Từ phân tích hồi quy trên ta tính được dung lượng hấp phụ cực đại và hằng số hấp phụ  $K_L$  của  $Pb^{2+}$ . Sau khi xác định được hằng số hấp phụ  $K_L$ , để xác định quá trình hấp phụ ion kim loại trên vật liệu rGO có phù hợp với dạng hấp phụ đơn lớp theo mô tả của mô hình Langmuir hay không, tham số cân bằng  $R_L$  được tính toán và phân tích dựa trên công thức (4) thu được kết quả thể hiện như trong bảng 1.

Bảng 1. Các thông số mô hình Langmuir đối với quá trình hấp phụ  $Pb^{2+}$  trên rGO

Mô hình	Thông số	Đơn vị	Giá trị
Langmuir	$q_{max}$	mg/g	37,04
	$K_L$	L/mg	0,35
	$R^2$	-	0,975
	$R_L$	-	0,054 ÷ 0,363

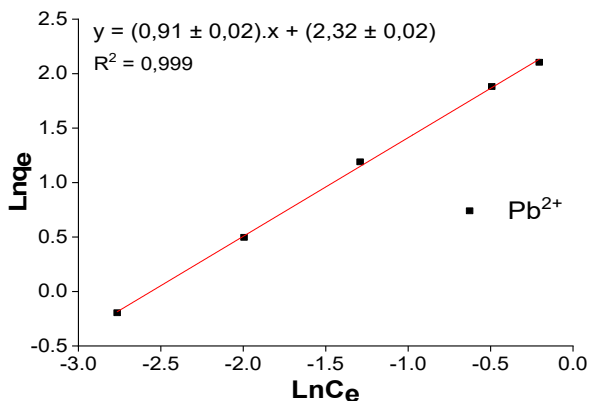
Từ kết quả ở bảng 1 cho thấy, dữ liệu hấp phụ phù hợp với mô hình Langmuir, dung lượng hấp phụ cực đại tính theo mô hình này là 37,04mg/g và giá trị  $R_L$  nằm trong khoảng  $0 < R_L < 1$  nên quá trình hấp phụ là thuận lợi [20].

### 3.4.3. Mô hình đẳng nhiệt Freundlich

Đẳng nhiệt Freundlich: mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Freundlich dựa trên liên quan thực nghiệm hấp phụ của chất bị hấp phụ trên bề mặt dị thể. Phương trình Freundlich dạng tuyến tính được diễn tả qua phương trình 5 [30].

$\ln q_e = \frac{1}{n} \cdot \ln C_e + \ln K_F$  (5). Trong đó,  $C_e$  (mg/L) là nồng độ tại thời điểm cân bằng và  $q_e$  (mg/g) là lượng ion kim loại bị hấp phụ trên một đơn vị khối lượng vật liệu hấp phụ. Hằng số  $n$  là số mũ trong phương trình Freundlich, đặc trưng cho tính không đồng nhất về năng lượng của bề mặt hấp phụ. Hệ số  $1/n$  là hệ số không đồng nhất và  $n$  là số đo độ lệch so với

tuyến tính của sự hấp phụ, giá trị của nó cho biết mức độ không tuyến tính giữa nồng độ dung dịch và chất hấp phụ như sau: nếu giá trị của  $n = 1$  thì sự hấp phụ là tuyến tính; nếu  $n < 1$  thì quá trình hấp phụ là hóa học; còn nếu  $n > 1$  thì quá trình hấp phụ là quá trình vật lý và thuận lợi [31].  $K_F$  là hằng số Freundlich để chỉ khả năng hấp phụ tương đối của các vật liệu hấp phụ. Đồ thị của phương trình đẳng nhiệt Freundlich được biểu thị trên hình 6 và các thông số của đường đẳng nhiệt được đưa ra trong bảng 2.



Hình 6. Đồ thị đường đẳng nhiệt Freundlich

Bảng 2. Các thông số mô hình Freundlich đối với quá trình hấp phụ Pb<sup>2+</sup> trên rGO

Mô hình	Thông số	Đơn vị	Giá trị
Freundlich	n		1,104
	$K_F$	L/g	10,791
	$R^2$	-	0,999

Từ kết quả ở bảng 2 cho thấy, giá trị thu được với  $n > 1$  (tức  $1/n < 1$ ) cho ta thấy mô hình đẳng nhiệt Freundlich là phù hợp với quá trình hấp phụ của Pb<sup>2+</sup> trên vật liệu nano rGO và hấp phụ trong điều kiện bề mặt hạt không đồng nhất. Bên cạnh đó, hệ số tương quan đạt được từ mô hình Freundlich là  $R^2 = 0,999$  lớn hơn hệ số tương quan từ mô hình Langmuir ( $R^2 = 0,975$ ). Điều này cho thấy rằng mô hình Freundlich phù hợp hơn với dữ liệu hấp phụ Pb<sup>2+</sup> trên vật liệu rGO.

Qua kết quả dung lượng hấp phụ cực đại ( $q_{max}$ ) ở trên (mục 3.4.2), chúng tôi đem so sánh với một số công trình đã được công bố trước đây khi sử dụng các chất khác nhau để hấp phụ ion Pb<sup>2+</sup>, kết quả được thể hiện ở bảng 3.

Bảng 3. So sánh khả năng hấp phụ Pb<sup>2+</sup> với một số nghiên cứu trước đây

TT	Chất hấp phụ	Dung lượng hấp phụ (mg/g)	pH	Nhiệt độ (°C)	Thời gian (giờ)	Tài liệu tham khảo
1	Carbon nanotubes	23,41	5,0	25	6	[4]
2	rGO/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> Magnetic Nanoparticles	48,00	5,0	28	12	[18]
3	Montmorillonite	10,40	6,0	25	24	[19]
4	Goethite	11,04	6,0	25	24	[19]

5	GO	6,00	5,0	30	2	[32]
6	Acidified MWCNTs	17,44	5,0	28	6	[33]
7	rGO aerogel	58,04	5,5	-	2	[34]
8	GT- rGO	6,95	4,5	30	1,5	[35]
9	Chitosan immobilized on bentonite	32,55	4,0	25-55	24	[36]
10	Carbon nanotubes/polypyrrole	26,32	6,0	-	2	[37]
11	Vật liệu rGO	37,04	5,0	28	24	Nghiên cứu này

Từ bảng 3 cho thấy, khả năng hấp phụ Pb<sup>2+</sup> trong dung dịch nước của vật liệu rGO mà chúng tôi tổng hợp được bằng phương pháp Hummer là đáng chú ý so với các vật liệu khác đã được công bố trước đây. Do đó, rGO có thể là một vật liệu đầy hứa hẹn được sử dụng trong hấp phụ.

#### 4. KẾT LUẬN

Graphene oxit đã được tổng hợp từ bột graphite bằng phương pháp Hummer, sau đó dùng axit ascorbic để khử và thu được graphen oxit dạng khử rGO. Cấu trúc hóa học và hình thái của vật liệu đã được xác nhận thông qua phân tán năng lượng bằng quét kính hiển vi điện tử (SEM) và đặc tính nhiễu xạ tia X (XRD). Kết quả BET cho thấy vật có cấu trúc mao quản trung bình, phân bố rộng và diện tích bề mặt  $S_{BET} = 108,8\text{m}^2/\text{g}$ . Vật liệu rGO này đã được nghiên cứu để hấp phụ Pb<sup>2+</sup> trong dung dịch nước. Kết quả cho thấy, quá trình hấp phụ của ion Pb<sup>2+</sup> trên vật liệu rGO tổng hợp được tuân theo cả hai mô hình hấp phụ đẳng nhiệt là Freundlich và Langmuir. Ion Pb<sup>2+</sup> hấp phụ đơn lớp trên vật liệu với bề mặt hạt không đồng nhất và quá trình hấp phụ là hấp phụ vật lý.

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. David C Bellinger, 2016. *Lead contamination in Flint - an object failure to protect public health*. New England Journal of Medicine, 374(12), 1101-1103.
- [2]. Monisha Jaishankar, Tenzin Tseten, Naresh Anbalagan, Blessy B Mathew, Krishnamurthy N Beeregowda, 2014. *Toxicity, mechanism and health effects of some heavy metals*. Interdisciplinary toxicology, 7(2), 60.
- [3]. Motoi Machida, Tomohide Mochimaru, Hideki Tatsumoto, 2006. *Lead (II) adsorption onto the graphene layer of carbonaceous materials in aqueous solution*. Carbon, 44(13), 2681-2688.
- [4]. Yan-Hui Li, Zechao Di, Jun Ding, Dehai Wu, Zhaokun Luan, Yanqiu Zhu, 2005. *Adsorption thermodynamic, kinetic and desorption studies of Pb<sup>2+</sup> on carbon nanotubes*. Water research, 39(4), 605-609.
- [5]. Matthew M Matlock, Brock S Howerton, David A Atwood, 2002. *Chemical precipitation of heavy metals from acid mine drainage*. Water research, 36(19), 4757-4764.
- [6]. Priyabrata Pal, Fawzi Banat, 2014. *Comparison of heavy metal ions removal from industrial lean amine solvent using ion exchange resins and sand coated with chitosan*. Journal of Natural Gas Science Engineering, 18, 227-236.
- [7]. E Makrlík, P Vaňura, 2005. *Solvent extraction of lead using a nitrobenzene solution of strontium dicarbollycobaltate in the presence of polyethylene glycol PEG 400*. Journal of radioanalytical nuclear chemistry, 267(1), 233-235.

- [8]. Mustafa Soyulak, Yunus Emre Unsal, Nebiye Kizil, Ayse Aydin, 2010. *Utilization of membrane filtration for preconcentration and determination of Cu (II) and Pb (II) in food, water and geological samples by atomic absorption spectrometry*. Food Chemical Toxicology, 48(2), 517-521.
- [9]. M Madhava Rao, DK Ramana, K Seshaiyah, MC Wang, SW Chang Chien, 2009. *Removal of some metal ions by activated carbon prepared from Phaseolus aureus hulls*. Journal of hazardous materials, 166(2-3), 1006-1013.
- [10]. Pan Wang, Mingliang Du, Han Zhu, Shiyong Bao, Tingting Yang, Meiling Zou, 2015. *Structure regulation of silica nanotubes and their adsorption behaviors for heavy metal ions: pH effect, kinetics, isotherms and mechanism*. Journal of hazardous materials, 286, 533-544.
- [11]. Mustafa Imamoglu, Oktay Tekir, 2008. *Removal of copper (II) and lead (II) ions from aqueous solutions by adsorption on activated carbon from a new precursor hazelnut husks*. Desalination, 228(1-3), 108-113.
- [12]. Mabrouk Eloussaief, Mourad Benzina, 2010. *Efficiency of natural and acid-activated clays in the removal of Pb (II) from aqueous solutions*. Journal of hazardous materials, 178(1-3), 753-757.
- [13]. Yongfang Yang, Yulei Xie, Lichuan Pang, Mao Li, Xiaohui Song, Jianguo Wen, Hanying Zhao, 2013. *Preparation of reduced graphene oxide/poly (acrylamide) nanocomposite and its adsorption of Pb (II) and methylene blue*. Langmuir, 29(34), 10727-10736.
- [14]. Xuemei Ren, Jie Li, Changlun Chen, Yang Gao, Diyun Chen, Mianhua Su, Ahmed Alsaedi, Tasawar Hayat, 2018. *Graphene analogues in aquatic environments and porous media: dispersion, aggregation, deposition and transformation*. Environmental Science: Nano, 5(6), 1298-1340.
- [15]. Benjamin Collins Brodie, 1859. *XIII. On the atomic weight of graphite*. Philosophical transactions of the Royal Society of London, 149, 249-259.
- [16]. William S Hummers Jr, Richard E Offeman, 1958. *Preparation of graphitic oxide*. Journal of the American chemical society, 80(6), 1339-1339.
- [17]. Daniela C Marcano, Dmitry V Kosynkin, Jacob M Berlin, Alexander Sinitskii, Zhengzong Sun, Alexander Slesarev, Lawrence B Alemany, Wei Lu, James M Tour, 2010. *Improved synthesis of graphene oxide*. ACS nano, 4(8), 4806-4814.
- [18]. Cheera Prasad, P Krishna Murthy, R Hari Krishna, R Sreenivasa Rao, V Suneetha, Ponneri Venkateswarlu, 2017. *Bio-inspired green synthesis of RGO/Fe3O4 magnetic nanoparticles using Murrayakoenigii leaves extract and its application for removal of Pb (II) from aqueous solution*. Journal of environmental chemical engineering, 5(5), 4374-4380.
- [19]. Zhenghua Wu, Zhimang Gu, Xiaorong Wang, Les Evans, Hongyan Guo, 2003. *Effects of organic acids on adsorption of lead onto montmorillonite, goethite and humic acid*. Environmental Pollution, 121(3), 469-475.
- [20]. Wan-Chi Tsai, Sonia Ibarra-Buscana, Chi-Chuan Kan, Cybelle Morales Futralan, Maria Lourdes P Dalida, Meng-Wei Wan, 2016. *Removal of copper, nickel, lead, and zinc using chitosan-coated montmorillonite beads in single- and multi-metal system*. Desalination Water Treatment, 57(21), 9799-9812.
- [21]. Yang Gao, Xuemei Ren, Jianchun Wu, Tasawar Hayat, Ahmed Alsaedi, Cheng Cheng, Changlun Chen, 2018. *Graphene oxide interactions with co-existing heavy metal cations: adsorption, colloidal properties and joint toxicity*. Environmental Science: Nano, 5(2), 362-371.
- [22]. Xue Li, Kang Zhao, Caiyin You, Wensheng Linghu, Feng Ye, Mei Yu, Ahmed Alsaedi, Tasawar Hayat, Hui Pan, Jie Luo, 2018. *Nanocomposites of polyaniline functionalized graphene oxide: synthesis and application as a novel platform for removal of Cd (II), Eu (III), Th (IV) and U (VI) in water*. Journal of Radioanalytical Nuclear Chemistry, 315(509-522).
- [23]. R Hidayat, S Wahyuningsih, AH Ramelan, presented at the IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2020 (unpublished).
- [24]. Yangjinghua Yu, Zhong Wang, Runjun Sun, Zhihua Chen, Meicheng Liu, Xiang Zhou, Mu Yao, Guohe Wang, 2020. *Self-supported reduced graphene oxide membrane and its Cu<sup>2+</sup> adsorption capability*. Materials, 14(1), 146.
- [25]. Bo Wang, Fan Zhang, Shengfu He, Fu Huang, Zhiyuan Peng, 2014. *Adsorption Behaviour of Reduced Graphene Oxide for Removal of Heavy Metal Ions*. Asian Journal of Chemistry, 26(15).
- [26]. F Tuinstra, Jack L, 1970. *Raman spectrum of graphite*. The Journal of chemical physics Koenig 53(3), 1126-1130.
- [27]. Mohammad Hariz Abdul Rahman, 2020. *Rice Husk Activated Carbon with NaOH Activation: Physical and Chemical Properties*. Sains Malaysiana, 49(9), 2261-2267.
- [28]. Mohamed R Hassan, Refaat M Fikry, Sobhy M Yakout, 2020. *Artificial neural network approach modeling for sorption of cobalt from aqueous solution using modified maghemite nanoparticles*. Journal of Environmental Engineering, 146(4), 1-13.
- [29]. Min Meng, LinSheng Yang, BingGan Wei, HaiRong Li, JiangPing Yu, 2018. *Contamination assessment and spatial distribution of heavy metals in greenhouse soils in China*. Journal of Ecology Rural Environment 34(11), 1019-1026.
- [30]. H Freudlich, 1906. *Unber die adsorption in losungen*. Z. Phys. Chem, 57, 385-470.
- [31]. Hamedreza Javadian, Forough Ghorbani, Habib-allah Tayebi, SeyedMostafa Hosseini Asl, 2015. *Study of the adsorption of Cd (II) from aqueous solution using zeolite-based geopolymer, synthesized from coal fly ash; kinetic, isotherm and thermodynamic studies*. Arabian Journal of Chemistry, 8(6), 837-849.
- [32]. Ganesh Gollavelli, Chun-Chao Chang, Yong-Chien Ling, 2013. *Facile synthesis of smart magnetic graphene for safe drinking water: heavy metal removal and disinfection control*. ACS Sustainable Chemistry Engineering, 1(5), 462-472.
- [33]. Yan-Hui Li, Shuguang Wang, Jinqian Wei, Xianfeng Zhang, Cailu Xu, Zhaokun Luan, Dehai Wu, Bingqing Wei, 2002. *Lead adsorption on carbon nanotubes*. Chemical physics letters, 357(3-4), 263-266.
- [34]. Chunjuan Gao, Zeliang Dong, Xiaocui Hao, Ying Yao, Shuyuan Guo, 2020. *Preparation of reduced graphene oxide aerogel and its adsorption for Pb (II)*. ACS omega, 5(17), 9903-9911.
- [35]. Ze Lin, Xiulan Weng, Li Ma, Binoy Sarkar, Zuliang Chen, 2019. *Mechanistic insights into Pb (II) removal from aqueous solution by green reduced graphene oxide*. Journal of colloid interface science, 550(1-9).
- [36]. Cybelle Morales Futralan, Chi-Chuan Kan, Maria Lourdes Dalida, Kuo-Jung Hsien, Chelo Pascua, Meng-Wei Wan, 2011. *Comparative and competitive adsorption of copper, lead, and nickel using chitosan immobilized on bentonite*. Carbohydrate polymers, 83(2), 528-536.
- [37]. Wilfrida Nyanduko Nyairo, Yasin Ramazan Eker, Chrispin Kowenje, Ilker Akin, Haluk Bingol, Ali Tor, David Mokono Onger, 2018. *Efficient adsorption of lead (II) and copper (II) from aqueous phase using oxidized multiwalled carbon nanotubes/polypyrrole composite*. Separation Science and Technology, 53(10), 1498-1510.

---

#### AUTHORS INFORMATION

**Nguyen Mau Thanh<sup>1</sup>, Nguyen Thanh Binh<sup>2</sup>, Truong Duc Toan<sup>2</sup>,  
Nguyen Nho Dzong**

<sup>1</sup>Quang Binh University, Vietnam

<sup>2</sup>Dalat Nuclear Research Institute, Vietnam

<sup>3</sup>Da Nang University of Physical Education and Sport, Vietnam