

## Tổng hợp hệ vật liệu từ tính nhằm xử lý Cr(VI) trong nước

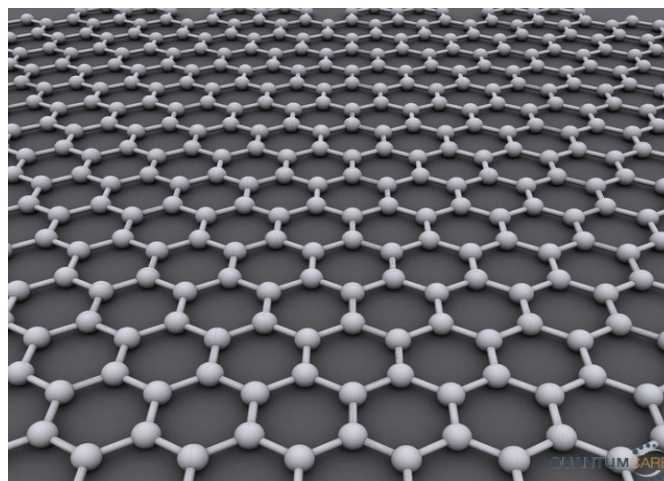
Với khả năng gây ô nhiễm môi trường nghiêm trọng cũng như gây ung thư đối với con người, các hợp chất chứa Cr(VI) đang là một trong những mục tiêu hàng đầu cần loại khỏi môi trường nước. Trong các giải pháp xử lý Cr(VI), giải pháp hấp phụ dựa trên than hoạt tính mặc dù đơn giản và kinh tế, nhưng vẫn có những hạn chế lớn, khi mà hiệu quả hấp phụ còn thấp và khó khăn trong việc tách loại để tái sử dụng bột hấp phụ sau quá trình xử lý. Chính vì vậy, gần đây, nhóm nghiên cứu của TS Alan Lawrence Leigh Jarvis (Đại học KwaZulu-Natal, Nam Phi) đã đề nghị tổng hợp vật liệu composite gắn kết bột nano kim loại cobalt với graphene oxide khử nhằm xử lý Cr(VI) trong nước. Với diện tích bề mặt riêng lớn chứa nhiều lỗ xốp, vật liệu này cho phép hấp phụ hiệu quả Cr(VI) với dung lượng hấp phụ cực đại đạt 116,8 mg Cr(VI)/g vật liệu. Đồng thời sự hiện diện của các hạt nano kim loại cobalt có từ tính tốt trên nền graphene còn cho phép thu hồi dễ dàng vật liệu này bằng nam châm, từ đó giải quyết bài toán tái sử dụng vật liệu sau quá trình xử lý.

### Độc tính của các hợp chất chứa Cr(VI)

Ngày nay, crom (Cr) là một trong những kim loại được sử dụng phổ biến nhất trong công nghiệp, với khả năng ứng dụng rộng trong nhiều lĩnh vực khác nhau, từ luyện kim, mạ điện, bột màu đến bảo quản gỗ [1, 2]. Trong đó, những hợp chất chứa Cr(III) có thể đóng vai trò là nguồn cung cấp dưỡng chất vi lượng cho các hệ thống sinh học, giúp ổn định lượng glucose, chuyển hóa lipid và điều hòa steroid. Ngược lại, dù có nhiều ứng dụng trong công nghiệp, Cr(VI) từ lâu đã được nhìn nhận là một chất độc đặc biệt nguy hiểm. Trong tế bào sống, Cr(VI) có thể hình thành các gốc tự do hoạt động mạnh, tấn công DNA và làm thay đổi hoạt động tế bào [3]. Điều đáng lo là Cr(VI) thường xuyên bị thải vào nguồn nước thông qua các hoạt động sản xuất công nghiệp, từ đó góp phần tiêu diệt động thực vật trong môi trường. Đối với con người, Cr(VI) ngăn chặn hệ thống metalloenzyme thực hiện các chức năng trao đổi chất, bao gồm cả chức năng của ty thể, đầu độc gan và thận, đồng thời làm biến đổi quá trình phiên mã DNA, dần dần tạo ra các khối u ung thư nơi người bệnh [4]. Chính vì vậy, Cơ quan bảo vệ môi trường Hoa Kỳ đã xếp Cr(VI) vào nhóm những chất độc hàng đầu, cần ưu tiên tìm kiếm các phương pháp loại bỏ khỏi nguồn nước thải.

### Các phương pháp xử lý Cr(VI) trong môi trường nước

Nhiều phương pháp xử lý Cr(VI) trong nước đã



Hình 1. Ảnh minh họa vật liệu đơn lớp graphene.

được các nhà khoa học đề nghị, bao gồm trao đổi ion, keo tụ, kết tủa hóa học và hấp phụ [5, 6]. Trong các kỹ thuật này, hấp phụ luôn được xem là phương pháp tiết kiệm nhất, ở đó, vật liệu hấp phụ được sử dụng phổ biến là than hoạt tính. Tuy nhiên than hoạt tính thường xuyên bị bám bẩn, dung lượng hấp phụ vẫn còn hạn chế, khiến cho giải pháp này dần mất đi sự hấp dẫn. Chỉ từ khi những phát hiện về ống nano carbon và graphene (hình 1) được công bố, xử lý nước thải chứa Cr(VI) bằng kỹ thuật hấp phụ mới được nghiên cứu rộng rãi trở lại. Những vật liệu mới này có diện tích bề mặt riêng lớn, với nhiều nhóm chức hoạt động trên bề mặt như các nhóm

hydroxyl, epoxide, carbonyl và carboxyl, giúp tăng cường số lượng tâm hấp phụ Cr(VI), nhờ đó quá trình xử lý Cr(VI) trong nước đã trở nên hiệu quả hơn [7]. Tuy nhiên, một hạn chế lớn ngăn cản khả năng ứng dụng vào thực tế của các vật liệu này nằm ở trạng thái tồn tại của chúng. Ống nano carbon hay graphene đa phần đều ở dạng bột, rất khó để thu hồi sau quá trình sử dụng.

Gần đây, một số nghiên cứu đã bắt đầu thử nghiệm kết hợp graphene oxid khử (reduced graphene oxide, rGO) với các vật liệu nano có từ tính nhằm tạo ra vật liệu hấp phụ mới có thể được thu hồi dễ dàng bằng nam châm sau quá trình xử lý. Theo đó, các nhà khoa học thuộc Đại học KwaZulu-Natal (Nam Phi), dưới sự dẫn dắt của TS Alan Lawrence Leigh Jarvis đã đề nghị tổng hợp hệ vật liệu rGO kết hợp nano kim loại cobalt ứng dụng cho mục đích loại bỏ Cr(VI) trong dung dịch [8]. Với đặc tính siêu thuận từ, nano kim loại cobalt khi được gắn kết với rGO nhiều khả năng trở thành vật liệu sắt từ, nhờ vậy có thể dễ dàng bị hút bởi một nam châm cầm tay bình thường. Đặc biệt, nhờ kích thước nano, khi được phân tán vào nền rGO, các hạt kim loại cobalt này cũng tỏ ra phù hợp với mục đích hấp phụ chất độc, hứa hẹn nhiều ứng dụng hấp dẫn trong công nghiệp.

### Tổng hợp vật liệu composite kết hợp graphene oxide khử và nano kim loại cobalt

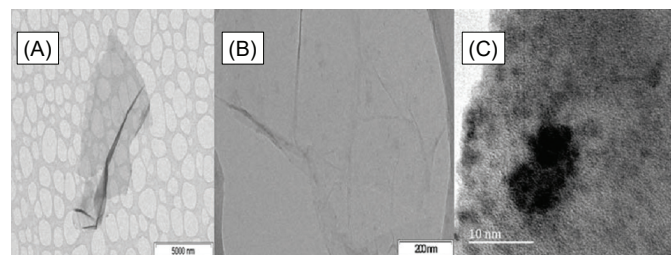
Để có thể tổng hợp được hệ vật liệu nano Co-rGO, trước tiên, TS Jarvis cùng các đồng nghiệp tiến hành điều chế graphene oxide (GO) từ graphite giãn nở bằng phương pháp vi sóng [9]. 3,11 g graphite được trộn với 30 ml  $H_3PO_4$  trong một lọ nhựa có nắp, đóng kín rồi được đánh siêu âm trong 1 giờ. Tiếp theo, hỗn hợp được chuyển qua bình cầu đáy tròn, hạ xuống  $0^\circ C$  rồi thêm từng giọt  $H_2SO_4$  (270 ml). Dung dịch được khuấy trộn đều và được bổ sung 13,5 g  $KMnO_4$ , rồi tiếp tục được khuấy trong 12 giờ và để nguội đến nhiệt độ phòng. Sau đó, 400 ml nước đá và 3 ml  $H_2O_2$  được thêm vào dung dịch. Phần graphene oxide rắn trong hỗn hợp được thu thông qua quá trình lọc và được rửa lần lượt bằng nước, HCl và ethanol.

Ở giai đoạn hai, 1,01 g graphene oxide được trộn với 25 ml nước tinh khiết, đánh siêu âm đến khi bột graphene oxide phân tán đều, hình thành một dung dịch nâu tối. Dung dịch này được chuyển vào một bình cầu 3 cổ rồi lần lượt được bổ sung

2 g cobalt acetylacetonate và 0,05 g KOH, sau đó đun hoàn lưu ở  $90^\circ C$  trong 2 giờ. Tiếp theo, 10 ml dung dịch sodium borohydride 0,6 M cùng với 10 ml trisodium citrate 0,1 M được thêm vào hệ đun hoàn lưu, đun tiếp trong 2 giờ ở  $90^\circ C$ . Cuối cùng dung dịch được ly tâm để thu được chất rắn, chính là sản phẩm composite Co-rGO. Sản phẩm được rửa với nước nóng ( $60^\circ C$ ), ethanol và được sấy chân không ở  $40^\circ C$ .

### Đặc tính vật liệu và khả năng hấp phụ Cr(VI)

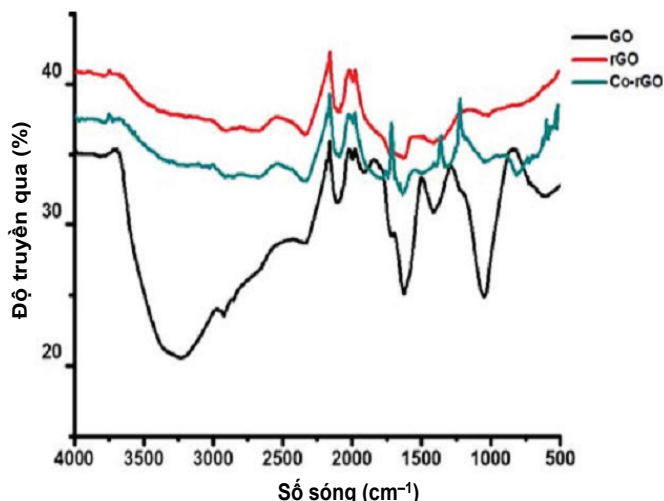
Hình 2 thể hiện ảnh chụp kính hiển vi điện tử truyền qua của các mẫu GO, rGO và Co-rGO. Theo đó, mẫu GO cho thấy một hình thái đơn lớp, hơi nhăn và gấp khúc ở phía đầu, trong khi đơn lớp rGO được trải mịn ra. Khi kết hợp rGO với nano cobalt, các hạt nano kim loại được quan sát thấy dưới dạng các chấm đen trên nền graphene, có dấu hiệu tụ hợp và có kích thước khoảng từ 1,32 đến 3,25 nm. Hàm lượng các hạt cobalt này được đánh giá thông qua phổ phát xạ plasma cao tầng cảm ứng (ICP-OES), cho thấy khoảng 15 mg Co đã được gắn kết thành công trên 1 g mẫu composite. Bên cạnh đó, thông qua thí nghiệm hấp phụ - giải hấp đẳng nhiệt khí  $N_2$ , Jarvis và cộng sự đã đo được diện tích bề mặt riêng của mẫu Co-rGO, đạt  $92 m^2 \cdot g^{-1}$  với kích thước lỗ xốp trung bình là 4,5 nm.



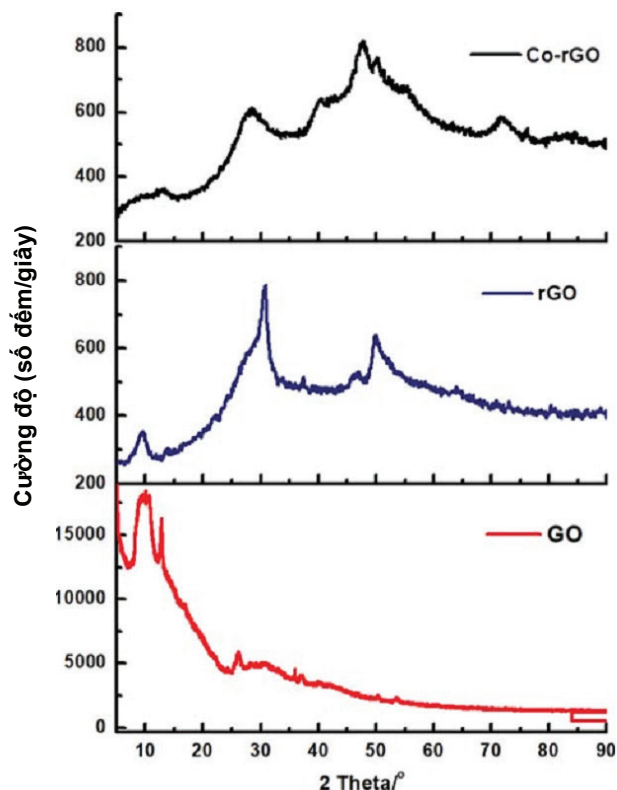
Hình 2. Ảnh kính hiển vi điện tử truyền qua của các mẫu (A) GO, (B) rGO và (C) Co-rGO.

Phổ hồng ngoại FTIR (hình 3) cũng được các tác giả sử dụng để đặc tính hóa vật liệu. Mẫu GO thể hiện các vùng hấp thụ mạnh ở  $3263 cm^{-1}$ ,  $1624 cm^{-1}$  và  $1042 cm^{-1}$ , lần lượt tương ứng với dao động của các nhóm acid carboxylic (O-H), carbonyl (C=O) và alkoxy (C-O) [10]. Tuy nhiên, sau khi được khử bởi sodium borohydride, các mũi hấp thụ này đều bị suy giảm, chứng tỏ một lượng lớn nhóm chức chứa oxy đã bị loại bỏ trong quá trình phản ứng với  $NaBH_4$ , giúp GO dần chuyển thành rGO. Đồng thời, một mũi hấp thụ ở  $813 cm^{-1}$ , tương ứng với dao động của liên

kết Co-O [11], cũng được quan sát thấy trong phổ FTIR của mẫu composite Co-rGO, củng cố thêm bằng chứng về sự hiện diện của các hạt nano cobalt trên bề mặt graphene.



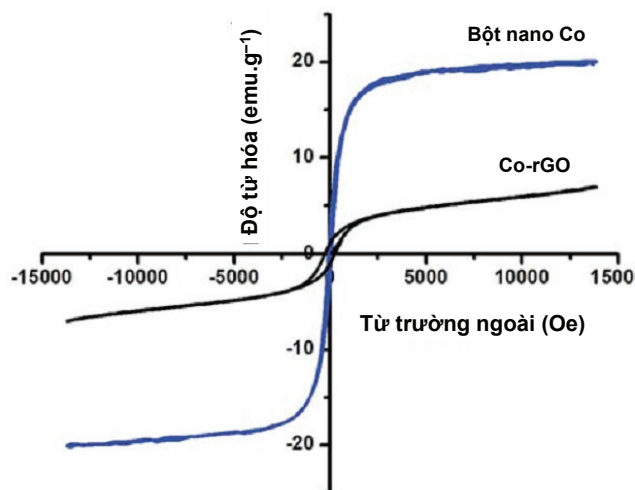
Hình 3. Phổ hồng ngoại FTIR của các mẫu GO, rGO và Co-rGO.



Hình 4. Giảm đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu GO, rGO và Co-rGO.

Tuy nhiên, bản chất của các hạt nano có cobalt vẫn chưa được khẳng định. Vì vậy, kỹ thuật XRD (hình 4) được sử dụng để nghiên cứu cấu trúc tinh thể của các mẫu. Ở giản đồ XRD của mẫu GO, một mũi tín hiệu xuất hiện rõ nét tại  $10^\circ$ , vốn đặc trưng cho graphene oxide. Mũi tín hiệu này rộng, dễ dàng lẫn át các mũi tín hiệu khác, chứng tỏ GO có mức độ tinh thể hóa kém, gần như vô định hình. Ngược lại, cả hai mẫu rGO và Co-rGO đều thể hiện mũi tín hiệu ở  $26^\circ$ , ứng với cấu trúc của graphene. Ngoài ra mẫu Co-rGO còn thể hiện hai mũi ở  $47^\circ$  và  $77^\circ$ , vốn thuộc về cấu trúc của cobalt kim loại. Như vậy ion  $\text{Co}^{2+}$  trong tiền chất điều chế ban đầu đã được khử thành công về trạng thái  $\text{Co}(0)$ .

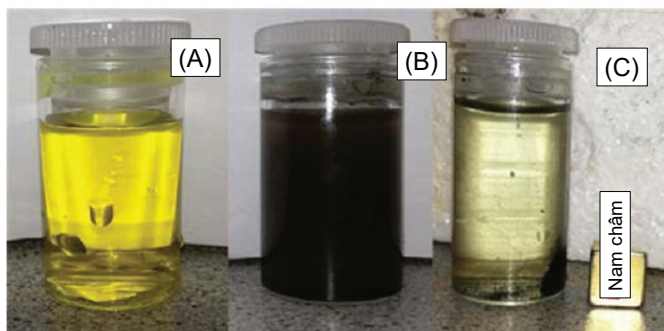
Chính nhờ sự hiện diện của nano kim loại cobalt, mẫu composite Co-rGO thể hiện đặc tính sắt từ rõ nét thông qua thí nghiệm từ kế mẫu rung (hình 5). Ở đó, mẫu nano cobalt chưa gắn lên graphene cho thấy đặc tính siêu thuận từ với độ kháng từ chỉ  $67,7$  Oe và từ độ bão hòa đạt  $20,1 \text{ emu.g}^{-1}$ . Khi gắn kết với rGO, mẫu Co-rGO không còn giữ được tính chất siêu thuận từ, nhưng vẫn thể hiện đặc tính từ mềm với độ kháng từ  $273,1$  Oe và từ độ bão hòa  $6,81 \text{ emu.g}^{-1}$ , đảm bảo mẫu vẫn được hút bởi nam châm dễ dàng.



Hình 5. Đường cong từ trễ của mẫu bột nano cobalt và mẫu Co-rGO.

Với những đặc tính như trên, mẫu composite Co-rGO được nhận định là có khả năng hấp phụ hiệu quả Cr(VI) trong dung dịch. Thật vậy, hình 6 minh

họa kết quả thí nghiệm xử lý Cr(VI) với Co-rGO ở pH 8. Dung dịch chứa Cr(VI) với nồng độ  $100 \text{ mg.l}^{-1}$  thể hiện màu vàng đặc trưng của ion  $\text{CrO}_4^{2-}$  (hình 6A). Tuy nhiên khi Co-rGO ( $300 \text{ mg.l}^{-1}$ ) được phân tán vào dung dịch (hình 6B) và sau 3 giờ (hình 6C), dung dịch chỉ còn thể hiện màu vàng rất nhạt, chứng tỏ Cr(VI) đã được hấp phụ đáng kể lên bề mặt bột composite (hơn 65% theo kết quả của phổ phát xạ ICP-OES).



**Hình 6. Ảnh chụp dung dịch Cr(VI):** (A) trước khi xử lý với Co-rGO, (B) khi vừa cho Co-rGO vào dung dịch, và (C) sau 3 giờ xử lý Cr(VI) với Co-rGO.

Sử dụng các thí nghiệm hấp phụ đẳng nhiệt, nhóm nghiên cứu cũng cho thấy mức độ hiệu quả của Co-rGO trong việc xử lý Cr(VI) với dung lượng hấp phụ cực đại của mẫu có thể lên đến  $116,8 \text{ mg Cr(VI)/g Co-rGO}$ , xấp xỉ với nhiều vật liệu hấp phụ tiên tiến hiện nay [12]. Đồng thời, do sở hữu từ tính tốt, Co-rGO dễ dàng được loại khỏi dung dịch và tái sử dụng cho các lượt xử lý tiếp theo. Chính điều này đã khiến cho vật liệu hấp phụ của Jarvis và các cộng sự gây hứng thú với nhiều nhà khoa học trên thế giới, hứa hẹn cho nhiều ứng dụng thực tế trong công nghiệp.

**Lê Tiến Khoa (tổng hợp)**

## TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] M.F. Brigatti, G. Franchini, C. Lugli, L. Medici, L. Poppi, E. Turci (2000), "Interaction between aqueous chromium solutions and layer silicates", *Appl. Geochem.*, **15**, pp.1307-1316.
- [2] L.C. Hsu, S.L. Wang, Y.M. Tzou, C.F. Lin, J.H. Chen (2007), "The removal and recovery of Cr(VI) by Li/Al layered double hydroxide (LDH)", *J. Hazard. Mater.*, **142**, pp.242-249.
- [3] A. Nigam, S. Priya, P. Bajpai, S. Kumar (2014),

"Cytogenomics of hexavalent chromium ( $\text{Cr}^{6+}$ ) exposed cells: a comprehensive review", *Indian J. Med. Res.*, **139**, pp.349-370.

[4] V.K. Gupta, M. Gupta, S. Sharma (2001), "Process development for the removal of lead and chromium from aqueous solutions using red mud-an aluminium industry waste", *Water Res.*, **35**, pp.1125-1134.

[5] Y. Zhang, L. Yan, W. Xu, X. Guo, L. Cui, L. Goa, Q. Wei, B. Du (2014), "Adsorption of Pb(II) and Hg(II) from aqueous solution using magnetic  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ -reduced graphene oxide", *J. Mol. Liq.*, **191**, pp.177-182.

[6] M. Yusuf, F.M. Elfghi, S.A. Zaidi, E.C. Abdullah, M.A. Khan (2015), "Applications of graphene and its derivatives as an adsorbent for heavy metal and dye removal: a systematic and comprehensive overview", *RSC. Adv.*, **5**, pp.50392-50420.

[7] H. Saleem, M. Haneef, H.Y. Abbasi (2018), "Synthesis route of reduced graphene oxide via thermal reduction of chemically exfoliated graphene oxide", *Mater. Chem. Phys.*, **204**, pp.1-7.

[8] N.N. Malinga, A.L.L. Jarvis (2020), "Removal of Cr(VI) from aqueous media using magnetic Co-reduced graphene oxide", *Korean J. Chem. Eng.*, **37**, pp.1915-1925.

[9] D.C. Marcano, D.V. Kosynkin, J.M. Berlin, A. Sinitskii, Z. Sum, A. Slesarev, L.B. Alemany, W. Lu, J.M. Tour (2010), "Improved synthesis of graphene oxide", *ACS Nano*, **4**, pp.4806-4814.

[10] H.T. Yang, Y.K. Sum, C.M. Shen, T.Z. Yang, H.J. Gao (2004), "Synthesis and magnetic properties of  $\epsilon$ -cobalt nanoparticles", *Surf. Interface Anal.*, **36**, pp.155-160.

[11] J.M. Chaba, P.N. Nomngongo (2018), "Preparation of  $\text{V}_2\text{O}_5$ -ZnO coated carbon nanofibers: application for removal of selected antibiotics in environmental matrices", *J. Water Proc. Eng.*, **23**, pp.50-60.

[12] F. Halouane, Y. Oz, D. Meziane, A. Barras, J. Jurazsek, S.K. Singh, S. Kurungot, P.K. Shaw, R. Sanyal, R. Boukherroub, A. Sanyal, S. Szinerits (2017), "Magnetic reduced graphene oxide loaded hydrogels: Highly versatile and efficient adsorbents for dyes and selective Cr(VI) ions removal", *J. Colloid Interface Sci.*, **507**, pp.360-369.