

Nghiên cứu chế tạo aerogel nanocellulose gia cường graphene oxide và polyvinylalcohol ở điều kiện phòng định hướng xử lý nước nhiễm xanh methylene

Lê Trần Quý¹, Nguyễn Thành Phát¹, Khổng Bảo Duy¹, Nguyễn Thụy Ngọc Thủy², Nguyễn Tường Vy^{1,*}



Use your smartphone to scan this QR code and download this article

¹Khoa Khoa học và Công nghệ Vật liệu, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia TP.HCM, Việt Nam

²Khoa Khoa học ứng dụng, Trường Đại học Sư phạm Kỹ thuật TP.HCM, Việt Nam

Liên hệ

Nguyễn Tường Vy, Khoa Khoa học và Công nghệ Vật liệu, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia TP.HCM, Việt Nam
Email: ngtvty@hcmus.edu.vn

Lịch sử

- Ngày nhận: 26-01-2025
- Ngày sửa đổi: 17-4-2025
- Ngày chấp nhận: 27-4-2025
- Ngày đăng: 30-9-2025

DOI:

<https://doi.org/10.32508/stdjns.v9i3.1433>



Bản quyền

© ĐHQG TP.HCM. Đây là bài báo công bố mở được phát hành theo các điều khoản của the Creative Commons Attribution 4.0 International license.



TÓM TẮT

Nghiên cứu đã tiến hành tổng hợp vật liệu aerogel trên nền sợi cellulose (CNF) kết hợp với pha gia cường là graphene oxide (GO) và polyvinyl alcohol (PVA) thông qua kỹ thuật trao đổi dung môi và sấy khô ở điều kiện phòng thí nghiệm đơn giản. Sợi nanocellulose được chế tạo từ cuống lá cây dừa nước thông qua phương pháp xử lý cơ học và hóa học có độ kết tinh khoảng 69% và kích thước tinh thể khoảng 2,01 nm. Ba loại aerogel được chế tạo thông qua quá trình khảo sát trao đổi dung môi với acetone, ethanol và isopropyl alcohol ở cùng điều kiện thường có mật độ lần lượt là $0,025 \pm 0,002 \text{ g/cm}^3$, $0,023 \pm 0,001 \text{ g/cm}^3$, $0,024 \pm 0,003 \text{ g/cm}^3$ và độ xốp cao là $98,350 \pm 0,129\%$, $98,538 \pm 0,057\%$, $98,436 \pm 0,193\%$. Cấu trúc xốp và sự tương tác của các thành phần bên trong aerogel được kiểm tra qua kính hiển vi quang học (OM), nhiễu xạ tia X (XRD), quang phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FTIR) và diện tích bề mặt bằng phân tích Brunauer-Emmett-Teller (BET). Bên cạnh đó, các đặc điểm về tính chất và khả năng ứng dụng trong xử lý nước nhiễm thuốc nhuộm xanh methylene (MB) cũng được kiểm tra trong nghiên cứu này. Trong đó, tính chất nhiệt của các aerogel được phân tích qua kết quả đo nhiệt trọng lượng (TGA), tính chất cơ lý được kiểm tra bằng kỹ thuật đo nén, khả năng hấp phụ loại bỏ MB của các aerogel trao đổi lần lượt với các dung môi với acetone, ethanol và isopropyl alcohol lần lượt là 99,52%, 99,77%; 99,49% thông qua phân tích quang phổ tử ngoại- khả kiến (UV-VIS). Khả năng tái sử dụng của các aerogel sau 5 chu kỳ tái hấp phụ đạt lần lượt là 99,00%, 99,11%, 99,07%; mô hình động học bậc hai phù hợp cho quá trình hấp phụ loại bỏ MB của aerogel CGP-Et và CGP-Iso, trong khi aerogel CGP-Ac phù hợp với mô hình hấp phụ động học bậc một. Nghiên cứu cho thấy tiềm năng trong việc sử dụng một quy trình chế tạo đơn giản và hiệu quả vào việc tạo ra một vật liệu hấp phụ xanh trong xử lý nước nhiễm thuốc nhuộm hữu cơ xanh methylene.

Từ khóa: aerogel, graphene oxide, nanocellulose, polyvinylalcohol, sấy điều kiện phòng, trao đổi dung môi.

MỞ ĐẦU

Công nghiệp hóa đã thúc đẩy sự phát triển vượt bậc của ngành công nghiệp dệt may, đặc biệt trong quá trình nhuộm, quá trình này dùng lượng lớn nước sạch và hóa chất, dẫn đến việc thải ra môi trường một khối lượng nước thải, thường là các thuốc nhuộm còn dư trong quá trình này. Do đó sẽ gây ra tình trạng ô nhiễm môi trường nước bởi thuốc nhuộm tổng hợp, ảnh hưởng trực tiếp con người và hệ sinh thái biển nếu tiếp xúc lâu dài với chúng. Theo thống kê, ngành dệt may thải ra môi trường khoảng 24 – 30 triệu m³ nước thải mỗi năm, trong đó chỉ có khoảng 10% được xử lý trước khi thải ra môi trường tiếp nhận. Thuốc nhuộm phổ biến nhất trong ngành dệt may là thuốc nhuộm azo. Thuốc nhuộm azo thường có màu sắc tươi sáng và bền vững nhưng cũng chứa các hợp chất có thể gây ung thư. Một số thuốc nhuộm azo phổ biến bao gồm Congo red, methyl orange và methylene

blue (MB). MB là một loại phẩm màu hữu cơ bền, khó phân hủy trong tự nhiên, và có thể gây ô nhiễm nước, ảnh hưởng đến chất lượng nguồn nước và sức khỏe con người. Khi thải vào môi trường, MB có thể gây hại cho hệ sinh thái, cản trở sự quang hợp của thực vật thủy sinh và làm giảm chất lượng nước uống. Các chất độc hại có trong MB còn có thể gây ra các bệnh về da, mắt, và ảnh hưởng đến hệ thần kinh và nội tiết nếu con người tiếp xúc lâu dài. Giải quyết các vấn đề ô nhiễm này không chỉ là vấn đề gây tranh cãi mà còn là mối quan tâm lớn hiện nay. Trong các phương pháp hiện nay được ứng dụng vào xử lý nước thải ô nhiễm tác nhân bởi thuốc nhuộm gồm có điện phân¹ xử lý sinh học² và chất liệu hấp phụ³. Vật liệu hấp phụ là phương pháp hiệu quả cao, chi phí tương đối thấp, ít ô nhiễm thứ cấp và khả năng tái sử dụng cao hơn để tách lượng lớn thuốc nhuộm khỏi nguồn nước ô nhiễm. Aerogel nanocellulose được coi là vật liệu

Trích dẫn bài báo này: Quý L T, Phát N T, Duy K B, Thủy N T N, Vy N T. **Nghiên cứu chế tạo aerogel nanocellulose gia cường graphene oxide và polyvinylalcohol ở điều kiện phòng định hướng xử lý nước nhiễm xanh methylene.** *Sci. Tech. Dev. J. - Nat. Sci.* 2025; 9(3):3425-3434.

hấp phụ đầy hứa hẹn để xử lý nước có thuốc nhuộm, đặc biệt là MB. Vật liệu aerogel nanocellulose được ứng dụng rộng rãi vì có cấu trúc xốp, diện tích bề mặt lớn và nanocellulose (CNF) được tổng hợp từ nguồn sinh khối nên thân thiện với môi trường. Tuy nhiên, loại aerogel này có tính chất cơ học thấp nên khó thu hồi và hạn chế trong việc tái sử dụng ngoài thực tế. Với diện tích bề mặt lớn và khả năng hấp phụ tốt, graphene oxide (GO) là một trong những lựa chọn để gia cường và cải thiện khả năng hấp phụ của aerogel nanocellulose⁴. Ngoài ra, polyvinyl alcohol (PVA), một loại polyme tổng hợp có giá thành không quá cao và được biết đến như một chất kết dính hữu cơ thân thiện môi trường trong hệ thống aerogel, đã được sử dụng để tạo các liên kết khâu mạng với glutaraldehyde (GA)⁴ trong cấu trúc của aerogel CNF kết hợp GO, PVA. Bằng cách tăng cường liên kết chéo giữa các nhóm hydroxyl của CNF, GO, PVA và GA, có thể cải thiện các tính chất cơ học của aerogel nanocellulose này.

Các kỹ thuật chế tạo aerogel thông thường như sấy siêu tới hạn có giá thành cao và quy trình chế tạo phức tạp⁵, hay như một phương pháp phổ biến khác là sấy đông khô là một kỹ thuật sấy được cho là ít phức tạp thì giá thành chế tạo của aerogel nanocellulose cũng khá đắt đỏ và hiệu suất chế tạo không cao⁶. Trong nghiên cứu này, chúng tôi sử dụng phương pháp sấy ở điều kiện phòng để chế tạo aerogel nanocellulose vì đây là kỹ thuật được xem là có giá thành thấp, có thể chủ động trong việc chế tạo mẫu ngay tại điều kiện các phòng thí nghiệm cơ bản và cho hiệu suất tốt hơn so với các kỹ thuật như sấy siêu tới hạn hay sấy đông khô⁷ nên từ đó có thể định hướng đưa vào sản xuất ở quy mô lớn hơn. Để có thể chế tạo aerogel từ hydrogel bằng phương pháp sấy ở điều kiện phòng, aerogel cần trải qua một số giai đoạn phải trao đổi dung môi để làm giảm sức căng bề mặt của nước trong cấu trúc trước khi được sấy. Một số các dung môi có sức căng bề mặt thấp đã được lựa chọn để sử dụng trong nghiên cứu này là acetone⁸, ethanol⁹, isopropyl alcohol¹⁰ trong bước trao đổi dung môi lần thứ nhất và sau cùng là trao đổi với hexane¹¹ trong bước trao đổi dung môi thứ hai. Các aerogel tạo thành từ các bước trao đổi dung môi khác nhau sẽ được kiểm tra tất cả các đặc tính về cấu trúc và tính chất cũng như khả năng xử lý nước nhiễm MB nhằm đưa ra được cái nhìn tổng quát về sự ảnh hưởng của các loại dung môi này lên aerogel nanocellulose tạo thành.

VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP

Vật liệu

Các sợi nano cellulose (CNF) trong nghiên cứu này được chế tạo từ phần cuống lá (sản phẩm phụ) của

cây dừa nước (TP Hồ Chí Minh, Việt Nam) sau quá trình thu hoạch. Graphene oxide (GO) được tổng hợp theo phương pháp Hummer cải tiến. Polyvinyl alcohol (PVA) là sản phẩm của Himedia; ethanol (C_2H_5OH), acetone ($(CH_3)_2CO$), isopropyl alcohol ($(CH_3)_2CHOH$), dung dịch axit sunfuric (H_2SO_4 , 10%), và dung dịch glutaraldehyde 25% đều là sản phẩm của Xilong Scientific (Trung Quốc).

Chuẩn bị aerogel CNF/GO/PVA

Quá trình tổng hợp CNF từ cuống cây dừa nước và GO được chuẩn bị bằng phương pháp Hummer cải tiến được thực hiện theo quy trình đã công bố trước đây của chúng tôi⁹. Các huyền phù CNF 1,5 %wt và GO 1,5 %wt được chuẩn bị bằng cách khuấy CNF và GO với nước cất tương tự dung dịch PVA 1 %wt với nước cất cũng được chuẩn bị bằng cách hòa tan PVA trong nước cất ở 85°C trên bếp khuấy từ. Trộn ba thành phần phần đã chuẩn bị và tiến hành khuấy với tốc độ trung bình 300 vòng/ phút trong 1 giờ. Sau đó, dung dịch axit sunfuric (1 %wt) và dung dịch glutaraldehyde (25 %wt) làm tác nhân liên kết aerogel được thêm vào hỗn hợp và khuấy. Sau 1 giờ, hỗn hợp được ngâm trong bể siêu âm ở tần số 37Hz trong 30 phút để loại bỏ bọt khí. Sau đó, hỗn hợp được đổ vào khuôn hình trụ thể tích 30 ml ($2,5 \times 5$ cm) và ủ ở 75°C trong 3 giờ. Tiếp đó, khuôn được lấy ra bên ngoài để ổn định cấu trúc trong 24 giờ, trước khi được đưa vào ngăn đá trong tủ lạnh để gel hóa hoàn toàn. Sau 24 giờ, gel được ngâm lần lượt trong các dung môi khảo sát. Mỗi loại dung môi sẽ được ngâm trao đổi 3 lần, mỗi lần 24 giờ. Sau đó, các dung môi sẽ được loại bỏ bằng cách cho trao đổi lần hai với n-hexane, tiến hành lặp lại 3 lần, mỗi lần 24 giờ. Sau khi kết thúc quá trình trao đổi dung môi, các hydrogel được sấy khô trong tủ sấy chân không để không đến khối lượng không đổi. Các aerogel ba thành phần là CNF, GO và PVA sau khi trao đổi với các dung môi acetone, ethanol và isopropyl alcohol được kí hiệu tương ứng là aerogel CGP-Ac, aerogel CGP-Et và aerogel CGP-Iso.

Đặc điểm vật lý và cấu trúc

Cấu trúc vi mô của các vật liệu được quan sát bằng kính hiển vi quang học (OM) ở kích thước 200 μm . Đặc điểm cấu trúc của các aerogel và các thành phần cũng được đánh giá bằng FTIR trong phạm vi số sóng trong khoảng từ 4000-400 cm^{-1} , mẫu được bảo quản ở độ ẩm từ 30 – 35% và phân tích ở nhiệt độ phòng, có độ phân giải 4 cm^{-1} và XRD trong điều kiện độ ẩm tương đối 30 – 35%, góc chụp 2θ từ 5° - 40°, điện áp gia tốc 40 kV, cường độ dòng 40 mA, bức xạ Cu- $K\alpha$ (tầm lọc Ni). Độ ổn định nhiệt của mẫu được đo bằng

TGA trong điều kiện phân tích mẫu trong môi trường khí nitơ và gia nhiệt từ nhiệt độ phòng đến 800°C với tốc độ gia nhiệt 10°C/phút. Độ bền nén của mẫu được đo bằng máy đo độ bền kéo Autograph ASH-X hãng Shimadzu – Trung Quốc. Mẫu đo nén theo tiêu chuẩn ASTM D1621, có đường kính là 23,1 mm và chiều cao là 25 mm được nén theo phương thẳng đứng với tốc độ nén 5 mm/phút. Diện tích bề mặt riêng được xác định bằng phương pháp Brunauer-Emmett-Teller (BET) từ đường đẳng nhiệt hấp phụ khí N₂. Thể tích lỗ rỗng và kích thước lỗ rỗng được xác định bằng phương pháp Barrett-Joyner-Halenda (BJH).

Tỷ trọng thực tế (ρ_c) của aerogel được tính theo công thức (1):

$$\rho_c = m/v \quad (1)$$

Trong đó, ρ_c là tỷ trọng thực tế của aerogel; m là khối lượng của aerogel; v là thể tích của aerogel.

Tỷ trọng tương đối (ρ_s) của aerogel được tính theo công thức (2):

$$\rho_s = \frac{1}{\frac{W_{CNF}}{\rho_{CNF}} + \frac{W_{GO}}{\rho_{GO}} + \frac{W_{PVA}}{\rho_{PVA}}} \quad (2)$$

Trong đó, W_{CNF} là phần trăm trọng lượng của CNF; W_{GO} là phần trăm trọng lượng của GO; W_{PVA} là phần trăm trọng lượng của PVA; ρ_s là tỷ trọng tương đối của aerogel; ρ_{CNF} , ρ_{GO} và ρ_{PVA} lần lượt là tỷ trọng của cellulose, graphene oxide và polyvinyl alcohol.

Độ xốp được tính theo công thức (3):

$$P(\%) = \left(\frac{\rho_s - \rho_c}{\rho_s} \right) \times 100\% \quad (3)$$

Trong đó, ρ_s là tỷ trọng tương đối; ρ_c là tỷ trọng thực tế của aerogel.

Độ kết tinh và kích thước tinh thể của CNF

Độ kết tinh của CNF được tính theo công thức (4):

$$C(\%) = \frac{I_c - I_{am}}{I_c} \times 100 \quad (4)$$

Trong đó, I_c là cường độ cực đại của hai phần vô định hình và tinh thể của cellulose; I_{am} là cường độ nhiễu xạ của phần vô định hình.

Kích thước tinh thể của CNF được tính theo công thức (5).

$$D = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (5)$$

Với $k = 0,9$; λ (nm) là bước sóng của tia X; β (radian) là chiều rộng nửa chiều cao của đầu tín hiệu; θ (độ) là góc Bragg¹².

Khả năng hồi phục của vật liệu aerogel

Khả năng hồi phục của các loại aerogel theo chu kỳ được tiến hành như sau: Mẫu ban đầu được cắt có chiều cao 1 cm (Hình 4a), sau đó đặt tạ 500 g lên các mẫu aerogel (Hình 4b) cho đến khi mẫu không bị biến dạng nữa thì nhấc tạ, đo và ghi lại nhận chiều cao. Sau đó mẫu được hồi phục tới độ cao không đổi. Thực hiện quy trình lặp lại sau 5 chu kỳ mẫu có như thay đổi như Hình 3c. Hai mẫu aerogel CGP còn lại cũng thực hiện tương tự.

Động học hấp phụ

Khả năng hấp phụ MB bằng aerogel CGP được khảo sát bằng mô hình động học giả bậc nhất và mô hình động học giả bậc hai lần lượt theo công thức (6) và công thức (7).

$$\ln(Q_s - Q_t) = -k_1 t + \ln(Q_s) \quad (6)$$

$$\frac{1}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_s^2} + \frac{t}{Q_s} \quad (7)$$

Trong đó, Q_s (g/g) là độ hấp phụ bão hòa; Q_t (g/g) là độ hấp phụ tại thời điểm t; k_1 (h⁻¹) là hằng số tốc độ hấp phụ được xác định từ độ dốc của $\ln(Q_s - Q_t)$ so với t; k_2 (h⁻¹) là động học hằng số tốc độ được xác định từ đồ thị (t/Q_t) so với t¹³.

Khả năng hấp phụ và giải hấp phụ của vật liệu aerogel

Chuẩn bị 3 erlen 60 ml dung dịch MB ở nồng độ 20 ppm làm dung dịch khảo sát. Sau đó lấy một lượng mẫu các vật liệu aerogel CGP, tiến hành cân và ghi nhận số liệu. Quy trình hấp phụ bắt đầu bằng cách đặt các mẫu aerogel CGP vào các erlen chứa dung dịch methylen xanh trong 90 phút và lấy 3 ml dung dịch ở mỗi thời gian nhất định để phân tích lượng methylen xanh còn lại sau thời gian đó.

Đường chuẩn methylen xanh được thiết lập từ các nồng độ khảo sát và độ hấp phụ tại nồng độ đó thì suy ra được hệ số góc (a) và thông số tung độ (b) như công thức (8).

$$A = aC + b \quad (8)$$

Trong đó, A là độ hấp phụ (abs); C là nồng độ methylen xanh; a là hệ số góc; b là thông số tung độ. Từ hệ số góc và thông số tung độ, tính nồng độ của chất hấp phụ trong dung dịch tại thời điểm t theo công thức (9):

$$C_t = \frac{A_t - b}{a} \quad (9)$$

Trong đó, C_t là nồng độ của chất hấp phụ trong dung dịch tại thời điểm t ; A_t là độ hấp phụ đo được tại thời điểm t .

TPhần trăm chất được hấp phụ từ dung dịch ($E\%$) được tính theo công thức (10):

$$E\% = \frac{C_0 - C_t}{C_t} \times 100\% \quad (10)$$

Trong đó, $R\%$ là phần trăm methylen xanh bị loại bỏ khỏi dung dịch; C_0 là nồng độ ban đầu tức ở 20 ppm được kí hiệu mẫu là 0 phút; C_t là nồng độ lúc sau.

Quá trình giải hấp phụ là quá trình tách MB ra khỏi vật liệu aerogel CGP để tiếp tục sử dụng cho những lần hấp phụ sau. Giải hấp được thực hiện ngay sau khi kết thúc hấp phụ ở phút 90. Vật liệu aerogel CGP đã hấp phụ MB được ngâm vào ethanol. Sau mỗi 30 phút, thay lượng ethanol, và thực hiện bước này cho đến khi ethanol thay vào không bị đổi màu. Sau đó, aerogel được để khô tự nhiên trong không khí ở điều kiện phòng. Trước khi cho hấp phụ ở chu kì tiếp theo, aerogel được ghi nhận khối lượng còn lại để tính độ mất khối lượng của mỗi chu kỳ theo công thức (11). Lập lại chu quy trình như trên đối với các chu kỳ hấp và giải hấp còn lại.

$$\%m = \frac{m}{m_0} \quad (11)$$

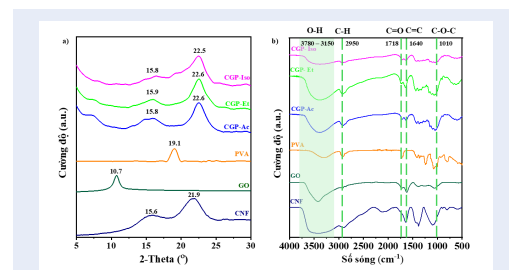
Trong đó, $\%m$ là độ mất khối lượng; m là khối lượng sau khi hấp phụ; m_0 là khối lượng aerogel trước khi hấp phụ.

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Đặc điểm cấu trúc các vật liệu aerogel CGP

Hình 1a cho thấy CNF có mũi tín hiệu nằm ở $2 = 15,6^\circ$ và $2 = 21,9^\circ$ là đặc trưng cho vùng kết tinh của CNF. Dựa vào công thức (4) và (5) độ kết tinh được xác định khoảng 69% và kích thước tinh thể khoảng 2,01 nm. CGP-Ac, CGP-Et và CGP-Iso là ba aerogel được chọn để khảo sát về ảnh hưởng của dung môi đến cấu trúc aerogel. Kết quả cho thấy cả ba đều có hai mũi tín hiệu đặc trưng của CNF và mũi tín hiệu đặc trưng của GO, PVA là $10,7^\circ$ và $19,1^\circ$ gần như không xuất hiện trên mũi tín hiệu của ba vật liệu aerogel. Điều đó cho thấy rằng cả GO và PVA đã phân tán hoàn toàn trong nền của CNF khi tạo thành vật liệu aerogel. Phổ FTIR của CNF, GO, PVA và ba aerogel lần lượt là CGP-Ac, CGP-Et, CGP-Iso (Hình 1b) xuất hiện các tín hiệu đặc trưng của CNF, GO và PVA. Các mẫu CGP-Ac, CGP-Et và CGP-Iso có các đỉnh tương tự nhau, cho thấy chúng có cấu trúc hóa học tương đồng nhau. Tín hiệu đặc trưng cho nhóm -OH của các mẫu aerogel dịch chuyển về số sóng nhỏ hơn so với quang phổ của CNF, GO và PVA cho thấy sự tương tác giữa các chất với

nhau. Tín hiệu C=O, C=C ở số sóng 1718 cm^{-1} , và 1640 cm^{-1} các mẫu aerogel đều có. Tuy nhiên cường độ khác nhau đặc biệt là mẫu CGP-Ac có cường độ yếu hơn so với hai mẫu CGP-Et và CGP-Iso.



Hình 1: Giải đồ XRD (a) và Phổ FTIR (b) của CNF, GO, PVA, aerogel CGP-Ac, aerogel CGP-Et, aerogel CGP-Iso.

Hình thái và tính chất vật lí của các aerogel

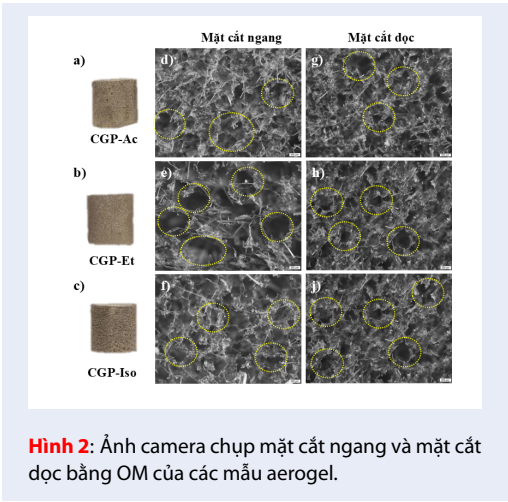
Ảnh camera của CGP-Ac, CGP-Et, CGP-Iso (Hình 2a, b, c) cung cấp các cấu trúc vi mô của các vật liệu aerogel. Các Hình 2d, e, f là hình ảnh theo chiều ngang lần lượt của CGP-Ac, CGP-Et, CGP-Iso cho thấy các vật liệu có độ xốp cao với cấu trúc mạng lưới với nhiều lỗ xốp (được đánh dấu bằng vòng tròn vàng). Các sợi được kết nối với nhau chắc chắn cho thấy vật liệu có cấu trúc mạnh mẽ, linh hoạt. Tuy nhiên, cấu trúc bề mặt không hoàn toàn đồng nhất, có sự khác biệt về kích thước và hình dạng lỗ xốp giữa các vùng khác nhau là do trong quá trình sản xuất ra các sợi CNF có các kích thước không đồng nhất. Các Hình 2g, f và i là hình ảnh theo chiều dọc lần lượt của CGP-Ac, CGP-Et, CGP-Iso. Cấu trúc xốp vẫn hiện ra cho thấy cấu trúc mạng lưới ba chiều của vật liệu aerogel. Khác với mạng hình ảnh mặt cắt ngang với ba mẫu khá đồng đều thì lỗ xốp ở aerogel CGP-Et phát triển to hơn so với CGP-Ac và CGP-Iso gây ảnh hưởng đến tính chất vật lý của vật liệu.

Các tính chất vật lý của các mẫu aerogel CGP được trình bày trên Bảng 1. Các mẫu xấp xỉ nhau về tỷ trọng lẫn độ xốp. Tỷ trọng của các mẫu trung bình chỉ từ $0,024\text{ g/cm}^3$ cho thấy các vật liệu này rất nhẹ. Độ xốp là trên 98% chứng tỏ vật liệu có tiềm năng được ứng dụng làm vật liệu hấp phụ xử lý nguồn nước. CGP-Iso là mẫu có diện tích bề mặt cao nhất và có thể tích lỗ xốp cao nhất. Các tính chất vật lý này có thể là hệ quả của sự bay hơi của dung môi: dung môi acetone có khả năng bay hơi nhanh nhất làm sụp cấu trúc nhiều hơn nên diện tích bề mặt giảm.

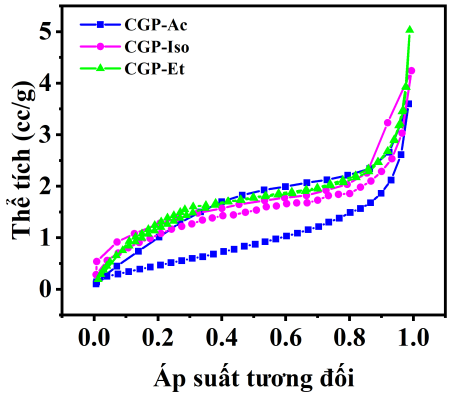
Đường đẳng nhiệt hấp phụ BET (Hình 3) cho thấy aerogel CGP-Ac và aerogel CGP-Iso có mô hình hấp

Bảng 1: Tính chất vật lý của các mẫu aerogel CGP

Mẫu	Tỷ trọng	Độ xốp (%)	Diện tích bề mặt riêng (cm ² /g)	Thể tích lỗ xốp (cm ³ /g)	Đường kính lỗ xốp (Å)
CGP-Ac	0,025±0,002	98,350±0,129	3,999	0,006	10,501
CGP-Et	0,025±0,001	98,538±0,057	6,639	0,001	53,914
CGP-Iso	0,024±0,003	98,436±0,193	8,159	0,008	20,215



Hình 2: Ảnh camera chụp mặt cắt ngang và mặt cắt dọc bằng OM của các mẫu aerogel.



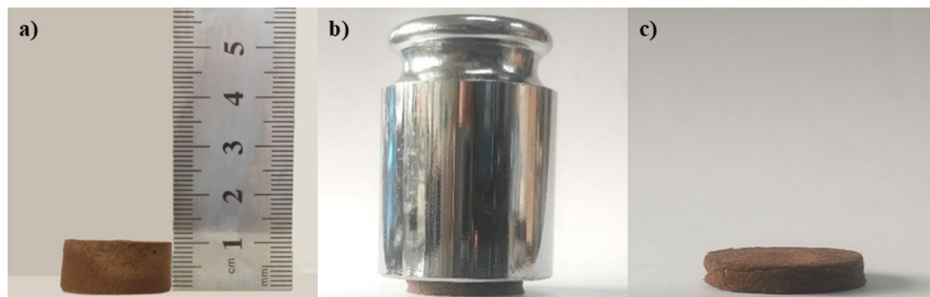
Hình 3: Đường cong hấp phụ-giải hấp của các aerogel CGP.

phụ loại IV¹⁴, đặc trưng cho sự xuất hiện mao quản kích thước mesoporous, có vòng trễ H3 theo phân loại của IUPAC¹⁴ có sự khác biệt ở mức độ ngưng tụ mao dẫn. CGP-Iso có vòng trễ H3 nhỏ hơn nên có mao quản dạng khe nhưng với phân bố kích thước mao quản hẹp hơn hoặc ít lỗ mao hơn so với CGP-Ac. Đường đẳng nhiệt của CGP-Et thuộc loại II¹⁴, đặc trưng cho sự xuất hiện mao quản kích thước microporous và không có vòng trễ rõ ràng.

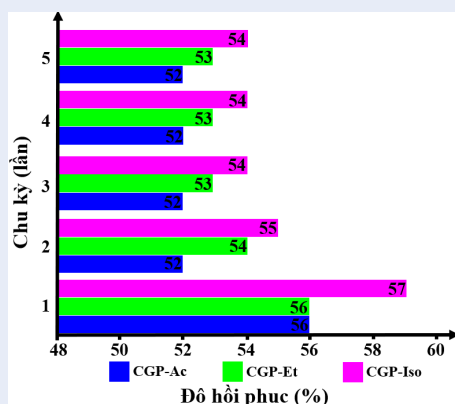
Tính chất cơ học và nhiệt

Kết quả đo độ hồi phục được trình bày trên Hình 4 và Hình 5. Sau 5 chu kỳ nén, aerogel CGP-Ac giảm 48% chiều cao, aerogel CGP-Et giảm 47% chiều cao, aerogel CGP-Iso giảm 46% chiều cao so với ban đầu và không đổi từ chu kỳ nén-hồi phục thứ 3. Kết quả cho thấy các mẫu aerogel không có sự thay đổi đáng kể và có tính ổn định cấu trúc tương đối tốt khi nén bằng tạ 500 g. Bên cạnh đó, mẫu có kích thước theo tiêu chuẩn ASTM D1621 với đường kính 23,1 mm, chiều cao là 25 mm được nén theo phương thẳng đứng với tốc độ nén 5 mm/phút bằng máy thiết bị Autograph ASH-X (Shimadzu – Trung Quốc) với kết quả được trình bày trên Hình 6. Kết quả đo modul Young của aerogel

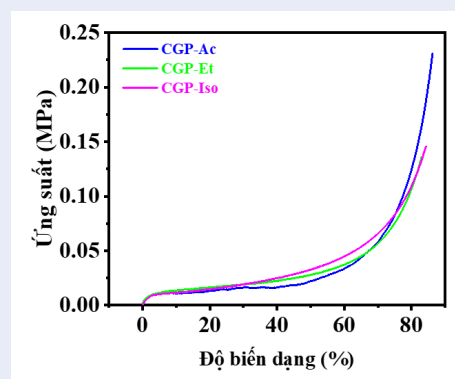
CGP-Ac, aerogel CGP-Et, aerogel CGP-Iso lần lượt là 231 KPa, 136 KPa, 146 KPa. Để độ biến dạng của vật liệu đạt 80% thì đối với aerogel CGP-Ac cần cung cấp lực gấp 1,8 lần so với aerogel CGP-Et và gấp 1,6 lần so với aerogel CGP-Iso. Như vậy aerogel CGP-Ac có độ bền nén ở độ biến dạng 80% là cao nhất và khả năng chịu tải tốt hơn so với hai aerogel còn lại. Tuy nhiên, ở các độ biến dạng từ 10-70% thì aerogel CGP-Ac có độ bền nén thấp hơn so với hai mẫu còn lại. Kết quả này có thể được giải thích là do aerogel CGP-Ac có cấu trúc chứa nhiều lỗ xốp to và ít đồng nhất hơn so với CGP-Iso và CGP-Et, nên bị nén chặt hơn từ đó làm tăng độ cứng của vật liệu và khi biến dạng lên 80% thì cho ứng suất tăng mạnh. Trong khi đó, hai aerogel CGP-Iso và CGP-Et có độ bền nén trong vùng biến dạng từ 10-70% cao hơn do cấu trúc đạt được sự đồng nhất tốt hơn, nên vật liệu có tính linh hoạt hơn do đó sẽ có modul tổng thể thấp hơn so với aerogel CGP-Ac. Độ bền nhiệt của các aerogel CGP được thể hiện ở giản đồ TGA (Hình 7a), các vật liệu aerogel CGP không có khác biệt nhiều trong độ bền nhiệt khi thay đổi loại dung môi trao đổi. Ở nhiệt độ từ 50 – 150°C là sự mất khối lượng do hơi nước bay hơi và một số tạp chất có khối lượng phân tử thấp quá trình này diễn ra ở cả ba aerogel CGP, ta có thể thấy giai đoạn phân hủy



Hình 4: Ảnh thực nghiệm của mẫu aerogel CGP trước khi nén (a), khi dùng tạ 500 g đặt trên mẫu (b) và sau khi nén 5 chu kì (c).



Hình 5: Độ hồi phục các mẫu aerogel CGP sau khi bị nén 5 chu kì bằng tạ tay.



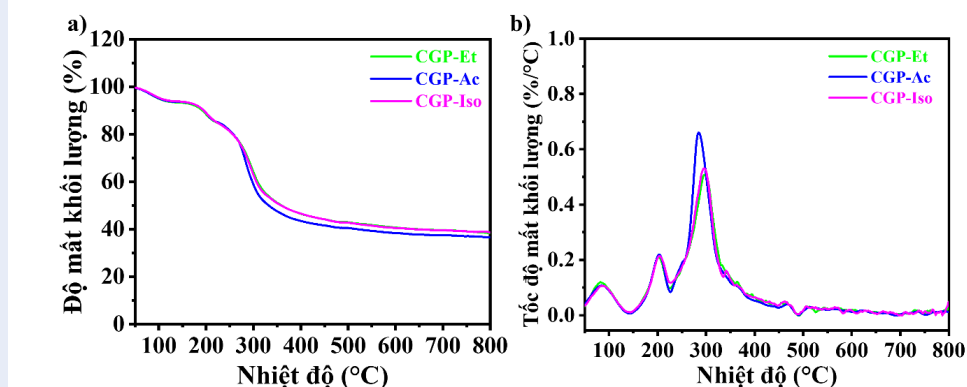
Hình 6: Độ biến dạng của các mẫu aerogel CGP theo lực nén

chính của vật liệu là từ 200°C đến 400°C do giai đoạn này các vật liệu aerogel mất khối lượng nhiều nhất, cụ thể là ở mẫu CGP-Ac mất khối lượng 40%, CGP-Et và CGP-Iso thì không có sự khác biệt với nhau về độ mất khối lượng là 34%. Trên 500°C thì vật liệu giảm khối lượng chậm khoảng từ 3 – 4%.

Kiểm tra khả năng hấp phụ MB của các aerogel CGP

Khả năng hấp phụ MB được khảo sát ở nồng độ 20 ppm trong nước. Các aerogel CGP với khối lượng nhất định, được ngâm vào trong các cốc thủy tinh chứa một lượng dung dịch MB với nồng độ và thể tích bằng nhau. Tiến hành đo khả năng hấp phụ MB của các aerogel CGP trong các mốc thời gian khác nhau và tính toán hiệu suất hấp phụ MB của các aerogel thông qua đường chuẩn MB. Theo thời gian lượng MB trong dung dịch giảm dần trong cả ba thí nghiệm hấp phụ bởi aerogel CGP được thể hiện qua độ hấp phụ giảm dần tại các mũi đặc trưng cho MB khi đo trên quang phổ UV-VIS như thể hiện trong Hình 8. Đỉnh hấp phụ chính ở 0 phút cho cả ba đồ thị và có đỉnh đặc trưng cho MB ở 665 nm. Mẫu aerogel CGP-Ac có độ giảm độ hấp phụ chậm hơn so với hai mẫu còn lại, đỉnh 665 nm giảm dần từ phút thứ 5 đến phút 50, sau đó độ hấp phụ gần như bằng 0. Độ hấp phụ MB gần như có độ giảm như nhau với hai mẫu còn lại, đều có độ hấp phụ MB nhanh từ sau 5 phút đến 15 phút, sau đó gần như độ hấp phụ gần như bằng 0.

Theo thời gian hấp phụ tăng dần thì màu xanh đặc trưng của MB có dấu hiệu nhạt dần (Hình 9a-c), kết quả này cũng tương đồng với kết quả ghi nhận từ Hình 9g với khả năng hấp phụ MB tăng theo thời gian



Hình 7 : Giản đồ TGA (a), DTG (b) của các aerogel CGP

hấp phụ của các aerogel CGP. Độ bền trong nước của các aerogel CGP sau khi hấp phụ bão hòa ở 90 phút được ghi nhận lại trong Hình 9d-f. Hình ảnh dung dịch MB sau các mốc thời gian hấp phụ thực tế cho thấy rằng màu của dung dịch này sau khi tiếp xúc với CGP-Et và CGP-Iso nhạt dần từ phút 10, trong khi tiếp xúc với CGP-Ac màu nhạt dần từ phút 40. Từ Hình 9g có thể thấy hiệu suất hấp phụ tại 90 phút của CGP-Ac là 99%, cao hơn CGP-Et và CGP-Iso là 99,5%. Tuy nhiên, tốc độ hấp phụ của CGP-Ac chậm hơn so với hai mẫu còn lại trong khoảng từ phút thứ 5 đến phút 60.

Động học hấp phụ MB của các aerogel

Động học hấp phụ MB của các aerogel CGP được khảo sát dựa trên hai mô hình động học giả bậc nhất (Hình 10a) và động học giả bậc hai trong (Hình 10b). Các thông số động học được trình bày trong Bảng 2. Đối với CGP-Ac, quá trình hấp phụ MB tuân theo mô hình động học giả bậc nhất với R^2 cao hơn (0,9537) so với mô hình động học giả bậc hai R^2 (0,7552), tuy nhiên giá trị Q_s đồ thị không gần với Q_s thực nghiệm. Điều này cho thấy rằng CGP-Ac hấp phụ chủ yếu là hấp phụ vật lý và có hiệu suất hấp phụ thấp nhất. Đối với CGP-Et, mô hình động học giả bậc 2 có R^2 cao hơn (0,9995) so với mô hình động học giả bậc nhất R^2 (0,9686), Q_s đồ thị bậc 2 gần sát với giá trị Q_s thực nghiệm. Tương tự, CGP-Iso cũng tuân theo mô hình động học giả bậc 2 với R^2 cao hơn (0,9995) so với mô

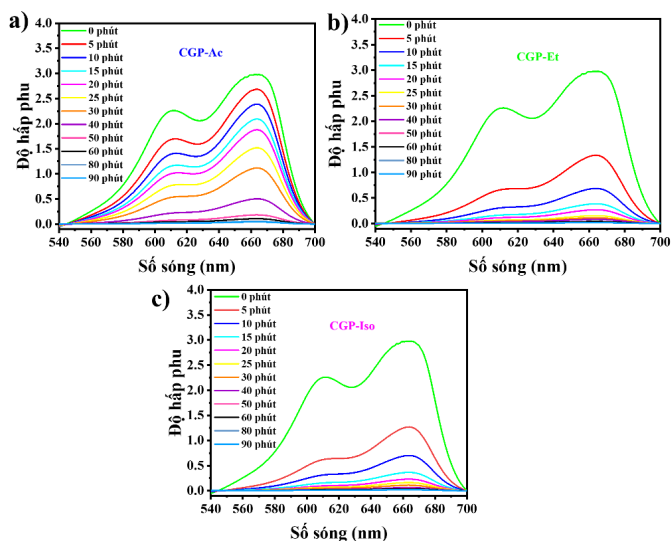
hình động học giả bậc nhất R^2 (0,9580) và Q_s đồ thị bậc 2 cũng gần với giá trị Q_s thực nghiệm. Điều này chứng tỏ rằng CGP-Et và CGP-Iso có hiệu suất hấp phụ MB gần như ngang nhau theo cơ chế hấp phụ vật lý và hấp phụ hóa học và đều cho hiệu suất hấp phụ cao hơn CGP-Ac.

Khả năng tái hấp phụ MB của các aerogel

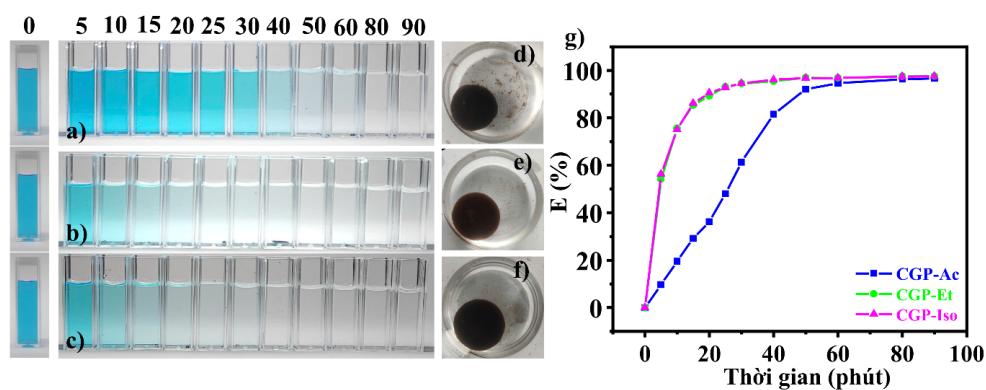
Các aerogel đã hấp phụ MB được giải hấp bằng ethanol và để khô cho đến khi khối lượng không đổi và được cho tái hấp phụ MB. Sau 5 lần tái hấp thì khả năng hấp phụ MB (Hình 11) có sự giảm nhưng không đáng kể, cả ba mẫu aerogel đều đạt hơn 99%, chứng tỏ rằng mẫu có khả năng tái sử dụng và hấp phụ lượng MB tốt. Trong đó, hiệu suất loại bỏ MB của CGP-Et cao hơn các CGP-Ac và CGP-Iso trong cả năm chu kì. Sau năm chu kì hấp và tái hấp khối lượng aerogel CGP-Iso, CGP-Et và CGP-Ac bị giảm (lần lượt là 3,4%, 4,9% và 5,4%) do bị rã một phần trong nước.

KẾT LUẬN

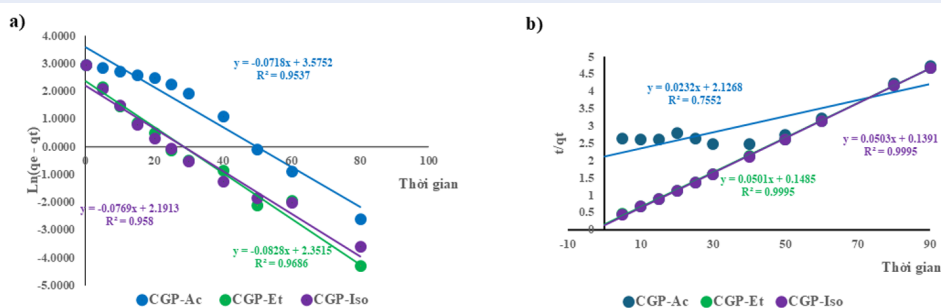
Trong nghiên cứu này, sự ảnh hưởng của quá trình trao đổi dung môi với các loại dung môi như acetone, ethanol và isopropyl alcohol lên quá trình chế tạo aerogel nanocellulose kết hợp graphene oxide và polyvinylalcohol bằng kĩ thuật sấy ở điều kiện phòng đã được khảo sát. Các kết quả phân tích về cấu trúc và đặc điểm về tính chất bước đầu cho thấy việc trao đổi với các dung môi khác nhau không làm ảnh hưởng nhiều đến các đặc tính của aerogel ba thành phần tạo thành. Các aerogel CGP tạo thành đều cho độ xốp trên 98%, có tỉ trọng thấp ở mức là 0,020 g/cm³ và có



Hình 8: Đồ thị quang phổ UV-VIS hấp phụ MB của CGP-Ac (a), CGP-Et (b), CGP-Iso (c).



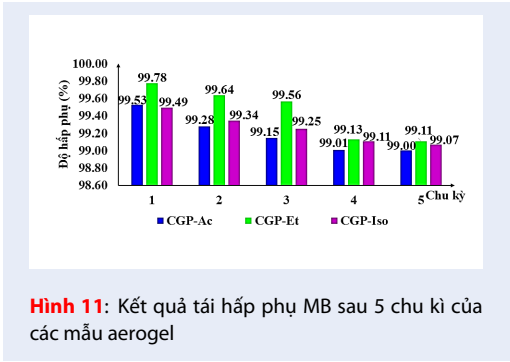
Hình 9: Sự thay đổi màu sắc của dung dịch MB theo thời gian hấp phụ của CGP-Ac (a), CGP-Et (b), CGP-Iso (c); Aerogel sau khi hấp phụ 90 phút CGP-Ac (d), CGP-Et (e), CGP-Iso (f); Hiệu quả loại bỏ MB của các aerogel CGP theo thời gian.



Hình 10: Phương trình động học hấp phụ bậc 1 (a) và bậc 2 (b) của các aerogel.

Bảng 2: Các thông số động học ước tính và hằng số của các mô hình hấp phụ đối với MB trên các aerogel CGP.

Mẫu	Động học giả bậc nhất				Động học giả bậc hai			
	Q _s thực nghiệm (g/g)	Q _s đồ thị (g/g)	k ₁ (h ⁻¹)	R ²	Q _s thực nghiệm (g/g)	Q _s đồ thị (g/g)	k ₂ (h ⁻¹)	R ²
CGP-Ac	19,0049	35,7018	0,0718	0,9537	19,0049	43,1034	0,0003	0,7552
CGP-Et	19,1816	10,5013	0,0828	0,9686	19,1816	19,9600	0,0169	0,9995
CGP-Iso	19,1730	8,9468	0,0769	0,9580	19,1730	19,8807	0,1819	0,9995



Hình 11: Kết quả tái hấp phụ MB sau 5 chu kỳ của các mẫu aerogel

khả năng loại bỏ trên 99% MB trong nước, vẫn cho khả năng tái hấp phụ cao trên 99% sau 5 lần tái hấp phụ, trong đó aerogel trao đổi với ethanol cho hiệu suất hấp và tái hấp cao hơn so với hai aerogel còn lại và các aerogel CGP đều đạt độ ổn định trong nước cao (hơn 94%) sau khi hấp phụ bão hòa MB. Hai aerogel CGP-Et và CGP-Iso cho thấy quá trình hấp phụ MB có sự tham gia của cả hấp phụ vật lý và hóa học trong khi aerogel CGP-Ac thì chủ yếu là do hấp phụ vật lý. Nghiên cứu này đã chỉ ra khả năng ứng dụng của aerogel CGP trong lĩnh vực xử lý nước thải ô nhiễm do thuốc nhuộm MB bằng phương pháp chế tạo đơn giản.

XUNG ĐỘT LỢI ÍCH

Nhóm tác giả xin cam đoan không có bất kì xung đột lợi ích khi công bố bài báo cáo.

ĐÓNG GÓP CỦA CÁC TÁC GIẢ

Hai tác giả Lê Trần Quý và Nguyễn Thành Phát đã đóng góp như nhau cho công trình này. Lê Thành Quý và Nguyễn Thành Phát: khái niệm hóa, phương pháp luận, điều tra, xác thực và viết bản thảo gốc; Khổng Bảo Duy và Nguyễn Thụy Ngọc Thủy điều tra, phân tích; Nguyễn Tường Vy: giám sát, xác thực, viết, xem xét và biên tập.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- Anil G, Scaria J, Nidheesh PV, Water. Removal of synthetic dye from aqueous solution using MnFe₂O₄-GO catalyzed heterogeneous electro-Fenton process. 2022;14(3350). Available from: <https://doi.org/10.3390/w14203350>.
- Ledakowicz S, Paździor K. Recent achievements in dyes removal focused on advanced oxidation processes integrated

with biological methods. *Molecules*. 2021;26(870). Available from: <https://doi.org/10.3390/molecules26040870>.

- Yang ST, Chen S, Chang Y, Cao A, Liu Y, Wang H. Removal of methylene blue from aqueous solution by graphene oxide. *J Colloid Interface Sci*. 2011;359(1):24–29. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2011.02.064>.
- Nguyen VT, Ha LQ, Nguyen TDL, Ly PH, Nguyen DM, Hoang TDQ. Nanocellulose and graphene oxide aerogels for adsorption and removal of methylene blue from an aqueous environment. *ACS Omega*. 2022;7(1):1003–1013. Available from: <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c05586>.
- Błaszczyszński T, Ślósarczyk A, Morawski M. Synthesis of silica aerogel by supercritical drying method. *Procedia Eng*. 2013;57:200–206. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2013.04.028>.
- Nguyen VT, Pham NAT, Duong THT, Nguyen TV, Pham LH, Ly PH, et al. High-performance hydrophobic aerogel based on nanocellulose, graphene oxide, polyvinyl alcohol, and hexadecyltrimethoxysilane: Structure, properties, and applicability. *J Environ Chem Eng*. 2024;12(4). Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2024.113215>.
- Zhang X, Liu P, Duan Y, Jiang M, Zhang J. Graphene/cellulose nanocrystals hybrid aerogel with tunable mechanical strength and hydrophilicity fabricated by ambient pressure drying technique. *RSC Adv*. 2017;7:16467–16467. Available from: <https://doi.org/10.1039/c6ra28178h>.
- Dadashev RK, Dzhambatov RS, Elimkhanov DZ. Surface Properties and Molar Volumes of Acetone-Ethanol Solutions. *Russ J Phys Chem*. 2023;97:647–650. Available from: <https://doi.org/10.1134/S003602442304009X>.
- Gu H, Gao C, Zhou X. Nanocellulose nanocomposite aerogel towards efficient oil and organic solvent adsorption. *Adv Compos Hybrid Mater*. 2021;4:459–468. Available from: <https://doi.org/10.1007/s42114-021-00289-y>.
- Hwang SW, Kim TY, Hyun SH. Optimization of instantaneous solvent exchange/surface modification process for ambient synthesis of monolithic silica aerogels. *J Colloid Interface Sci*. 2008;322(1):224–230. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2008.02.060>.
- Yamasaki S, Sakuma W, Yasui H, Daicho K, Saito T, Fujisawa S, et al. Nanocellulose Xerogels With High Porosities and Large Specific Surface Areas. *Front Chem*. 2019;7:316–316. Available from: <https://doi.org/10.3389/fchem.2019.00316>.
- Lima AR, Cristofoli NL, Costa AMRD, Saraiva JA, Vieira MC. Comparative study of the production of cellulose nanofibers from agro-industrial waste streams of *Salicornia ramosissima* by acid and enzymatic treatment. *Food Bioprod Process*. 2023;137:214–225. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.fbp.2022.11.012>.
- Revellame ED, Fortela DL, Sharp W, Hernandez R, Zappi ME. Adsorption kinetic modeling using pseudo-first order and pseudo-second order rate laws: a review. *Clean Eng Technol*. 2020;1:100032–100032. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.clet.2020.100032>.
- Nguyen LK. Application of BET, BJH, and DFT methods for determining specific surface area and pore size distribution of cementitious materials. *J Sci Transp Technol*. 2024;4(2):40–50. Available from: <https://doi.org/10.58845/jstt.utt.2024.vn.4.2.40-50>.

Fabrication of nanocellulose-graphene oxide-polyvinyl alcohol aerogel under ambient conditions for methylene blue removal

Le Tran Qui, Nguyen Thanh Phat¹, Khong Bao Duy¹, Nguyen Thuy Ngoc Thuy², Nguyen Tuong Vy^{1,*}



Use your smartphone to scan this QR code and download this article

¹Faculty of Materials Science and Technology, University of Science, Vietnam National University, Ho Chi Minh City, Vietnam

²Faculty of Applied Science, Ho Chi Minh City University of Technical Education Ho Chi Minh City, Vietnam

Correspondence

Nguyen Tuong Vy, Faculty of Materials Science and Technology, University of Science, Vietnam National University, Ho Chi Minh City, Vietnam

Email: ngtv@hcmus.edu.vn

History

- Received: 26-01-2025
- Revised: 17-4-2025
- Accepted: 27-4-2025
- Published Online: 30-9-2025

DOI :

<https://doi.org/10.32508/stdjns.v9i3.1433>



Copyright

© VNUHCM Press. This is an open-access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution 4.0 International license.



ABSTRACT

This study investigates the synthesis of aerogels based on cellulose nanofibers (CNF) reinforced with graphene oxide (GO) and polyvinyl alcohol (PVA) via a simple solvent exchange and ambient drying method. Cellulose nanofibers were extracted from a stem of the nipa palm tree through mechanical and chemical treatments, exhibiting a crystallinity index of approximately 69% and a crystallite size of about 2.01 nm. Three types of aerogels were prepared through solvent exchange processes using acetone, ethanol, and isopropyl alcohol under ambient conditions, resulting in densities of $0.025 \pm 0.002 \text{ g/cm}^3$, $0.023 \pm 0.001 \text{ g/cm}^3$, and $0.024 \pm 0.003 \text{ g/cm}^3$, respectively, and high porosities of $98.350 \pm 0.129\%$, $98.538 \pm 0.057\%$, and $98.436 \pm 0.193\%$. The porous structure and interactions between components within the aerogels were characterized using optical microscopy (OM), X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), and Brunauer-Emmett-Teller (BET) surface area analysis. Additionally, the properties and methylene blue (MB) dye removal performance of the aerogels were investigated. Thermal properties were evaluated using thermogravimetric analysis (TGA), mechanical properties were determined by compression tests, and the MB adsorption capacities of aerogels exchanged with acetone, ethanol, and isopropyl alcohol were found to be 99.52%, 99.77%, and 99.49%, respectively, as determined by UV-Vis spectroscopy. The reusability of the aerogels after five adsorption-desorption cycles was 99.00%, 99.11%, and 99.07%, respectively. The pseudo-second-order kinetic model was suitable for describing the adsorption process of MB onto CGP-Et and CGP-Iso aerogels, while the pseudo-first-order kinetic model was more appropriate for the CGP-Ac aerogel. This study demonstrates the potential of a simple and efficient fabrication process for producing a green adsorbent for the removal of methylene blue dye from contaminated water.

Key words: aerogel, ambient drying, graphene oxide, nanocellulose, polyvinyl alcohol, solvent exchange.

Cite this article : Qui L T, Phat N T, Duy K B, Thuy N T N, Vy N T. **Fabrication of nanocellulose-graphene oxide-polyvinyl alcohol aerogel under ambient conditions for methylene blue removal** . *Sci. Tech. Dev. J. - Nat. Sci.* 2025; 9(3):3425-3434.