



Nghiên cứu tổng hợp vật liệu khung hữu cơ-kim loại MIL-88B(Fe)-NH₂ và khả năng hấp phụ chất màu Congo đỏ trong môi trường nước

Preparation of Metal - Organic Framework MIL-88B(Fe)-NH₂ for Efficient Adsorption of Congo Red in Aqueous Environment

Hoàng Thị Linh Giang, Đặng Thị Minh Huệ*, Trần Thị Luyến, Trần Vĩnh Hoàng, Huỳnh Đăng Chính

Viện Kỹ thuật Hóa học, Đại học Bách Khoa Hà Nội

*Email: hue.dangthiminh@hust.edu.vn

ARTICLE INFO

Received: 10/3/2023

Accepted: 20/8/2023

Published: 30/12/2023

Keywords:

Metal-organic framework, MIL-88B(Fe)-NH₂, dye adsorption, congo red

ABSTRACT

MIL-88B(Fe)-NH₂ material was prepared by a simple solvothermal method. Various techniques were performed to investigate material characteristics including X-ray diffraction (XRD), scanning electron spectroscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM) and Brunauer-Emmett-Teller (BET) surface area. The result indicates that the particle shape is a bipyramidal hexagonal prism having a porous surface, and the BET surface area is 13.43 m²/g. Adsorption of congo red (CR) onto MIL-88B(Fe)-NH₂ was studied as well. The adsorption equilibrium of the material is reached rapidly after 10 minutes with excellent adsorption efficiency (98.02%). Adsorption kinetic conforms to Langmuir isothermal adsorption model with the high maximum capacity of 333.33 mg/g.

Giới thiệu chung

Hiện nay, quá trình công nghiệp hóa-hiện đại hóa phát triển nhanh chóng đã và đang tác động tích cực đến mọi mặt của đời sống xã hội. Tuy nhiên, đi kèm với nó là vấn đề về ô nhiễm môi trường; đặc biệt, môi trường nước đang phải gánh chịu ảnh hưởng ở mức báo động và bị ô nhiễm trầm trọng [1]. Các ngành công nghiệp như công nghiệp dệt nhuộm [2,3], giấy [4], mỹ phẩm [5],... đã thải ra nguồn nước lượng lớn các chất màu hữu cơ độc hại, khó phân hủy. Trong đó, dệt nhuộm là ngành công nghiệp chính tiêu thụ chất màu hữu cơ tổng hợp với khối lượng 1-3.10⁵ tấn so tổng lượng tiêu thụ hàng năm trên toàn cầu là 7.10⁵ tấn [6]. Khi ra ngoài môi trường, chúng gây ảnh hưởng xấu đến sự phát triển của các sinh vật thủy sinh và con người. Chính vì vậy, việc loại bỏ các chất màu hữu cơ

là rất cần thiết trước khi đưa nước thải ra ngoài môi trường. Hấp phụ là một trong các phương pháp hiệu quả được áp dụng để tách chất màu hữu cơ ra khỏi nguồn nước [7]. Ngày nay, với sự phát triển vượt bậc của ngành công nghệ vật liệu; việc nghiên cứu, chế tạo các vật liệu hấp phụ mới có bề mặt riêng lớn, hiệu suất hấp phụ và tiềm năng ứng dụng cao trong thực tế luôn được các nhà khoa học quan tâm. Vật liệu khung hữu cơ-kim loại (MOF) được biết đến là loại vật liệu lai có cấu trúc mạng không gian đa chiều với diện tích bề mặt có thể lên tới 7000 m²/g [8]. So với các vật liệu rắn xốp khác như zeolite hay các vật liệu rây phân tử, độ dày thành mao quản của vật liệu MOFs là khá nhỏ nên chúng có khả năng hấp phụ đặc biệt. MIL-88B(Fe)-NH₂ là vật liệu MOF được cấu tạo bởi các cation sắt (III) và anion 2-aminoterephthalat; cấu trúc được xây dựng trên cơ sở các trime bát diện Fe₃-O,

<https://doi.org/10.62239/jca.2023.063>

các đơn vị này kết nối với nhau thông qua các cầu nối hữu cơ 2-aminoterephthalat⁹. MIL-88(Fe)-NH₂ sở hữu những ưu điểm nổi bật về độ ổn định hóa học, ít độc tính và nguồn nguyên liệu dồi dào¹⁰. Do đó, vật liệu này được ứng dụng trong nhiều lĩnh vực khác nhau như hấp phụ, pin natri-ion và xúc tác dị thể¹¹⁻¹⁵. Trong nghiên cứu này, MIL-88B(Fe)-NH₂ đã được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt trong điều kiện tối ưu và khả năng hấp phụ chất màu Congo đỏ (CR) của vật liệu cũng đã được đánh giá.

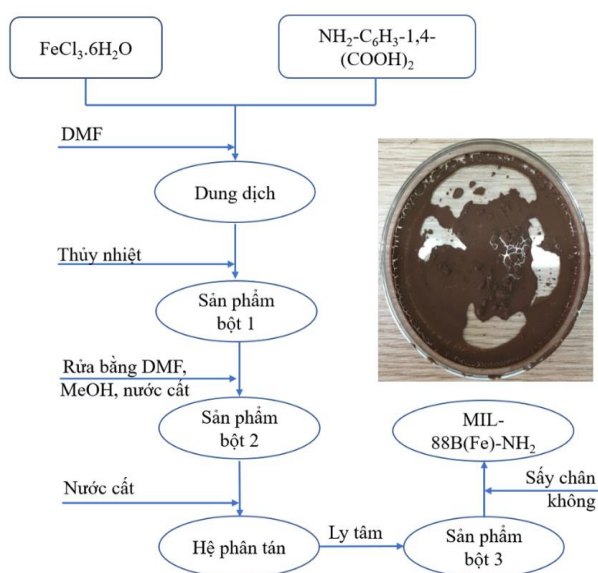
Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

Hóa chất và dụng cụ

Hóa chất được sử dụng bao gồm: sắt (III) clorua hexahydrat FeCl₃.6H₂O (Xilong, 99 %wt.), dimetyl formamit (CH₃)₂NCHO (Fisher Chemical, 99,94 %v/v), metanol CH₃OH (Xilong, 99,8 %v/v), axit 2-amino terephthalic H₂N-C₆H₃-1,4-(COOH)₂ (Sigma Aldrich, 99 %wt.).

Máy đo nhiễu xạ tia X Siemens D5005 (Cu-K α radiation, $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$), kính hiển vi điện tử quét Hitachi S4800, Kính hiển vi điện tử truyền qua độ phân giải cao TECNAI F20-G2, thiết bị đo diện tích bề mặt riêng BET Gemini VII 2390, máy đo phổ hấp thụ phân tử 8453 UV-visible.

Tổng hợp vật liệu



Hình 1: Quy trình tổng hợp MIL-88B(Fe)-NH₂

MIL-88B(Fe)-NH₂ được tổng hợp bằng phương pháp nhiệt dung môi với các bước được mô tả trên hình 1.

Để nghiên cứu ảnh hưởng của tỷ lệ mol giữa ion kim loại và phối tử đến sự hình thành cấu trúc MIL-88B(Fe)-NH₂, 1,15 mmol FeCl₃.6H₂O và 1,15x mmol H₂N-C₆H₃-1,4-(COOH)₂ (x=1,0 và 1,5) được thêm vào dung môi dimetyl formamit, khuấy trên máy khuấy từ đến khi dung dịch đồng nhất và đem dung dịch trên thủy nhiệt ở nhiệt độ 150 °C. Mẫu rắn thu được rửa, sấy khô ở 170 °C, nghiền mịn, thu được mẫu bột MIL-88B(Fe)-NH₂.

Khảo sát khả năng hấp phụ CR

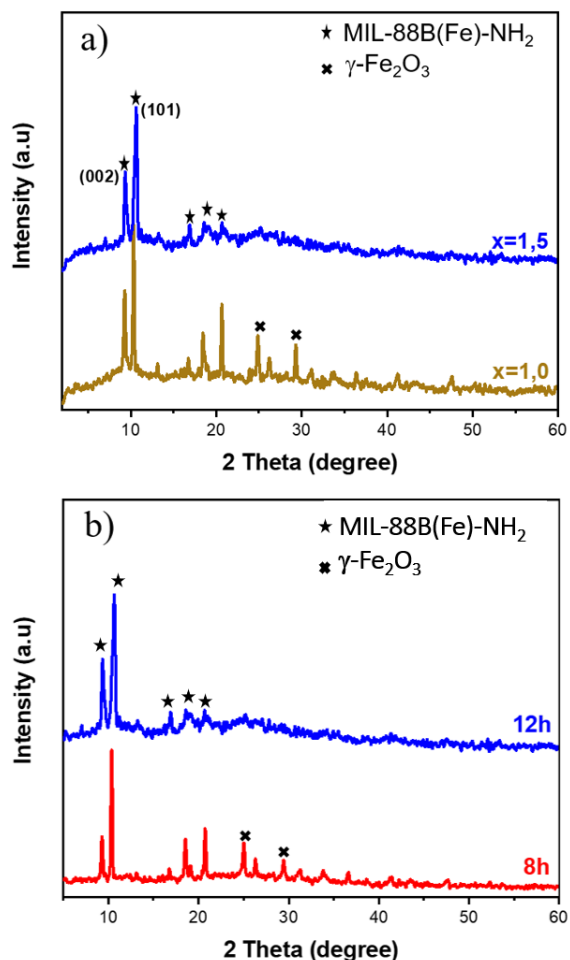
Sự phụ thuộc của hiệu suất hấp phụ theo thời gian được khảo sát với nồng độ CR ban đầu là 22,29 mg/L và nồng độ vật liệu hấp phụ là 0,10 g/L. Nồng độ của CR được xác định bằng máy đo UV-Vis tại bước sóng 495 nm. Từ đó, xác định thời gian đạt cân bằng hấp phụ giữa vật liệu và CR.

Sau khi xác định được thời gian đạt cân bằng hấp phụ, tiến hành khảo sát ảnh hưởng của khối lượng MIL-88B(Fe)-NH₂ đến khả năng hấp phụ CR. Các khối lượng vật liệu được khảo sát bao gồm 0,04; 0,06; 0,08 0,09 và 0,10 g/L. Quá trình hấp phụ được thực hiện với nồng độ chất màu và các điều kiện khác không đổi.

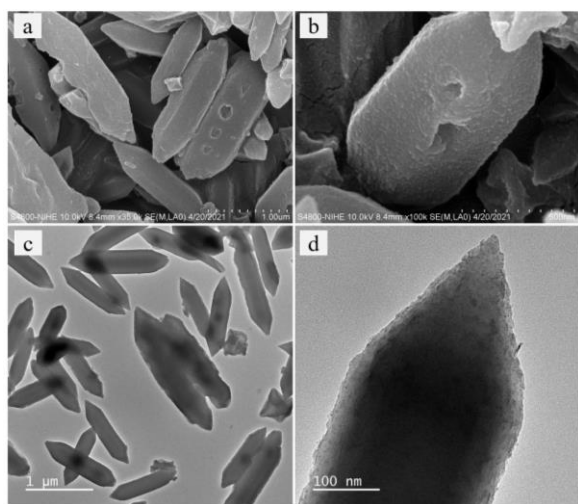
Kết quả và thảo luận

Kết quả đặc trưng vật liệu

Giản đồ XRD của MIL-88B(Fe)-NH₂ tại các điều kiện tổng hợp khác nhau được thể hiện trên Hình 2. Xét về tỷ lệ các tiền chất tham gia phản ứng (Hình 2a), kết quả cho thấy ở điều kiện thủy nhiệt là 150 °C trong 12h với tỉ lệ H₂N-C₆H₃-1,4-(COOH)₂ / Fe^{III} bằng 1,0 đã có sự xuất hiện pha tinh thể MIL-88B(Fe)-NH₂, đặc trưng bởi các pic ở vị trí 2 $\theta \approx 9,3; 10,6; 16,7; 18,5$ và 20,7° (CCDC 647646). Tuy nhiên, còn có sự xuất hiện của γ -Fe₂O₃ ở vị trí 2 $\theta \approx 25$ và 29° (JCPDS 39-1346). Khi tăng tỉ lệ lên 1,5, chỉ thấy xuất hiện các pic đặc trưng của MIL-88B(Fe)-NH₂, các đỉnh nhiễu xạ rõ ràng và sắc nét cho thấy tinh thể đã được hoàn thiện. Hình 2b là kết quả XRD của MIL-88B(Fe)-NH₂ (tỉ lệ 1,5) tại các thời gian thủy nhiệt khác nhau. Có thể thấy mẫu vật liệu thủy nhiệt trong 8h, MIL-88B(Fe)-NH₂ đã hình thành; tuy nhiên, vẫn tồn tại các tinh thể γ -Fe₂O₃. Đối với thời gian thủy nhiệt trong 12h, chỉ quan sát được các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng của MIL-88B(Fe)-NH₂ chứng tỏ vật liệu đã được tổng hợp thành công. Do đó, tỷ lệ mol H₂N-C₆H₃-1,4-(COOH)₂ / Fe^{III} bằng 1,5 và thủy nhiệt trong 12h là điều kiện phù hợp cho quá trình tổng hợp MIL-88B(Fe)-NH₂.



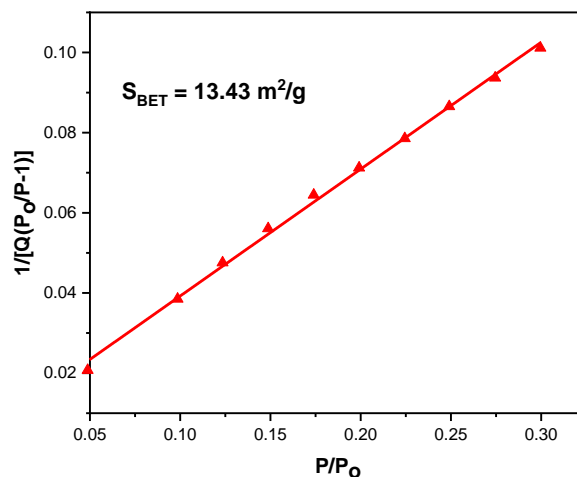
Hình 2: Giản đồ XRD của MIL-88B(Fe)-NH₂ ở các tỷ lệ mol H₂N-C₆H₃-1,4-(COOH)₂ / Fe^{III} (a) và các thời gian thủy nhiệt (b) khác nhau



Hình 3: Ảnh SEM (a, b) và ảnh TEM (c, d) của MIL-88B(Fe)-NH₂ ở các độ phóng đại khác nhau

Hình thái của hạt vật liệu MIL-88B(Fe)-NH₂ được trình bày trên Hình 3. Qua ảnh SEM và ảnh TEM, có thể thấy vật liệu tồn tại trong mạng không gian đa chiều

có hình dạng là các lưỡng chóp lăng trụ lục giác đều với cấu trúc xốp. Diện tích bề mặt riêng tính theo phương trình BET là 13,43 m²/g (Hình 4), thấp hơn đáng kể một số MOF(Fe) được báo cáo trước đó^{16, 17}. Điều này có thể do cấu trúc vi lỗ kín của Fe-MOF không nhạy cảm với nitơ về mặt kích thước¹⁸. Ngoài ra, nó còn chịu ảnh hưởng bởi các phương pháp tổng hợp khác nhau (Bảng 1).



Hình 4: Đồ thị BET của MIL-88B(Fe)-NH₂

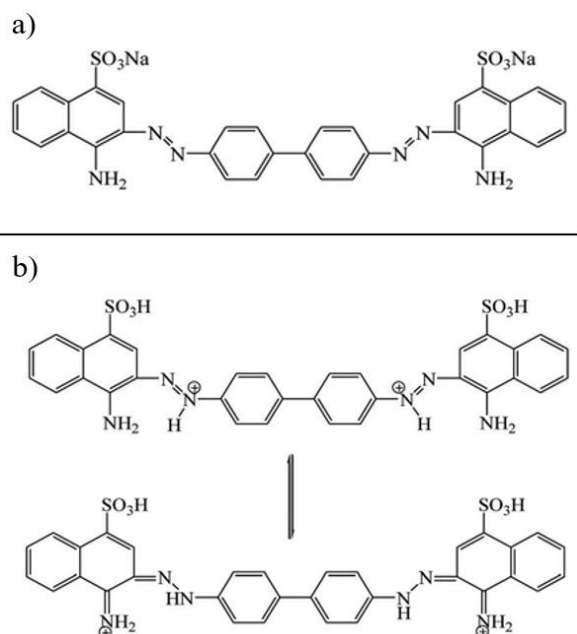
Bảng 1: Diện tích bề mặt riêng của MOF(Fe) ở các điều kiện tổng hợp khác nhau

Vật liệu	Phương pháp tổng hợp	SBET (m ² /g)	TLTK
MIL-53(Fe)	Nhiệt dung môi	6.48	19
MIL-53(Fe)	Nhiệt dung môi có hỗ trợ vi sóng	124.83	16
MIL-53(Fe)	Siêu âm	35	20
MIL-88B(Fe)-NH ₂	Vi sóng	941	17
MIL-88B(Fe)-NH ₂	Nhiệt dung môi (DMF/etanol)	8.9	18
MIL-88B(Fe)-NH ₂	Nhiệt dung môi (DMF)	13.43	Nghiên cứu này

Kết quả khảo sát khả năng hấp phụ CR

MIL-88B(Fe)-NH₂ có khả năng hấp phụ CR là nhờ sự hình thành liên kết hydro, liên kết cho-nhận cặp e, tương tác tĩnh điện và tương tác π-π giữa vật liệu hấp phụ và chất bị hấp phụ^{21, 22}. Xem xét khía cạnh liên quan đến tương tác tĩnh điện, điểm đẳng điện (pH_{pzc})

của MIL-88B(Fe)-NH₂ ở khoảng 6,7²³⁻²⁵. Mặt khác, xét cấu tạo phân tử chất màu CR, có thể thấy trong môi trường axit CR bị proton hóa, tồn tại dưới dạng cation, trong môi trường trung tính hoặc kiềm yếu, CR ở dạng không phân ly, trong môi trường kiềm, CR tồn tại ở dạng anion -SO₃⁻ (Hình 5). Kết quả đánh giá cho thấy khả năng hấp phụ CR của MIL-88B(Fe)-NH₂ thuận lợi trong môi trường trung tính hoặc kiềm yếu.



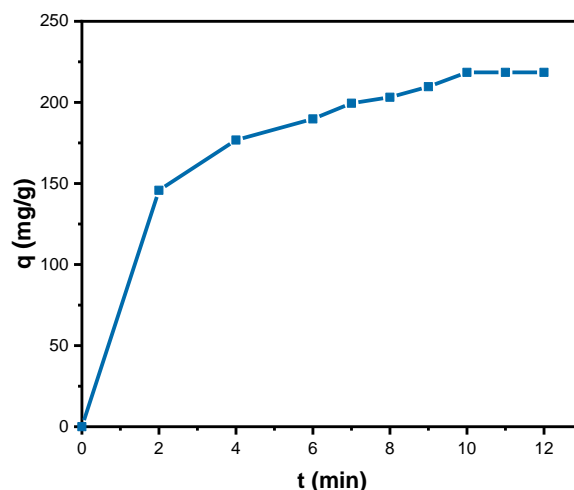
Hình 5: Dạng tồn tại của CR trong môi trường pH > 5,5 (a) và pH < 5,5 (b) [26]

Bảng 2 và Hình 6 trình bày kết quả hấp phụ chất màu CR của vật liệu MIL-88B(Fe)-NH₂ theo thời gian tại pH ≈ 9. Kết quả chỉ ra rằng quá trình hấp phụ xảy ra nhanh trong 2 phút đầu tiên. Sau 7 phút, hiệu suất hấp phụ Congo đỏ của MIL-88B(Fe)-NH₂ đạt khoảng 90 %, cân bằng hấp phụ đạt được sau thời gian 10 phút và hiệu suất đạt được là 98,02 %.

Bảng 2: Khảo sát quá trình hấp phụ CR của MIL-88B(Fe)-NH₂ theo thời gian

t (phút)	C _t (mg/L)	q _t (mg/g)	E (%)
0	22,29	0,00	0,00
2	7,74	145,5	66,60
4	4,61	176,8	79,33
6	3,31	189,8	85,13
7	2,34	199,5	89,50
8	1,97	203,2	91,14
9	1,32	209,7	94,09

10	0,44	218,5	98,02
11	0,44	218,5	98,02
12	0,44	218,5	98,02



Hình 6: Đồ thị khảo sát quá trình hấp phụ CR của MIL-88B(Fe)-NH₂ theo thời gian

Hai mô hình đẳng nhiệt hấp phụ được sử dụng để mô tả trạng thái cân bằng hấp phụ là phương trình Langmuir (1) và phương trình Freundlich (2):

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{q_m K_L} \quad (1)$$

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (2)$$

Trong đó:

q_e: dung lượng hấp phụ tại thời điểm cân bằng (mg/g),

C_e: nồng độ chất bị hấp phụ tại thời điểm cân bằng (mg/L),

q_m: dung lượng hấp phụ cực đại (mg/g),

K_L: hằng số cân bằng hấp phụ Langmuir (L/mg),

K_f: hằng số cân bằng hấp phụ Freundlich,

n: hằng số chỉ cường độ hấp phụ,

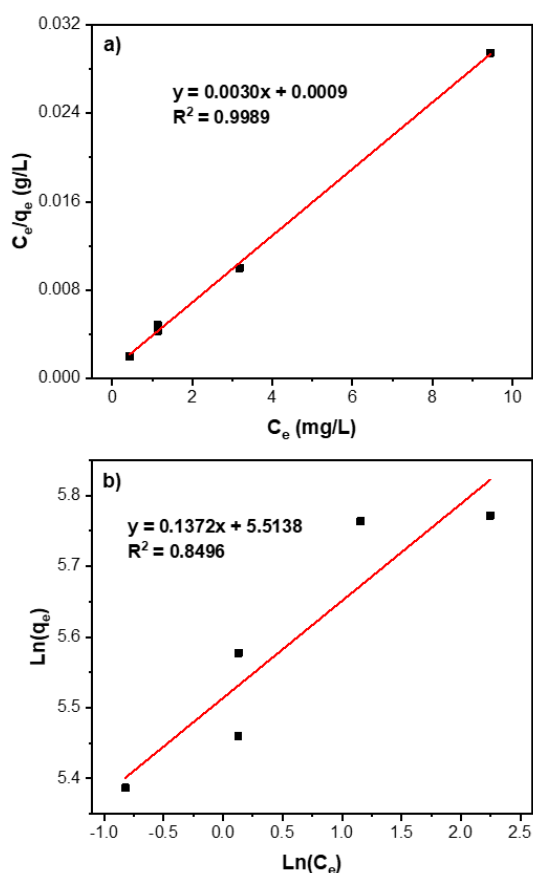
Kết quả tính toán theo hai mô hình được trình bày trên Bảng 3, 4 và Hình 7. Từ kết quả tính toán thấy được bình phương hệ số tương quan R² trong mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir rất tốt, đạt 0,9989, lớn hơn nhiều so với giá trị R² trong mô hình Freundlich (0,8496). Chứng tỏ rằng quá trình hấp phụ CR của vật liệu MIL-88B(Fe)-NH₂ phù hợp với mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir với dung lượng hấp phụ cực đại xác định được là 333,33 mg/g.

Bảng 3: Ảnh hưởng của khối lượng chất hấp phụ MIL-88B(Fe)-NH₂ đến dung lượng hấp phụ

Khối lượng chất hấp phụ (g/L)	C _o (mg/L)	C _e (mg/L)	q _e (mg/g)	E (%)
0,04	22,29	9,451	320,98	57,60
0,06	22,29	3,181	318,48	85,73
0,08	22,29	1,139	264,39	94,89
0,09	22,29	1,136	235,04	94,90
0.10	22,29	0,44	218,5	98,02

Bảng 4. Hằng số hấp phụ k và hệ số tương quan R² cho hấp phụ CR với các mô hình đẳng nhiệt khác nhau của MIL-88B(Fe)-NH₂

Mô hình Langmuir			Mô hình Freundlich		
K _L (L/mg)	q _m (mg/g)	R ²	n	K _f (mg/g)	R ²
3,33	333,33	0,9989	7,29	248,09	0,8496



Hình 7: Phương trình tuyến tính của mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir (a) và Freundlich (b) của MIL-88B(Fe)-NH₂

Kết luận

Vật liệu MIL-88B(Fe)-NH₂ đã được tổng hợp thành công bằng phương pháp nhiệt dung môi, với tỷ lệ mol H₂N-C₆H₃-1,4-(COOH)₂/Fe^{III} bằng 1,5, thời gian thủy nhiệt trong 12h. Vật liệu được đặc trưng bằng các kỹ thuật đo XRD, SEM, TEM và BET. Hoạt tính hấp phụ của MIL-88B(Fe)-NH₂ đối với chất màu hữu cơ CR đã được nghiên cứu. Kết quả cho thấy quá trình hấp phụ CR của vật liệu diễn ra nhanh chóng và dung lượng hấp phụ đáng kể. Cân bằng hấp phụ đạt được sau 10 phút với khối lượng chất hấp phụ sử dụng bằng 0,10 g/L đạt hiệu suất 98,02 %. Quá trình hấp phụ phù hợp với mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir với R² = 0,9989.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Bộ Giáo dục và Đào tạo trong đề tài mã số CT2022.04.BKA.03.

Tài liệu tham khảo

1. Drechsel, International Journal of Water Resources Development 28 (2012) 195-216. <https://10.1080/07900627.2012.669520>
2. R. D. Saini, Int J Chem Eng Res 9 (2017) 121-136.
3. R. Al-Tohamy, S. S. Ali, F. Li, K. M. Okasha, Y. A.-G. Mahmoud, T. Elsamahy, H. Jiao, Y. Fu and J. Sun, Ecotoxicol. Environ. Saf. 231 (2022) 113160. <https://10.1016/j.ecoenv.2021.113160>
4. N. Maximova and O. Dahl, Chem. Soc. Rev. 36 (2007) 1323-1349. <https://doi.org/10.1039/B515226G>
5. Maiti S, Sinha SS, Singh M, Journal of Hazardous Materials 338 (2017) 356-363 <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.05.034>
6. K. Piaskowski, R. Świdarska-Dąbrowska and P. K. Zarzycki, J. AOAC Int. 101 (2018) 1371-1384. <https://doi.org/10.5740/jaoacint.18-0051>
7. M. T. Yagub, T. K. Sen, S. Afroze and H. M. Ang, Adv. Colloid Interface Sci., 209 (2014) 172-184. <https://10.1016/j.cis.2014.04.002>
8. O. K. Farha, I. Eryazici, N. C. Jeong, B. G. Hauser, C. E. Wilmer, A. A. Sarjeant, R. Q. Snurr, S. T. Nguyen, A. O. z. r. Yazaydin and J. T. Hupp, J. Am. Chem. Soc.134 (2012) 15016-15021. <https://doi.org/10.1021/ja3055639>

<https://doi.org/10.62239/jca.2023.063>

9. L. Paseto, B. Seoane, D. Julve, V. Sebastián, C. Téllez and J. Coronas, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 5 (2013) 9405–9410.
<https://doi.org/10.1021/am4029872>
10. M. Ma, H. Noei, B. Mienert, J. Niesel, E. Bill, M. Muhler, R. A. Fischer, Y. Wang, U. Schatzschneider and N. Metzler-Nolte, *Eur. J. Chem.* 19 (2013) 6785-6790.
<https://doi.org/10.1002/chem.201201743>
11. T. Van Tran, D. T. C. Nguyen, H. T. Le, L. G. Bach, D.-V. N. Vo, T.-U. T. Dao, K. T. Lim and T. D. Nguyen, *J. Environ. Chem. Eng.* 7 (2019) 103356.
<https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.102881>
12. M. A. Yanuar and J. Kim, *Carbon* 149 (2019) 483-491.
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2019.04.081>
13. H. Zhang, S. Chen, H. Zhang, X. Fan, C. Gao, H. Yu and X. Quan, *Front Environ Sci Eng.* 13 (2019) 18.
14. Y. Wang, Z. Zhong, Y. Muhammad, H. He, Z. Zhao, S. Nie and Z. Zhao, *Chem. Eng. J.* 398 (2020), 125684.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.125684>
15. X. Liao, F. Wang, Y. Wang, W. Wei, Z. Xiao, H. Liu, Q. Hao, S. Lu and Z. Li, *Appl. Surf. Sci.* 503 (2020) 144089.
16. H. Chakhtouna, H. Benzeid, N. Zari and R. Bouhfid, *Sep. Purif. Technol.* 308 (2023) 122850.
<https://10.1016/j.seppur.2022.122850>
17. Z. U. Zango, N. S. Sambudi, K. Jumbri, N. H. H. A. Bakar and B. Saad (2020).
<https://doi.org/10.3390/polym12112648>
18. Y. Li, J. Jiang, Y. Fang, Z. Cao, D. Chen, N. Li, Q. Xu and J. Lu, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 6 (2018) 16186-16197.
19. M. Pu, Z. Guan, Y. Ma, J. Wan, Y. Wang, M. L. Brusseau and H. Chi, *Applied Catalysis A: General* 549 (2018) 82-92.
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2017.09.021>
20. H. P. Nguyen Thi, H. D. Ninh, C. V. Tran, B. T. Le, S. V. Bhosale and D. D. La, *ChemistrySelect* 4 (2019) 2333-2338.
<https://doi.org/10.1002/slct.201803887>
21. L.-J. Han, F.-Y. Ge, G. Sun, X.-J. Gao and H. Zheng, *Dalton Trans.* (2019).
<https://doi.org/10.1039/C9DT00813F>
22. S. He, X. Liu, P. Yan, A. Wang, J. Su and X. Su, *RSC Advances* 9 (2019) 4908-4916.
<https://doi.org/10.1039/C8RA10025J>
23. P. Dinh Du and P. Ngoc Hoai, *Adv. Mater. Sci. Eng., 2021* (2021) 5540344.
<https://doi.org/10.1155/2021/5540344>
24. K. Litefti, M. S. Freire, M. Stitou and J. González-Álvarez, *Sci. Rep.* 9 (2019) 16530.
<https://10.1038/s41598-019-53046-z>
25. S. Omidi and A. Kakanejadifard, *RSC Advances* 8 (2018) 12179-12189.
<https://doi.org/10.1039/C8RA00510A>