### LOẠI BỎ XANH METYLEN BẰNG PHƯƠNG PHÁP ĐIỆN DI LẮNG ĐỌNG KẾT HỢP VỚI VẬT LIỆU MnO2/GO

Hồ Xuân Anh Vũ<sup>1</sup>, Vũ Thị Tường Vy<sup>1,2</sup>, Nguyễn Hải Phong<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup> Trường Đại học Khoa học, Đại học Huế, 77 Nguyễn Huệ, Huế, Việt Nam <sup>2</sup> Trường THPT Lê Quý Đôn, Chư Prông, Gia Lai, Việt Nam

\* Tác giả liên hệ Nguyễn Hải Phong <nhphong@hueuni.edu.vn> (Ngày nhận bài: 08-08-2022; Ngày chấp nhận đăng: 18-08-2022)

**Tóm tắt.** Vật liệu graphen oxit (GO) được tổng hợp bằng phương pháp Hummer cải tiến và biến tính với mangan đioxit (MnO<sub>2</sub>) bằng phương pháp hóa học để thu được vật liệu tổ hợp MnO<sub>2</sub>/GO. Một số tính chất đặc trưng của vật liệu tổ hợp được đánh giá bằng phổ hồng ngoại, phổ UV-Vis, hiển vi điện từ quét kết hợp với quang phổ tán xạ năng lượng tia X và ảnh mapping. Các thông số trong phương pháp điện di lắng đọng (EPD) như pH, thế điện phân, thời gian điện phân, nồng độ clorua natri và khối lượng vật liệu tổ hợp đã được nghiên cứu. Vật liệu MnO<sub>2</sub>/GO có khả năng loại màu và nhu cầu oxy hóa học của xanh metylen với hiệu suất 99,64 và 85,85% với phương pháp EPD. Kết quả cho thấy tiềm năng của của phương pháp EPD kết hợp với vật liệu MnO<sub>2</sub>/GO để loại bỏ chất màu hữu cơ trong môi trường nước.

Từ khóa: MnO2/GO, điện di lắng đọng, xanh metylen

# Methylene blue removal by electrophoretic deposition coupled with MnO<sub>2</sub>/GO material

#### Ho Xuan Anh Vu<sup>1</sup>, Vu Thi Tuong Vy<sup>1,2</sup>, Nguyen Hai Phong<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>University of Sciences, Hue University, 77 Nguyen Hue St., Hue, Vietnam <sup>2</sup> Le Quy Don School, Chu Prong District, Gia Lai, Vietnam

\* Correspondence to Nguyen Hai Phong <nhphong@hueuni.edu.vn> (Received: 08 August 2022; Accepted: 18 August 2022)

**Abstract.** Graphene oxide (GO) was synthesized with the improved Hummer method and chemically modified with manganese dioxide (MnO<sub>2</sub>) to obtain an MnO<sub>2</sub>/GO composite. The properties of the composite material were evaluated via infrared spectroscopy, UV-Vis spectroscopy, scanning electron microscopy combined with energy-dispersive X-ray spectroscopy, and image mapping. The parameters studied in the method of electrophoretic deposition (EPD) are pH, electrolysis potential, electrolysis time, sodium chloride concentration, and the mass of the composite. Under suitable experimental conditions, the EPD method provides a rate of colour removal and chemical oxygen demand (COD) of methylene at 99.64 and 85.85%. This result shows the potential of the EPD method coupled with MnO<sub>2</sub>/GO composite to remove organic pigments in the aqueous medium.

Keywords: MnO<sub>2</sub>/GO, electrophoretic deposition, methylene blue

#### 1 Mở đầu

Hiện nay, ngành công nghiệp dệt nhuộm tạo ra nhiều sản phẩm đa dạng có chất lượng cao, đáp ứng nhu cầu xuất khẩu. Tuy nhiên, vẫn còn một số ít nhà máy, xí nghiệp, đặc biệt là các làng nghề thủ công thiếu hệ thống xử lý hoặc hệ thống xử lý chưa đạt được tiêu chuẩn xả thải và đang có xu hướng thải trực tiếp ra nơi tiếp nhận làm ảnh hưởng đến chất lượng của nguồn nước. Nước thải dệt nhuộm có đô kiềm cao, đô màu lớn và nhiều hóa chất độc hại đối với đời sống thủy sinh. Trong số đó, phẩm nhuộm là chất màu hữu cơ khó phân hủy [1-3]. Cho đến nay, có nhiều phương pháp xử lý loại bỏ phẩm nhuộm khỏi môi trường nước thải dệt nhuộm như hấp phụ [2], xúc tác quang kết hợp với hấp phụ [4, 5], oxy hóa nâng cao kết hợp với ánh sáng khả kiến hoặc/và UV [3] và điện di lắng đọng (EPD) [6]

Trong thời gian gần đây, graphen oxit (GO), graphen oxit dạng khử (rGO) và các vật liệu tổ hợp giữa GO với các oxit kim loại đã và đang được sử dụng như là một loại vật liệu mới có tiềm năng [7-9]. Bên cạnh đó, phương pháp điện hóa, cụ thể là phương pháp điện di lắng đọng đã được ứng dụng để loại bỏ chất màu trong môi trường nước [6, 7, 10-12].

Trong bài báo này, chúng tôi trình bày một số kết quả bước đầu trong việc loại bỏ xanh metylen bằng phương pháp EPD với vật liệu tổ hợp MnO<sub>2</sub>/GO làm chất hấp phụ.

#### 2 Thực nghiệm

#### 2.1 Hóa chất và thiết bị

Bột graphit ( $\phi \le 20 \ \mu$ m) được mua từ Sigma-Aldrich (USA), các hóa chất axit sunfuric (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) 98%, axit o-photphoric (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) 85%, axit clohydric (HCl) 36%, và natri clorua được mua từ công ty Merck (CHLB Đức). Kali pemanganat (KMnO<sub>4</sub>) được mua từ Scharlau (Tây Ban Nha); mangan (II) sunphat (MnSO4·4H2O) và natri hydroxit (NaOH) được mua từ Xilong (Trung Quốc)

Hình thái của vật liệu được nghiên cứu bằng phương pháp hiển vi điện tử quét SEM, Hitachi S-4800 (Nhật Bản); thành phần hóa học được phân tích bằng phương pháp phổ tán sắc năng lượng tia X (EDX), Shimadzu EDX-7000 (Nhật Bản), phổ hồng ngoại được đo trên thiết bị PerkinElmer 102717 (Anh). Đường chuẩn nồng độ của MB và COD được xác định trên máy máy quang phổ Cary 60-Agilent (Mỹ). Thiết bị YiHua 350D DC Power Supply (Trung Quốc) được sử dụng để cung cấp điện thế một chiều.

#### 2.2 Tổng hợp vật liệu

#### Graphen oxit

Lấy 360 mL H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> và 40 mL H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>; khuấy dung dịch trong 60 min. Sau đó, thêm từ từ 3 g graphit và 18 g KMnO<sub>4</sub>. Tiếp tục khuấy hỗn hợp ba ngày ở 30 °C. Tiếp theo, thêm 17 mL dung dịch H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30%, chuyển vào ống ly tâm 50 mL và ly tâm ở 6000 vòng/min trong 60 min. Rửa hỗn hợp rắn bằng nước cất hai lần đến hết ion clorua và sunphat. Tiếp tục ly tâm ở 6000 vòng/min trong 60 min. Cuối cùng, sấy hỗn hợp rắn ở 60 °C trong 48 h [13, 14].

#### Tổng hợp vật liệu tổ hợp MnO<sub>2</sub>/GO

Vật liệu tổ hợp MnO<sub>2</sub>/GO được tổng hợp như sau: phân tán 50 mg GO vào 50 mL nước cất và siêu âm trong 2 h. Sau đó, cân chính xác 16,7 mg MnSO<sub>4</sub>·4H<sub>2</sub>O và hòa tan trong 10 mL nước cất. Tiếp theo, trộn hai dung dịch GO và Mn(II) và khuấy trộn ở tốc độ 500 vòng/min trong 10 min. Sau đó, cho từ từ 50 mL dung dịch chứa 7,9 mg KMnO<sub>4</sub> vào hỗn hợp GO và Mn(II) đang được khuấy trộn và tiếp tục khuấy trong 6 h ở nhiệt độ phòng [15].

#### 3 Kết quả và thảo luận

#### 3.1 Đặc trưng vật liệu

Các đặc trưng của vật liệu bao gồm phổ FT-IR, UV-Vis và SEM-EDS mapping đã được nghiên cứu. Kết quả ở Hình 1 cho thấy trong vật liệu GO, đã xuất hiện một số nhóm chức chứa oxy: peak ở 3242 cm<sup>-1</sup> đặc trưng cho sự hấp thụ mạnh của nhóm hydroxyl (voн). Trong khi đó, peak dao động tại 1719 cm<sup>-1</sup> chứng tỏ trong sản phẩm xuất hiện liên kết C=O (vc=0) của các nhóm carboxyl hoặc/và carbonyl. Mặt khác, peak dao động ở 1205 cm-1 minh chứng cho sự có mặt của nhóm epoxy (vc-oc). Cuối cùng là sự có mặt của nhóm alkoxy ở 1042 cm-1 (vc-o). Trên phổ của vật liệu MnO2 đã xuất hiện peak đặc trưng của MnO<sub>2</sub> tại 1627 cm<sup>-1</sup>. Peak này vẫn còn tồn tại trên phổ của vật liệu tổ hợp MnO<sub>2</sub>/GO. Ngoài ra, trên phổ FT-IR của vật liệu tổ hợp còn xuất hiện một số peak chứa oxy tại 1375 và 1063 cm-1, tương ứng các nhóm chức carboxyl và alkoxy.

Trên phổ UV-Vis của MnO<sub>2</sub>/GO xuất hiện peak ở bước sóng 232 nm rất rõ ràng (Hình 2). Peak này cho thấy sự dịch chuyển điện tử từ  $\pi$  lên  $\pi^*$  ( $\pi \rightarrow \pi^*$ ) của liên kết đôi –C=C– trong vòng thơm đối với lai hóa sp<sup>2</sup>. Mặt khác, một peak với cường độ thấp xuất hiện tại bước sóng khoảng 307 nm, cho thấy sự dịch chuyển điện tử từ n lên  $\pi^*$  ( $n \rightarrow \pi^*$ ) của liên kết –C=O đối với lai hóa sp<sup>3</sup>. Từ bước sóng 300 đến 800 nm không thấy xuất hiện peak nào. Điều này không ảnh hưởng đến việc xác định nồng độ của MB và COD trong dụng dịch.



Hình 1. Phổ FT-IR của các mẫu GO, MnO2 và MnO2/GO



Hình 2. Phổ UV-Vis của MnO<sub>2</sub>/GO 0,1 mg·mL<sup>-1</sup>

Ành SEM (Hình 3A) cho thấy trên bề mặt vật liệu xuất hiện hình thái của MnO<sub>2</sub> ở dạng bông trên nền của GO (viền màu xanh lục). Mặt khác, trên phổ EDS xuất hiện rõ các peak của nguyên tố Mn với hàm lượng 2,3% và khối lượng 8,57% (Hình 3B). Điều này cũng thể hiện trên ảnh mapping (Hình 3C) của nguyên tố mangan. Ngoài ra, khi kết hợp với phổ hồng ngoại (Hình 1) có thể kết luận rằng vật liệu tổ hợp MnO<sub>2</sub>/GO với kích thước nano đã được tổng hợp thành công.



Hình 3. Ảnh SEM-EDS của vật liệu tổ hợp MnO2/GO

#### 3.2 Xây dựng đường chuẩn của MB và COD

Chuẩn bị một dãy dung dịch chuẩn MB với tổng thể tích 50 mL và nồng độ chính xác dao động từ 1 đến 10 mg·L<sup>-1</sup>, sau đó đo độ hấp thụ quang (Abs) ở  $\lambda$  = 665 nm. Tương tự, chuẩn bị một dãy dung dịch chuẩn COD có nồng độ xác định từ 0 đến 90 mg·L<sup>-1</sup> [16]. Tiếp theo, đo Abs ở  $\lambda$  = 430 nm. Kết quả được trình bày trên Hình 4.

#### 3.3 Ånh hưởng của pH

Chuẩn bị tám dung dịch với giá trị pH 3,2-10,7. pH của hỗn hợp được điều chỉnh bằng dung dịch NaOH 0,01 M hoặc HCl 0,01 M và xác định bằng pH mét. Tiếp theo, tiến hành loại bỏ màu thuốc nhuộm MB bằng phương pháp EPD. Sau đó, tiến hành đo độ hấp thụ quang và tính hiệu suất loại bỏ màu (R1) và hiệu suất loại bỏ nồng độ (R2) của MB. Kết quả ở Bảng 1 cho thấy khi giá trị pH của dung dịch tăng từ 4,01 đến 7,04, hiệu suất loại bỏ màu thay đổi không đáng kể, dao động từ 87,1 đến 87,5%, tương ứng với khả năng loại bỏ nồng độ từ 87,6 đến 88,0 %. Mặt khác, khi pH > 7,0, hiệu suất cũng thay đổi không đáng kể. Cho nên, để thuân lợi cho việc chuẩn bị các dụng dịch chất điện ly để loại bỏ màu và nồng độ của MB bằng phương pháp EPD, chúng tôi chọn giá trị pH từ 6,0 đến 7,0.

**Bảng 1.** Hiệu suất loại bỏ màu (R1) và nồng độ (R2) của MB ở các giá trị pH khác nhau

рН	Abs	R1 (%)	C (mg·L <sup>-1</sup> )	R2 (%)
3,02	0,763	59,31	3,907	60,93
4,01	0,242	87,07	1,241	87,59
5,09	0,234	87,52	1,198	88,02
6,08	0,237	87,35	1,215	87,85
7,04	0,234	87,51	1,199	88,01
8,04	0,186	90,05	0,955	90,45
9,13	0,182	90,29	0,933	90,67
10,07	0,227	87,88	1,164	88,36

Điều kiện thí nghiệm (ĐKTN): Thể tích tổng cộng, V: 50 mL; Vgo: 4 mL (1000 mg·L<sup>-1</sup>); CMB: 10 mg·L<sup>-1</sup>; CNaCI: 1 g·L<sup>-1</sup>;  $E_{Dep}$ : 5 V và  $t_{Dep}$ : 3 min,  $A_{diện cực}$  diện tích hình học (2 × 2 cm): 4 cm<sup>2</sup>. Abs của MB (10 mg·L<sup>-1</sup>): 1,874.



Hình 4. Đường chuẩn của MB (A) và COD (B)

#### 3.4 Ånh hưởng của thế điện phân

Hình 5 cho thấy khi thế tăng từ 5 đến 15 V thì hiệu suất gần như không thay đổi đáng kể, nhưng khi tăng đến 25 V thì hiệu suất loại bỏ màu tăng từ 94,38 đến 95,86%. Tuy nhiên, khi tiếp tục tăng đến 30 V thì hiệu suất loại bỏ hầu như không giảm. Besra [17] và Diba [12] cho rằng thế áp vào khá cao gây ra điện trường lớn và, do đó, dẫn đến một số hiện tượng như *i*) tốc độ di chuyển của các hạt nhanh hơn; *ii*) kích thước của hạt tăng; *iii*) tốc độ lắng đọng lớn.



Hình 5. Hiệu suất loại bỏ màu và COD của MB tại các thế điện phân khác nhau

#### ĐKTN: như ở Bảng 1.

Tương tự, hiệu suất loại bỏ COD cũng tăng khi điện thế tăng từ 5 đến 20 V và sau đó có xu thế giảm. Tuy nhiên, nếu đo tại 20 và 30 V thì hiệu suất giảm 1,83 lần. Hiện tượng này xẩy ra có thể là do quá trình giải hấp MB khi tăng thế cao. Tại thế 20 V, hiệu suất đạt cao nhất (85,25%). Kết hợp với việc xem xét loại màu thì thế 25 V cho giá trị cực đại. Tuy nhiên, để giảm sự tiêu tốn điện năng và theo lý giải của hai tác giả [12] và [17] thì giá trị thế 20 V là thích hợp.

#### 3.5 Ånh hưởng của thời gian điện phân

Việc kéo dài thời gian dẫn đến sự kết khối giữa các lớp GO và, vì vậy, kích thước hạt tăng và độ xốp trở nên không đồng đều. Theo Avcu [11], điều này dẫn đến hiệu suất loại bỏ thuốc nhuộm cũng giảm. Mặt khác, theo Besra [17], việc tăng thời gian và thế cũng dẫn đến bề dày của các lớp vật liệu tăng và mật độ dòng giảm.

Theo Hình 6, hiệu suất loại bỏ màu và COD của MB là 97,27 và 97,84% sau 5 min. Mặt khác, khi xác định COD sau 4 và 5 min, có sự khác nhau không nhiều về hiệu suất. Ngoài ra, khi so sánh với các công bố trong và ngoài nước thì thời gian như vậy là rất ngắn. Vì vậy, chọn thời gian để loại bỏ MB là 5 min.



Hình 6. Hiệu suất loại bỏ màu và COD của MB tại các thời gian điện phân khác nhau

#### 3.6 Ånh hưởng của nồng độ natri clorua

Trong nghiên cứu này, giá trị pH được lựa chọn là từ 6 đến 7. Vì vậy, phản ứng (3.1) và (3.2) xẩy ra dễ dàng, tạo sản phẩm HClO. HClO vừa là một axit yếu (pK<sub>a</sub> = 7,55) nhưng lại là một tác nhân oxy hóa mạnh ( $E^\circ$  = 1,49 V), do đó, có thể oxy hóa một phần MB. Vấn đề này sẽ được nghiên cứu trong phần tiếp theo để một phần nào đó lý giải ảnh hưởng của NaCl đóng vai trò là chất điện ly trong phương pháp EPD.

 $2Cl^- + 2H_2O \rightarrow H_2\uparrow + Cl_{2(aq)} + 2OH^-$ (3.1)

$$Cl_{2(aq)} + H_2O \rightarrow HClO + Cl^- + H^+$$
(3.2)

Kết quả ở Hình 7 cho thấy một lượng nhỏ NaCl (0,2 g·L<sup>-1</sup>) đã loại bỏ màu của MB đạt 97,56%. Trong khi đó, hiệu suất loại COD lại rất thấp, chỉ đạt 52,1%. Ngoài ra, khi tăng nồng độ của NaCl từ 0,2 đến 2,0 g·L<sup>-1</sup>, hiệu suất loại bỏ màu của MB thực tế thay đổi không nhiều và đạt cực đại tại nồng độ 2,0 g·L<sup>-1</sup>. Tuy nhiên, hiệu suất loại COD tăng đáng kể từ nồng độ 0,2 đến 1,5 g·L<sup>-1</sup>. Nếu tiếp tục tăng thì hiệu suất cũng ít thay đổi. Mặt khác, nhằm hạn chế quá trình thoát Cl<sub>2</sub> ra môi trường, nồng độ NaCl 1,5 g·L<sup>-1</sup> được lựa chọn và khá phù hợp với nghiên cứu của Chianeh và cs. [18].



Hình 7. Hiệu suất loại bỏ màu và COD của MB tại các nồng độ NaCl khác nhau

## 3.7 Ảnh hưởng của lượng vật liệu MnO<sub>2</sub>/GO ban đầu

Tăng khối lượng của vật liệu MnO<sub>2</sub>/GO ban đầu từ 1 đến 3 mg thì hiệu suất loại bỏ màu tăng từ 90,2 đến 92,25%. Tuy nhiên, tiếp tục tăng khối lượng vật liệu thì hiệu suất gần như không thay đổi đáng kể. Điều này có thể là do có quá trình hấp phụ MB lên vật liệu MnO<sub>2</sub>/GO đã bão hòa. Kết quả trên Hình 8 cũng xác nhận có sự gia tăng việc loại COD khi khối lượng tăng từ 1 đến 4 mg. Nếu tăng thêm khối lượng đến 6 mg thì hiệu suất loại COD cũng không tăng đáng kể và dao động từ 81,3 đến 83,27%. Do đó, để tiết kiệm vật liệu MnO<sub>2</sub>/GO nhưng vẫn bảo đảm được hiệu suất loại bỏ màu và COD của MB thì khối lượng vật liệu 4 mg là thích hợp.

#### 3.8 Khảo sát khả năng hấp phụ của vật liệu MnO<sub>2</sub>/GO

Để làm rõ vai trò của vật liệu MnO2/GO, chúng tôi tiến hành các thí nghiệm trong hai trường hợp có và không vật liệu MnO2/GO. Hình 9 cho thấy peak ở bước sóng 665 nm hoàn toàn biến mất, nhưng lại xuất hiện hai peak ở 272 và 370 nm với độ hấp thụ quang khá cao, nhưng hiệu suất loại bỏ COD chỉ đạt 38,66 ± 1,64 (%, *n* = 3, TN1, TN2 và TN3). Điều này chứng tỏ khi sử dụng phương pháp EPD có mặt NaCl, trong dung dịch có thể hình thành một số sản phẩm có khả năng oxy hóa MB, chẳng hạn như Cl2 hoặc/và ClO- nhưng vẫn không oxy hóa hoàn toàn hoặc có thể chuyển MB sang một dang hợp chất khác. Khi sử dụng vật liệu MnO<sub>2</sub>/GO, hiệu suất loại COD đạt 85,85 ± 0,92 (%, n = 3). Điều này có thể là do khi sử dụng phương pháp EPD, GO đã bị khử về dạng graphen oxit dạng khử (rGO). Ngoài ra, rGO hấp phụ MB hoặc/và sản phẩm. Mặt khác, vai trò của MnO2 cũng có thể trợ giúp cho quá trình oxy hóa MB.

Để thấy rõ hơn nữa khả năng hấp phụ của vật liệu MnO<sub>2</sub>/GO và phương pháp EPD, chúng tôi tiến hành bốn thí nghiệm như trình bày ở Bảng 2.



Hình 8. Hiệu suất loại bỏ màu và COD của MB tại các khối lượng vật liệu MnO<sub>2</sub>/GO ban đầu khác nhau

Trong mỗi thí nghiệm, chúng tôi tiến hành ba thí nghiệm song song. Các thí nghiệm cụ thể như sau:

Thí nghiệm 1 (TN1): Khử GO trong dung dịch đệm photphat (pH 6,08). Sau đó thêm 1,5 mL MB 1000 mg·L<sup>-1</sup>;

– Thí nghiệm 2 (TN2): Khử GO trong dung dịch đệm có NaCl (pH 6,07). Sau đó thêm 1,5 mL MB 1000 mg·L<sup>-1</sup>;

– Thí nghiệm 3 (TN3): Khử GO trong dung dịch đệm photphat (pH 6,08) có 1,5 mL MB 1000 mg·L<sup>-1</sup>;

- Thí nghiệm 4 (TN4): Khử GO trong dung dịch đệm có NaCl (pH 6,07) có 1,5 mL MB 1000 mg·L^-1.



Hình 9. Phổ UV-Vis của các dung dịch sau khi sử dụng phương pháp EPD không có vật liệu MnO<sub>2</sub>/GO và MB

Thí nghiệm	TN1	TN2	TN3	TN4
Abs	0,9864	0,0656	0,9329	0,0946
Hiệu suất (%)	66,31	97,76	68,14	96,77

Bảng 2. Hiệu suất loại màu của MB

Qua kết quả ở Bảng 2, có thể đưa ra một số nhận xét như sau:

– So sánh TN3 và TN4, vai trò của phương pháp EPD trong dung dịch chứa NaCl có tác dụng tạo sản phẩm oxy hóa MB với hiệu suất gấp 1,42 lần so với đệm photphat có cùng giá trị pH. Kết quả tương đồng khi so sánh TN1 và TN2, trong trường hợp tiến hành khử trước vật liệu MnO<sub>2</sub>/GO bằng EPD và lắc trong 60 min trước khi thêm MB, kết quả cũng gấp 1,47 lần.

– Mặt khác, khi so sánh các cặp TN1–TN3 và TN2–TN4, mặc dù tiến hành khử vật liệu MnO<sub>2</sub>/GO bằng EPD và lắc trong 60 min thì khả năng hấp phụ của vật liệu khử cũng đạt xấp xỉ 67% trong hai dung dịch đệm khác nhau.

Qua các thí nghiệm khảo sát, có thể nhận thấy được ưu điểm của phương pháp EPD kết hợp với vật liệu MnO<sub>2</sub>/GO vừa loại bỏ được màu và COD của MB với hiệu suất cao hơn so với các nghiên cứu trước đây [4-5].

#### 4 Kết luận

Đã tổng họp thành công vật liệu tổ họp MnO<sub>2</sub>/GO và được minh chứng thông qua một số đặc trưng như: phổ hồng ngoại, phổ quang phổ hấp thụ phân tử và SEM-EDS mapping. Chúng tôi cũng đã khảo sát một số thông số thực nghiệm thích họp ảnh hưởng đến quá trình loại bỏ màu và COD của MB trong dung dịch nước với kết quả là pH: 6–7; thế điện phân: 20 V; thời gian điện phân: 5 min; nồng độ NaCl: 1,5 g·L<sup>-1</sup> và khối lượng vật liệu MnO<sub>2</sub>/GO ban đầu: 4 mg.

Đã khảo sát khả năng hấp phụ của graphen oxit dạng khử khi có mặt và không có mặt NaCl bằng phương pháp EPD. Sự có mặt của NaCl tạo điều kiện thuận lọi cho quá trình loại bỏ màu và COD của MB. Như vậy, phương pháp điện di lắng đọng kết hợp với phương pháp hấp phụ là rất có tiềm năng trong việc loại bỏ chất màu hữu cơ và một số chất độc hại trong môi trường nước.

#### Tài liệu tham khảo

- Đức ĐS. Xác định điều kiện tối ưu keo tụ phẩm nhuộm basic red 46 trong nước thải bằng pac theo phương pháp quy hoạch thực nghiệm. Tạp chí Phát triển Khoa học và Công nghệ. 2010;13(1):29-34.
- Oanh PT, Hương ĐT, Phengkhammy L. Nghiên cứu hấp phụ metylen xanh bằng vật liệu graphen – bùn đỏ hoạt hóa trong môi trường axit. Tạp chí phân tích Hóa, Lý và Sinh học. 2017;22(2):94-98.
- Vinh LX, Phụng LT, Hiên TT. Nghiên cứu xử lý nước thải dệt nhuộm bằng UV/Fenton. Tạp chí Phát triển Khoa học và Công nghệ. 2015;18(6):29-34.
- 4. Thinh NN, Anh NV, Huong NTA. Photocatalytic degradation of methylene blue dye by zinc oxide nanoparticles obtained from green method. Tạp chí phân tích Hóa Lý và Sinh học. 2020;25(2):245-250.
- 5. Tuyền LTT, Quang ĐA, Toàn TTT, Tùng TQ, Hòa TT. Các yếu tố ảnh hưởng đến phản ứng phân hủy quang hóa xanh methylene bằng hệ xúc tác CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> nanotubes. Tạp chí Khoa học Đại học Huế: Khoa học Tự nhiên. 2018;127(1B):15-26.
- 6. Ánh HQ, Trang QTT, Ngọ NĐ. Nghiên cứu khả năng hấp phụ thuốc nhuộm RR195 trong dung dịch nước trên vật liệu graphen oxit và graphen. Tạp chí phân tích Hóa, Lý và Sinh học. 2015;20(4):20-27.
- Assis LKD, Damasceno BS, Carvalho MN, Oliveira EHC, Ghislandi MG. Adsorption capacity comparison between graphene oxide and graphene nanoplatelets for the removal of colored textile dyes from wastewater. Environmental Technology. 2019;41:1-22.
- 8. Sabna V., Thampi SG. and Chandrakaran S. Adsorptive removal of cationic and anionic dyes using graphene oxide. Water Science and Technology. 2018;78:732-742.
- Phong NH, Vũ HXA, Chi THT, Khánh HN, Luyện TĐ, Thảo LTD. Nghiên cứu loại bỏ màu của phẩm nhuộm DB-CC bằng phương pháp điện di lắng đọng. Tạp chí Phân tích Hóa, Lý và Sinh học. 2021;26(3A):121-126.

- 10. Vinh NĐ, Trang VT. Removal of methylene blue from water by electrocoagulation. TNU Journal of Science and Technology. 2020;225(13):101-106.
- 11. Avcu E, Bastan FE, Abdullah HZ, Rehman MAU, Avcu YY, Boccaccini AR. Electrophoretic Deposition of Chitosan-based Composite Coatings for Biomedical Applications: A Review. Progress in Materials Science. 2019;103:69-108.
- 12. Diba M, Fam DWH, Boccaccini AR, Shaffer MSP. Electrophoretic deposition of graphene-related materials: A review of the fundamentals. Progress in Materials Science. 2016;82:83-117.
- Toh SY, Loh KS, Kamarudin SK, Daud WRW. Graphen Production via Electrochemical Reduction of Graphene Oxide: Synthesis and Characterisation. Chemical Engineering Journal. 2014;251:422-434.
- Marcano DC, Kosynkin DV, Berlin JM, Sinitskii A, Sun ZZ, Slesarev A, et al. Improved Synthesis of Graphene Oxide. American Chemical Society Nano. 2010;4:4806-4814.

- Vukojevic V, Djurdjic S, Ognjanovic M, Fabian M, Samphao A, Kalcher K, et al. Enzymatic glucose biosensor based on manganese dioxide nanoparticles decorated on graphene nanoribbons. Journal of Electroanalytical Chemistry. 2018;823: 610-616.
- Rodger BB, Andrew DE, Eugene WR. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 23<sup>rd</sup>, American Public Health Association, Washington, DC 20001-3710, 5220 Chemical Oxygen Demand (COD). 2017;586-591.
- 17. Besra L, Liu M. A review on fundamentals and applications of electrophoretic deposition (EPD). Progress in Materials Science. 2017;52:1-61.
- Chianeh FN, Parsa JB. Degradation of azo dye from aqueous solutions using nano-SnO<sub>2</sub>/Ti electrode prepared by electrophoretic deposition method: Experimental Design. Chemical Engineering Research and Design. 2014;92:2740-2748.