



(12) **BẢN MÔ TẢ GIẢI PHÁP HỮU ÍCH THUỘC BẰNG ĐỘC QUYỀN
GIẢI PHÁP HỮU ÍCH**

(19) **Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN)
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ**

(11)



2-0003676

(51) **B01J 20/02**
2023.01

(13) **Y**

(21) 2-2023-00814

(22) 27/05/2020

(67) 1-2020-02976

(45) 25/09/2024 438

(43) 27/12/2021 405

(73) 1. Trường đại học Bách Khoa - Đại học quốc gia thành phố Hồ Chí Minh (VN)

268 Lý Thường Kiệt, Phường 14, Quận 10 Thành Phố Hồ Chí Minh

2. Đại học Quốc gia Thành phố Hồ Chí Minh (VN)

Phường Linh Trung, Thành phố Thủ Đức, Thành phố Hồ Chí Minh

(72) Nguyễn Hữu Hiếu (VN).

(54) **QUY TRÌNH TỔNG HỢP VẬT LIỆU MANGAN FERIT/GRAPHEN OXIT LÀM
CHẤT HẤP PHỤ KIM LOẠI NẶNG TRONG NƯỚC**

(57) Giải pháp hữu ích đề cập đến quy trình tổng hợp vật liệu, cụ thể là quy trình tổng hợp vật liệu mangan ferit/graphen oxit ($\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{GO}$) dùng làm chất hấp phụ kim loại nặng trong nước, quy trình này bao gồm các bước: a) tổng hợp graphene oxit; b) tổng hợp $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{GO}$ bằng phương pháp đồng kết tủa.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Giải pháp đề cập thuộc lĩnh vực nghiên cứu tổng hợp vật liệu, cụ thể là đề xuất quy trình tổng hợp vật liệu mangan ferit/graphen oxit dùng để xử lý nước nhiễm kim loại nặng.

Tình trạng kỹ thuật của Giải pháp hữu ích

Sự phát triển không ngừng của kinh tế - xã hội kèm theo đó là quá trình đô thị hóa nhanh chóng, nhiều ngành công nghiệp đã mở rộng quy mô và phạm vi sản xuất. Tuy nhiên, các tác nhân ô nhiễm (thuốc nhuộm, các ion kim loại nặng, v.v..) thải ra ngoài môi trường với hàm lượng ngày càng tăng gây ra tác động bất lợi đến môi trường và cơ thể con người. Các kim loại nặng như đồng, cadimi, chì, niken, crom, asen, v.v., khó phân hủy, tồn tại thời gian dài gây ảnh hưởng xấu đến môi trường sống và sinh vật. Các hợp chất này khi hấp thu và tích lũy trong cơ thể gây viêm da, tổn thương gan, thận; suy giảm hệ hô hấp và tim mạch, rối loạn hệ thần kinh, v.v.. Vấn đề xử lý các kim loại nặng đang được quan tâm và phát triển, nhất là ở các nước đang phát triển, trong đó có Việt Nam.

Hấp phụ là phương pháp xử lý đang được quan tâm phát triển với ưu điểm vận hành đơn giản, chi phí đầu tư thấp, và hiệu quả xử lý cao. Tuy nhiên, các vật liệu truyền thống có nhược điểm như: cơ chế hấp phụ chủ yếu là hấp phụ vật lý, dung lượng hấp phụ thấp, khả năng thu hồi và tái sử dụng thấp. Vì vậy, nghiên cứu phát triển các vật liệu hấp phụ mới với hiệu quả cao và dễ thu hồi đang thu hút nhiều sự quan tâm và đầu tư nghiên cứu.

Vật liệu mangan ferit/graphen oxit ($\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{GO}$) với diện tích bề mặt riêng lớn, dung lượng hấp phụ cao, và độ từ tính cao, là vật liệu tiềm năng trong xử lý các kim loại nặng. Các công trình nghiên cứu về $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{GO}$ được trình bày như ở bảng 1.

Bảng 1: Các công trình nghiên cứu về $MnFe_2O_4/GO$

Công trình nghiên cứu	Điều kiện phản ứng	Đặc tính sản phẩm
Tổng hợp $MnFe_2O_4/GO$ để xử lý chì và asen trong nước	- Phương pháp đồng kết tủa - Sử dụng GO, hỗn hợp muối $FeCl_3.6H_2O$ và $MnSO_4.H_2O$ - Phản ứng ở $pH = 10,5$; nhiệt độ $80^\circ C$, thời gian 15 phút	- Các hạt $MnFe_2O_4$ phân bố trên GO với kích thước 10 nm - Độ từ tính 10,0 emu/g
Ứng dụng vật liệu GO- $MnFe_2O_4$ làm vật liệu hấp phụ asen trong nước	- Phương pháp đồng kết tủa - Sử dụng huyền phù GO, $FeCl_3.6H_2O$ và $MnCl_2.H_2O$ - Phản ứng ở nhiệt độ $80^\circ C$, thời gian 1 giờ	- Các hạt nano liên kết với bề mặt GO với kích thước 10-15 nm - Diện tích bề mặt riêng 196,0 m^2/g - Độ từ tính 8,7 emu/g
Tổng hợp GO/ $MnFe_2O_4$ ứng dụng trong ảnh cộng hưởng từ, liệu pháp quang nhiệt, dẫn truyền thuốc	- Phương pháp đồng kết tủa - GO được phân tán trong trietylen glycol, muối mangan (II) axetylaxetonat và sắt (III) axetylaxetonat	- Các hạt nano $MnFe_2O_4$ hình thành trên bề mặt GO với kích thước 4-7 nm - Độ từ tính 19,0 emu/g

- Tiến hành gia nhiệt ở
210°C trong điều kiện khí
trơ trong 2 giờ

Nghiên cứu động học, đẳng nhiệt hấp phụ của MnFe₂O₄-graphen oxit đối với các nguyên tố đất hiếm (La, Ce)

- Phương pháp đồng kết
tủa

- Sử dụng huyền phù GO, FeCl₃.6H₂O, MnSO₄.4H₂O

- Tiến hành phản ứng ở pH = 10,5

- Các hạt nano kích thước 40-60 nm phân bố trên bề mặt GO

- Diện tích bề mặt riêng 97,69 m²/g

- Độ từ tính 35,5 emu/g

Tổng hợp MnFe₂O₄/rGO để hấp phụ chì

- Phương pháp thủy nhiệt

- Sử dụng GO, FeCl₃.6H₂O, MnCl₂.4H₂O, chất liên kết tetraethylenepentamin

- Phản ứng 200°C trong 10 giờ

- Các hạt nano hình thành với kích thước 160 nm trên bề mặt rGO

- Độ từ tính 44,39 emu/g

- Diện tích bề mặt riêng 69,29 m²/g

Theo đó, MnFe₂O₄/GO chủ yếu được tổng hợp theo theo phương pháp đồng kết tủa, phản ứng ở điều kiện pH = 10, nhiệt độ 80°C, khả năng thu hồi bằng từ trường thấp. Do đó, vẫn có nhu cầu nghiên cứu quy trình tổng hợp vật liệu hấp phụ MnFe₂O₄/GO phù hợp với điều kiện ở Việt Nam. MnFe₂O₄/GO được tổng hợp theo giải pháp hữu ích có các hạt nano phân bố đồng đều với kích thước nhỏ (15-20 nm), khả năng từ tính cao, diện tích bề mặt và khả năng hấp phụ lớn.

Bản chất kỹ thuật của Giải pháp hữu ích

Mục đích của Giải pháp hữu ích là để giải quyết các vấn đề nêu trên. Để đạt được mục đích này, sáng chế đề xuất quy trình tổng hợp vật liệu hấp phụ mangan ferit/graphen oxit ($\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{GO}$) với hàm lượng MnFe_2O_4 là 50 % khối lượng để xử lý kim loại nặng trong nước. Theo đó, quy trình tổng hợp $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{GO}$ bao gồm các công đoạn:

a) tổng hợp graphene oxit (GO) bằng cách oxy hóa và tách lớp graphite:

thêm 3g graphite (kích thước hạt 20 μm) và 18g chất khử KMnO_4 vào 400ml hỗn hợp axit gồm H_2SO_4 98 % và H_3PO_4 36 % theo tỷ lệ 9/1 về thể tích;

khuấy và gia nhiệt hỗn hợp trên ở 50°C trong 12 giờ, sau đó thêm 500 ml nước và 15 ml H_2O_2 vào hỗn hợp lỏng này;

ly tâm và rửa nhiều lần hỗn hợp nêu trên với dung dịch HCl 0,01M, nước cất, và etanol 95 % tới khi đạt pH=6, sau đó sấy khô để thu được graphite oxit; và

phân tán graphite oxit trong nước bằng siêu âm ở điều kiện: nồng độ 2g graphite oxit/l, tần số 40 kHz, công suất 720W, trong 12 giờ, sau đó sấy ở 50°C trong 12 giờ để thu được 4,0 – 5,0 g sản phẩm graphene oxit (GO) dạng rắn;

b) tổng hợp $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{GO}$ theo phương pháp đồng kết tủa:

chuẩn bị huyền phù GO bằng cách phân tán 0,4g GO vào 200 ml nước;

thêm hỗn hợp bao gồm 2,93g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ và 1,07g $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ vào hỗn hợp huyền phù GO nêu trên, khuấy đồng thời gia nhiệt hỗn hợp nêu trên đến nhiệt độ 80°C;

điều chỉnh dung dịch đến pH=10 bằng dung dịch NaOH với nồng độ 10 M, duy trì phản ứng ở nhiệt độ 80°C trong 2 giờ; và

kết tủa đen được phân tách bằng từ trường (nam châm $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$), rồi rửa nhiều lần với nước cất và etanol tới khi đạt pH=6, sau đó sấy để thu được sản phẩm $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{GO}$.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Hình 1 là hình vẽ thể hiện phổ FTIR của sản phẩm GO và $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{GO}$ tạo thành theo một ví dụ cụ thể của quy trình tổng hợp vật liệu theo sáng chế;

Hình 2 là hình vẽ thể hiện giản đồ XRD của MnFe_2O_4 và $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{GO}$ tạo thành theo một ví dụ cụ thể của quy trình tổng hợp vật liệu theo sáng chế;

Hình 3 là hình vẽ thể hiện ảnh TEM của MnFe_2O_4 và $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{GO}$ tạo thành theo một ví dụ cụ thể của quy trình tổng hợp vật liệu theo sáng chế;

Hình 4 là hình vẽ thể hiện khả năng từ tính của $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{GO}$ tạo thành theo một ví dụ cụ thể của quy trình tổng hợp vật liệu theo sáng chế; trong đó hình 4(a) là đường cong từ tính của $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{GO}$, hình 4(b) là khả năng phân tách từ trường của $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{GO}$; và

Hình 5 là hình thể hiện khả năng hấp phụ của $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{GO}$ đối với các kim loại nặng theo một ví dụ cụ thể của quy trình tổng hợp vật liệu theo sáng chế.

Mô tả chi tiết Giải pháp hữu ích

Dưới đây, Giải pháp hữu ích sẽ được mô tả chi tiết thông qua các phương án thực hiện ưu tiên, cần hiểu rằng các phương án này chỉ được mô tả với mục đích làm ví dụ minh họa cho việc hiểu rõ hơn về bản chất kỹ thuật và các ưu điểm của sáng chế mà không làm giới hạn phạm vi của sáng chế theo các phương án được mô tả này.

Quy trình tổng hợp mangan ferit/graphen oxit ($\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{GO}$) dùng làm chất hấp phụ kim loại nặng trong nước bao gồm các bước:

a) tổng hợp graphene oxit (GO) bằng cách oxy hóa và tách lớp graphite:

thêm 3g graphite (kích thước hạt 20 μm) và 18g chất khử KMnO_4 vào 400ml hỗn hợp axit gồm H_2SO_4 98 % và H_3PO_4 36 % theo tỷ lệ 9/1 về thể tích;

khuấy và gia nhiệt hỗn hợp trên ở 50°C trong 12 giờ, sau đó thêm 500 ml nước và 15 ml H_2O_2 vào hỗn hợp lỏng này;

ly tâm và rửa nhiều lần hỗn hợp nêu trên với dung dịch HCl 0,01M, nước cất, và etanol 95 % tới khi đạt pH=6, sau đó sấy khô để thu được graphite oxit; và

phân tán graphite oxit trong nước bằng siêu âm ở điều kiện: nồng độ 2g graphite oxit/l, tần số 40 kHz, công suất 720W, trong 12 giờ, sau đó sấy ở 50°C trong 12 giờ để thu được 4,0 – 5,0 g sản phẩm graphene oxit (GO) dạng rắn;

b) tổng hợp $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{GO}$ theo phương pháp đồng kết tủa:

chuẩn bị huyền phù GO bằng cách phân tán 0,4g GO vào 200 ml nước;

thêm hỗn hợp bao gồm 2,93g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ và 1,07g $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ vào hỗn hợp huyền phù GO nêu trên, khuấy đồng thời gia nhiệt hỗn hợp nêu trên đến nhiệt độ 80°C ;

điều chỉnh dung dịch đến $\text{pH}=10$ bằng dung dịch NaOH với nồng độ 10 M, duy trì phản ứng ở nhiệt độ 80°C trong 2 giờ; và

kết tủa đen được phân tách bằng từ trường (nam châm $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$), rồi rửa nhiều lần với nước cất và etanol tới khi đạt $\text{pH}=6$, sau đó sấy để thu được sản phẩm $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{GO}$.

Ví dụ thực hiện Giải pháp hữu ích

Giải pháp hữu ích được mô tả cụ thể hơn bằng ví dụ minh họa được thể hiện dưới đây. Sản phẩm $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{GO}$ được tổng hợp theo quy trình của giải pháp như được nêu trong phần mô tả chi tiết giải pháp hữu ích. Các kết quả phân tích cấu trúc – hình thái – đặc tính của sản phẩm $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{GO}$ này được trình bày dưới đây:

Phổ FTIR của GO và $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{GO}$ được trình bày ở hình 1. Phổ FTIR của $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{GO}$ có các dao động tại các vị trí 3449; 1722,41; 1628,32; 1383,46 và $750,19\text{ cm}^{-1}$ tương ứng với các nhóm chức $-\text{OH}$, $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}-\text{O}$ (epoxy) và $\text{C}-\text{O}$ (alkoxy). Bên cạnh đó, $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{GO}$ có thêm dao động tại các vị trí 633,27 và $481,23\text{ cm}^{-1}$ tương ứng với các liên kết $\text{Fe}-\text{O}$ và $\text{Mn}-\text{O}$ tại các vị trí tứ diện và bát diện.

Giản đồ XRD của $\text{Mn}_2\text{Fe}_2\text{O}_4$ và $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{GO}$ được trình bày ở hình 2. Các đỉnh nhiễu xạ ở giản đồ XRD của $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{GO}$ có vị trí tương đồng với các đỉnh nhiễu xạ của vật liệu MnFe_2O_4 , tại các giá trị góc 2θ là: $27,07^\circ$; $32,83^\circ$; $45,38^\circ$; $56,47^\circ$, và $66,56^\circ$ tương ứng với các mặt tinh thể (220), (311), (400), (511), và (440). Điều này cho thấy sự hình thành các hạt MnFe_2O_4 trên bề mặt vật liệu. Bên cạnh đó, đỉnh nhiễu xạ đặc trưng của GO không xuất hiện trên vật liệu được giải

thích do các hạt MnFe_2O_4 liên kết với nhóm chức trên bề mặt của lớp GO giúp gia tăng khoảng cách giữa các lớp GO. Ngoài ra, cường độ các đỉnh của $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{GO}$ giảm so với MnFe_2O_4 , nguyên nhân là do các hạt MnFe_2O_4 phân bố đều trên bề mặt GO, giảm sự kết tụ MnFe_2O_4 với nhau.

Ảnh TEM của MnFe_2O_4 và $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{GO}$ được thể hiện ở hình 3. Các hạt nano MnFe_2O_4 phân bố trên bề mặt GO với kích thước 15-20 nm. Điều này cho thấy sự tương tác hiệu quả giữa các hạt nano và GO giúp hạn chế kết tụ của các hạt nano MnFe_2O_4 . Khi thêm MnFe_2O_4 vào cấu trúc GO, khoảng cách giữa các lớp GO tăng lên, điều này ngăn cản sự bám dính của các tấm GO. Điều này nâng cao số lượng các trung tâm hấp phụ và gia tăng diện tích bề mặt riêng của vật liệu.

$\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{GO}$ giá trị lực kháng từ nhỏ $H_c = 50,3$ Oe cho thấy vật liệu dễ dàng từ hóa. Đồng thời, độ từ bão hòa của vật liệu là $M_s = 28,5$ emu/g, cho thấy khả năng dễ thu hồi bằng từ trường ngoài như thể hiện ở hình 4(b).

$\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{GO}$ tổng hợp có khả năng xử lý các kim loại nặng trong nước với hiệu quả cao đạt được hơn 80 %. Dung lượng hấp phụ cực đại của $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{GO}$ đối với các kim loại nặng (Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} , Cr (VI), As (V)) được trình bày ở hình 5.

Những lợi ích và hiệu quả đạt được của Giải pháp hữu ích

Như trình bày trên đây, quy trình tổng hợp $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{GO}$ theo sáng chế có thể ứng dụng làm chất hấp phụ, trong đó quy trình này có thể được thực hiện một cách đơn giản, các hạt nano với kích thước 15-20 nm đã hình thành và phân bố trên bề mặt GO.

Bên cạnh đó, $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{GO}$ tổng hợp theo sáng chế tạo ra có khả năng xử lý hiệu quả hiệu đối với các kim loại nặng trong nước (Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} , Cr (VI), As (V)).

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Quy trình tổng hợp mangan ferit/graphen oxit ($\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{GO}$) dùng làm chất hấp phụ kim loại nặng trong nước bao gồm các bước:

a) tổng hợp graphene oxit (GO) bằng cách oxy hóa và tách lớp graphite:

thêm 3g graphite và 18g chất khử KMnO_4 vào 400ml hỗn hợp axit gồm H_2SO_4 98 % và H_3PO_4 36 % theo tỷ lệ 9/1 về thể tích;

khuấy và gia nhiệt hỗn hợp trên ở 50°C trong 12 giờ, sau đó thêm 500 ml nước và 15 ml H_2O_2 vào hỗn hợp lỏng này;

ly tâm và rửa nhiều lần hỗn hợp nêu trên với dung dịch HCl 0,01M, nước cất, và etanol 95 % tới khi đạt $\text{pH}=6$, sau đó sấy khô để thu được graphite oxit; và

phân tán graphite oxit trong nước bằng siêu âm ở điều kiện: nồng độ 2g graphite oxit/l, tần số 40 kHz, công suất 720W, trong 12 giờ, sau đó sấy ở 50°C trong 12 giờ để thu được 4,0 – 5,0 g sản phẩm graphene oxit (GO) dạng rắn;

b) tổng hợp $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{GO}$ theo phương pháp đồng kết tủa:

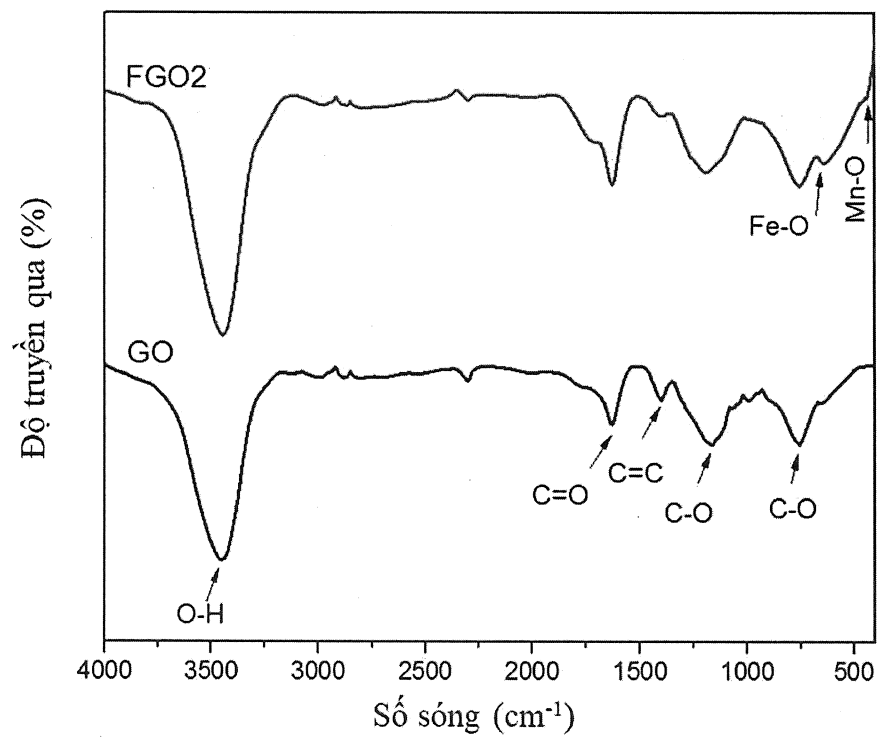
chuẩn bị huyền phù GO bằng cách phân tán 0,4g GO vào 200 ml nước;

thêm hỗn hợp bao gồm 2,93g $\text{FeCl}_3.6\text{H}_2\text{O}$ và 1,07g $\text{MnCl}_2.4\text{H}_2\text{O}$ vào hỗn hợp huyền phù GO nêu trên, khuấy đồng thời gia nhiệt hỗn hợp nêu trên đến nhiệt độ 80°C ;

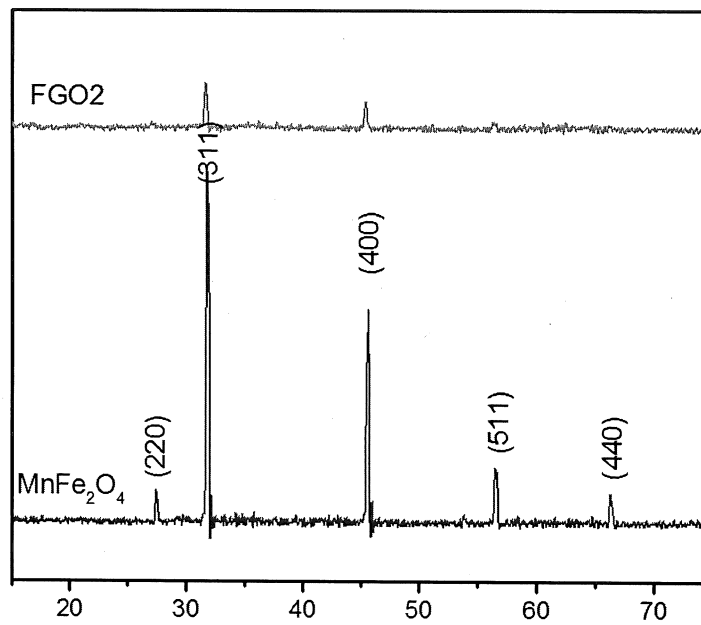
điều chỉnh dung dịch đến $\text{pH}=10$ bằng dung dịch NaOH với nồng độ 10 M, duy trì phản ứng ở nhiệt độ 80°C trong 2 giờ; và

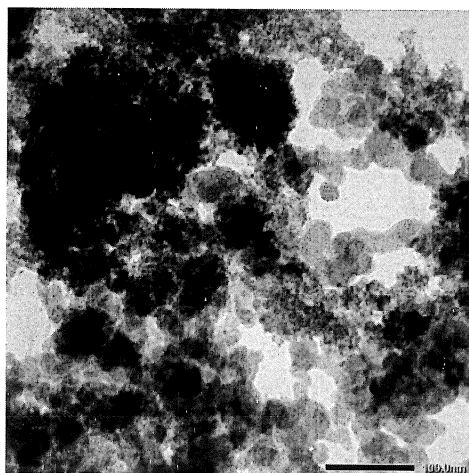
kết tủa đen được phân tách bằng từ trường (nam châm $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$), rồi rửa nhiều lần với nước cất và etanol tới khi đạt $\text{pH}=6$, sau đó sấy để thu được sản phẩm $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{GO}$.

Hình 1

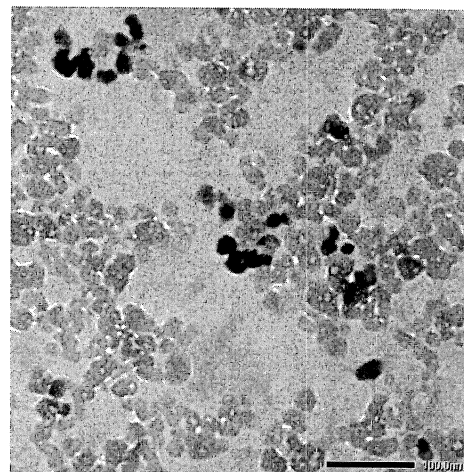


Hình 2

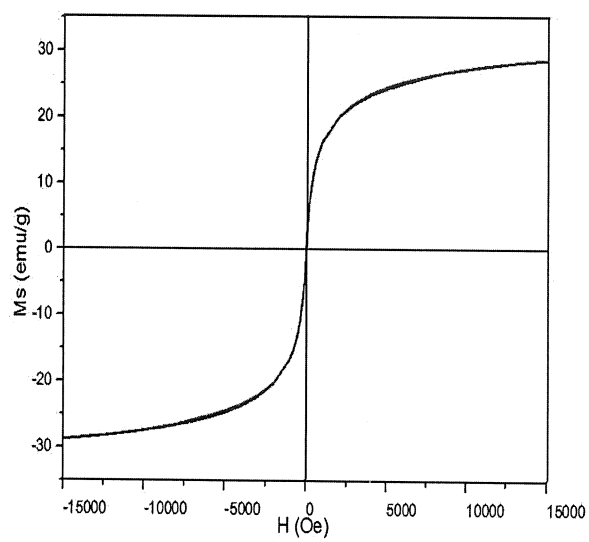


Hình 3

(a)



(b)

Hình 4

(a)



(b)

Hình 5

