



Nghiên cứu khả năng loại bỏ thuốc nhuộm azo của vật liệu khung kim loại hữu cơ MIL-101(Cr)

Study on the ability to remove azo dyes of the metal-organic framework material MIL-101(Cr)

Phùng Khắc Nam Hồ¹, Nguyễn Ngọc Linh², Mai Quốc Long³, Lê Đức Dương¹, Nguyễn Thị Hoài Phương⁴, Nguyễn Thị Hồng Phương^{2*}

¹*Viện Khoa học và Công nghệ Quân sự, số 17 Hoàng Sâm, Cầu Giấy, Hà Nội, Việt Nam*

³*Đại học Bách khoa Hà Nội, số 1 Đại Cồ Việt, Hai Bà Trưng, Hà Nội, Việt Nam*

³*Bộ Khoa học và Công nghệ, số 70 Trần Hưng Đạo, Hoàn Kiếm, Hà Nội, Việt Nam*

⁴*Phân viện Hóa-Môi trường, Trung tâm Nhiệt đới Việt-Nga, 63 Nguyễn Văn Huyền, Cầu Giấy, Hà Nội, Việt Nam*

*Email: phuong.nguyenthihong@hust.edu.vn

ARTICLE INFO

Received: 07/7/2023

Accepted: 20/11/2023

Published: 30/12/2023

Keywords:

Metal-organic framework, remove organic dyes, environment treatment

ABSTRACT

MIL-101(Cr) is formed from 1,4- benzene dicarboxylate and chromium trimer bridges and possesses a zeotype and medium pore structure along with a large BET-specific surface area, the bases for it to be a leading material in environmental remediation applications. This study synthesized the MIL-101(Cr) metal-organic framework using the hydrothermal method. The formed materials have sharp crystalline morphology octahedral size from 100-300 nm. XRD plot showing peaks at 21.10° and 26,73° assigned to MIL-101(Cr). The surface area of this material calculated by the N₂ adsorption isotherm method gives the result of ~ 2,900 m²/g. This material can remove organic dyes by the simultaneous photocatalytic adsorption mechanism. The ability to remove methyl orange at an initial concentration of 10 ppm was over 90%.

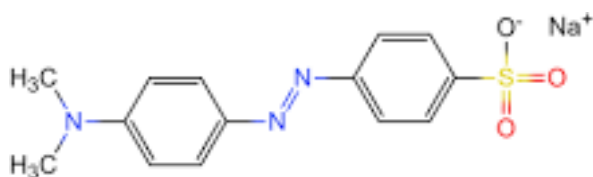
Giới thiệu chung

Việt Nam nổi tiếng với nhiều làng nghề dệt nhuộm có thể kể đến như: Làng nghề Vạn Phúc, Làng nghề lụa Mã Châu, Làng lụa Bảo Lộc...và cũng là nước đứng thứ 5 thế giới về xuất khẩu các mặt hàng may mặc [1]. Những năm gần đây, ngành dệt nhuộm của Việt Nam đã thu hút được nguồn lực đầu tư khá lớn song bên cạnh những thuận lợi về điều kiện phát triển thì ngành dệt nhuộm của nước ta cũng để lại nhiều hệ lụy cho môi trường. Nguyên nhân chủ yếu tới từ việc các cơ sở, phân xưởng dệt nhuộm xả nước thải ra môi trường

mà chưa qua xử lý. Trong số các chất thải đó có chứa nhiều loại thuốc nhuộm độc hại có khả năng gây ung thư, khó phân hủy đã gây ra hàng loạt vấn đề về an toàn nguồn nước sinh hoạt của con người và động vật nếu không được qua xử lý. Điển hình trong đó là Metyl da cam (MO) dạng bột màu cam, độc, không tan trong dung môi hữu cơ, khó tan trong nước nguội, nhưng dễ tan trong nước nóng.

Nó là hợp chất màu azo do có chứa nhóm mang màu -N=N-, có tính chất lưỡng tính. Hợp chất màu azo có thể xâm nhập vào cơ thể qua đường ăn uống, chuyển hóa thành các amin thơm bằng vi sinh đường ruột và

thậm chí có thể dẫn tới ung thư đường ruột. Do đó làm sao để loại bỏ chất màu azo ra khỏi nguồn nước là một bài toán cần được giải quyết ngay. Hiện nay, các phương pháp đã được sử dụng để xử lý nguồn nước thải của các dây chuyền dệt nhuộm công nghiệp thường là những công nghệ khá tiên tiến như khử màu bằng vi khuẩn [1], oxy hóa nâng cao, keo tụ và kết hợp [1,2,3], hấp phụ [1,2], phân hủy với xúc tác [3,4]... Trong các phương pháp này, thì phương pháp hấp phụ và xúc tác quang được xem có nhiều ưu điểm hơn so với các phương pháp còn lại: dễ vận hành, thân thiện với môi trường. Vì vậy nó được xem là phương pháp hiệu quả để loại bỏ thuốc nhuộm họ azo đang xem xét.



Kích thước của MO tùy trạng thái tồn tại mà có kích thước phân tử từ đơn giản đến phức tạp có một chiều là 1,2 nm và chiều còn lại là từ 6 nm đến 8 nm. Vì thế, đối với các vật liệu hấp phụ được MO cần có kích thước lỗ xốp phù hợp để có khả năng hấp phụ theo cơ chế vật lý hiệu quả. Mặt khác, cơ chế quang phân hủy đối với hợp chất này chủ yếu là tấn công vào nối đôi của nhóm azo -N=N- mà khó tấn công vào vòng thơm, chính vì thế hiệu quả loại bỏ bằng cơ chế quang phân chỉ ưu việt khi có sự hỗ trợ của quá trình hấp phụ.

Vật liệu khung kim loại - hữu cơ (MOFs) là họ vật liệu xốp, rỗng đã được nghiên cứu và ứng dụng trong nhiều thập niên vừa qua. Vật liệu được hình thành nhờ các hợp chất hữu cơ làm cầu nối thông qua các nhóm chức với các tâm kim loại thường là kim loại chuyển tiếp. Vật liệu có cấu trúc tinh thể dạng khung khá linh hoạt và đa dạng, với diện tích bề mặt riêng lớn, và hoàn toàn có thể thay đổi được kích thước, hình dạng lỗ xốp dựa vào sự thay đổi của cấu tử hữu cơ và ion kim loại. Với những đặc điểm đặc trưng này, MOFs đã được nghiên cứu chế tạo và ứng dụng trong nhiều lĩnh vực khác nhau như lưu trữ khí và phân tách khí [5,6], cảm biến [7,8], chất dẫn thuốc [9,10], xúc tác, hấp phụ xử lý môi trường [11]...

Đặc biệt trong đó vật liệu khung cơ kim trên cơ sở Cr(III) nhận được sự quan tâm đặc biệt từ các nhà khoa học bởi các đặc tính nổi bật của nó. Được hình thành từ cầu nối 1,4- benzene dicarboxylate và trime crom và sở hữu cấu trúc zeotype và lỗ xốp trung bình cùng với diện tích bề mặt riêng BET lớn, đó là những cơ sở để nó trở thành một vật liệu hàng đầu trong ứng dụng xử

lý môi trường. Trong bài báo này trình bày một số kết quả nghiên cứu đặc trưng của vật liệu MIL 101 (Cr) và đánh giá khả năng loại bỏ Methyl da cam (MO) trong môi trường nước của vật liệu cả theo cơ chế hấp phụ lẫn cơ chế xúc tác quang với mô hình xử lý đồng thời theo cả hai cơ chế.

Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

Hóa chất, trang thiết bị

- 1,4-benzene dicarboxylic acid (H₂BDC) 98%; Chromium(III) nitrate nonahydrate Cr(NO₃)₃.9H₂O 98,5%; Hydrofluoric acid (HF) 40%; Dimethyl formamide (DMF) 99% xuất xứ Trung Quốc.
- Ethanol C₂H₅OH 99,7% xuất xứ Việt Nam;

Các dụng cụ và thiết bị sử dụng trong thí nghiệm

- Dụng cụ thủy tinh: pipet, buret, bình định mức, cốc, phễu, ...
- Bình Teflon; bình phản ứng autoclave;
- Máy ly tâm Hettich zentifugen EBA-21 của Đức;
- Máy khuấy từ Jenway 1000;
- Cân phân tích OHAUS;
- Tủ sấy Ketong 101 của Trung Quốc loại 300±1°C;

Chế tạo vật liệu

- Hòa tan 12g Cr(NO₃)₃.9H₂O, 4,98g H₂BDC và 1ml HF trong 150 ml nước cất trong cốc thủy tinh, khuấy tan hỗn hợp bằng máy khuấy từ.
- Chuyển toàn bộ hỗn hợp phản ứng vào bình autoclave và tiến hành thủy nhiệt ở 220 °C trong 8 giờ.
- Tách sản phẩm rắn, lọc rửa vật liệu thu được lần lượt với dung môi DMF, Ethanol, nước 3 lần mỗi lần khuấy đều trong vòng 30 phút.
- Sấy khô vật liệu ở 120 °C trong 2 giờ.

Đánh giá đặc trưng tính chất vật liệu

Sử dụng kỹ thuật phổ nhiễu xạ tia X (XRD) để xác định thành phần hóa học của vật liệu; Hình thái học của vật liệu được quan sát thông qua chụp ảnh hiển vi điện tử quét (SEM); Diện tích bề mặt của vật liệu được đánh giá nhờ quá trình hấp phụ đẳng nhiệt khí N₂ tính toán theo phương trình BET. Xác định năng lượng vùng cấm bằng phương pháp phổ UV-Vis DRS.

Khảo sát khả năng loại bỏ hợp chất MO

- Cho vật liệu MIL-101(Cr) vào dung dịch MO nồng độ 10 mg/l với tỷ lệ 0,5 g/l vào ống thủy tinh trong suốt, đậy kín bằng nắp chặt.

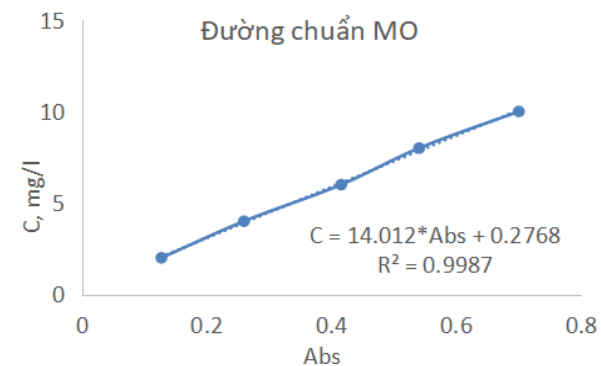
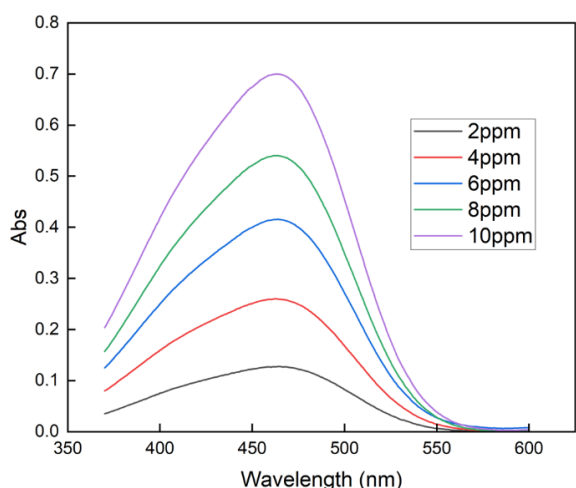
- Đối với thí nghiệm đánh giá khả năng hấp phụ của vật liệu: ống thủy tinh chứa dung dịch MO được đưa vào tủ cản ánh sáng (dark-box) đóng kín.

- Đối với thí nghiệm đánh giá khả năng xúc tác quang: ống được đưa vào tủ quang hoá chiếu sáng trong điều kiện hở và có quạt tản nhiệt, tránh tăng nhiệt do quá trình chiếu ánh sáng.

- Sau thời gian cần khảo sát, lọc bỏ vật liệu ra khỏi dung dịch để phân tích nồng độ MO bằng phương pháp trắc quang UV-Vis trên thiết bị UV-Vis DV-8200 (Drawell). Phương trình xác định nồng độ MO đã được xây dựng như sau:

$$C = 14,012 \cdot \text{Abs} + 0,2768 \quad (\lambda=464 \text{ nm}, R^2 = 0,9983)$$

Trong đó: C là nồng độ của dung dịch MO, mg/l; Abs là cường độ hấp thụ ánh sáng.



Hình 1: Phổ UV-Vis và phương trình đường chuẩn MO được xây dựng

Hiệu suất loại bỏ MO của vật liệu được tính theo công thức:

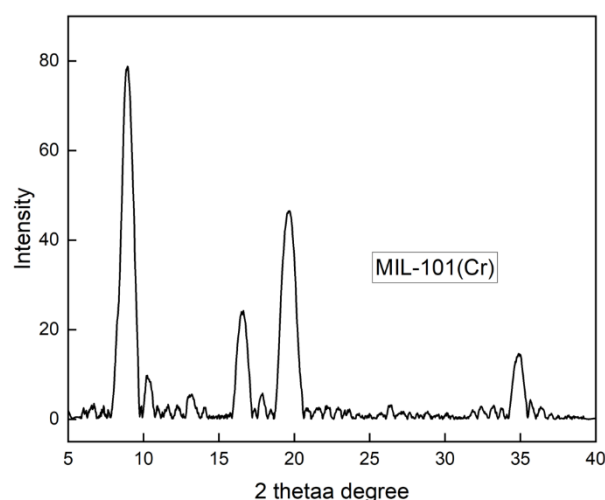
$$H(\%) = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \times 100\%$$

Trong đó: C_0 , C_t là nồng độ của dung dịch MO ban đầu và sau xử lý tương ứng.

Kết quả và thảo luận

Đặc trưng tính chất của vật liệu

Vật liệu MIL-101(Cr) sau tổng hợp được đánh giá đặc trưng thông qua kỹ thuật phổ nhiễu xạ tia X, chụp ảnh hiển vi điện tử quét và hiển vi điện tử truyền qua, phổ tử ngoại - khả kiến rắn, hấp phụ đẳng nhiệt khí N_2 .



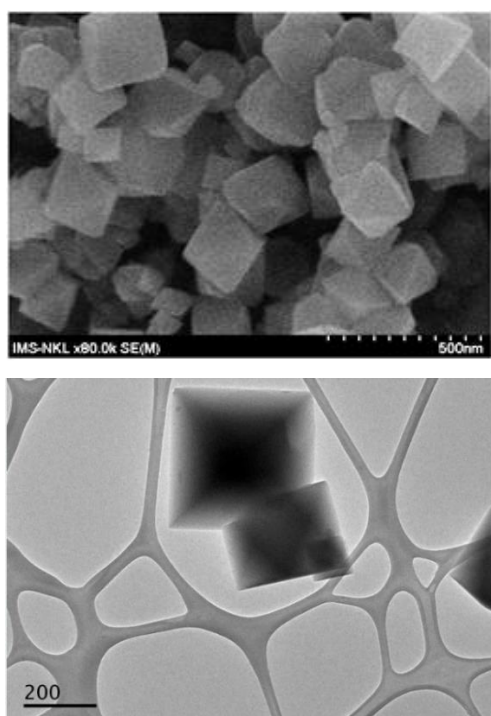
Hình 2: Giản đồ nhiễu xạ tia X của vật liệu MIL-101(Cr)

Trên hình 2 là giản đồ nhiễu xạ tia X của MIL-101(Cr) sau khi tổng hợp, quan sát được sự xuất hiện của các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng của vật liệu nằm trong phạm vi từ 5° đến 10° tương tự các công trình đã công bố trước đây [12,13].

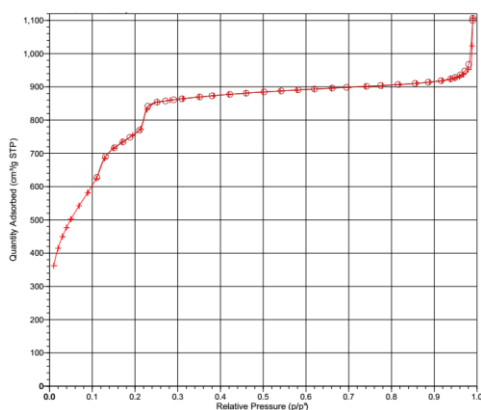
Kết quả chụp ảnh SEM và ảnh TEM được thể hiện ở hình 3 dưới đây cho thấy vật liệu tổng hợp được có cấu trúc bát diện rất rõ ràng và đồng đều về hình thái. Đường kính trung bình của tinh thể trong phạm vi 100 - 300 nm. Kết quả nghiên cứu về hình thái học và cấu trúc tinh thể của vật liệu MIL-101(Cr) đã chứng tỏ quy trình tổng hợp MOF thành công theo các công trình đã công bố trước đây về hợp vật liệu khung kim loại-hữu cơ khác nhau và cùng loại. Mặt khác, sự tồn tại của các tinh thể cùng hình dạng nhưng kích thước khác nhau là lợi thế có việc tăng sự tiếp xúc và va chạm của tinh thể với các tác nhân phản ứng. Kích thước đa dạng của tinh thể vật liệu giúp mở rộng phạm vi hoạt động của chúng.

Thông qua quá trình hấp phụ khí N_2 đẳng nhiệt và tính toán theo phương trình BET, đã đánh giá được đặc

trung bề mặt của vật liệu. Kết quả thu được tương ứng bao gồm diện tích bề mặt S_{BET} của vật liệu là 2.902,75 m^2/g , thể tích lỗ xốp V_{pore} là 1,262 cm^3/g và đường kính lỗ xốp d_{pore} là 2,359 nm. Những đặc trưng bề mặt này cho thấy vật liệu có xu hướng hấp phụ nhiều chất khác nhau, bao gồm các hợp chất hữu cơ mang màu, các ion trong môi trường nước, và các hợp chất khí và hơi. Mặc dù vậy, với đường kính lỗ xốp nhỏ khiến việc hấp phụ vật lý đơn thuần sẽ có tính chọn lọc rõ rệt. Methyl da cam có kích thước hai chiều là 1,2 nm x 6-8 nm phù hợp để chui vào bên trong lỗ xốp của vật liệu MIL-101(Cr). Ngoài ra, với diện tích bề mặt cao vật liệu nếu có khả năng xúc tác sẽ nhờ khả năng hấp phụ tốt mà có thể hỗ trợ làm tăng hiệu quả xúc tác do tăng tiếp xúc giữa phân tử cần xử lý với bề mặt vật liệu xúc tác.



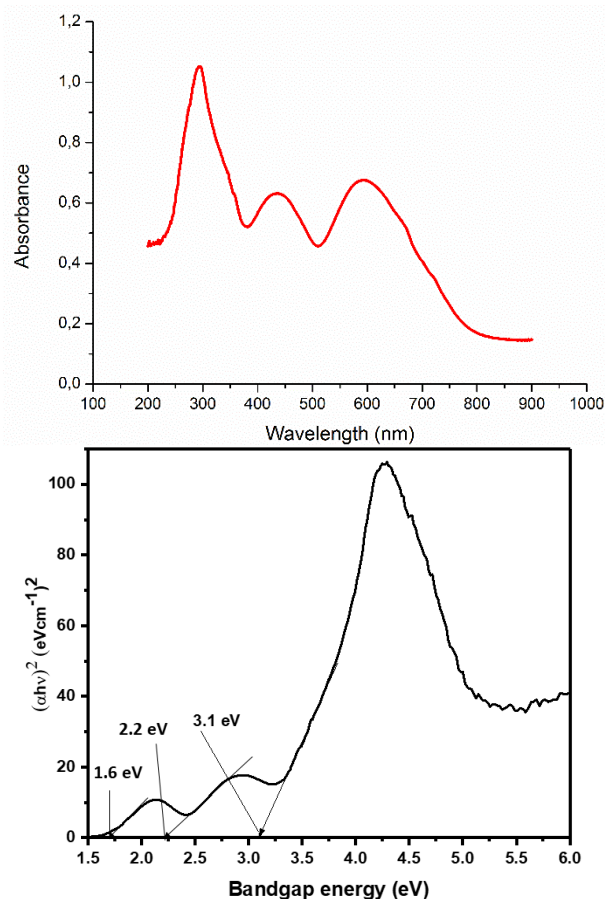
Hình 3: Ảnh SEM và ảnh TEM của vật liệu MIL-101(Cr)



Hình 4: Giải hấp phụ đẳng nhiệt N_2 của vật liệu MIL-101(Cr)

Tính chất quang của vật liệu cũng được đánh giá thông qua phổ tử ngoại khả kiến UV-Vis DRS. Kết quả được trình bày tại hình 5 dưới đây cho thấy năng lượng vùng cấm của vật liệu MIL-101(Cr) tính theo công thức của Tauc $E_{g,1}$ tương ứng là 3,1 eV với cường độ hấp phụ cao nhất ở bước sóng 400 nm. Ngoài ra, còn có khả năng hấp thụ ánh sáng ở vùng khả kiến với năng lượng vùng cấm tương ứng là $E_{g,2}$ và $E_{g,3}$ là 2,2 eV và 1,6 eV tương ứng với bước sóng hấp thụ ánh sáng ở 560 nm và 775 nm.

Điều này cho thấy vật liệu có hoạt tính quang ở cả vùng ánh sáng tử ngoại và khả kiến, trong đó hoạt tính mạnh ở vùng tử ngoại và yếu ở vùng khả kiến. Đây là lợi thế của vật liệu khi ứng dụng trong xúc tác quang với nhiều khoảng bước sóng của ánh sáng có thể hấp thụ và giải phóng năng lượng để tăng tốc độ của phản ứng quang hóa. Tuy nhiên, khi ở vùng ánh sáng khả kiến (bước sóng chủ yếu của ánh sáng mặt trời), hoạt tính xúc tác không cao.



Hình 5: Phổ UV-Vis DRS và giản đồ năng lượng vùng cấm của vật liệu MIL-101(Cr)

Khả năng loại bỏ methyl da cam của MIL-101(Cr)

Khả năng và cơ chế loại bỏ MO của vật liệu MIL-101(Cr) được khảo sát và tính toán thông qua các thí

nghiệm hấp phụ riêng lẻ và thí nghiệm hấp phụ - xúc tác quang đồng thời. Tiến hành thí nghiệm ở điều kiện xác định, bao gồm: Tỷ lệ vật liệu so với lượng dung dịch MO cần xử lý là 0,5g/l với nồng độ MO ban đầu là 10 mg/l. Kết quả của thí nghiệm khảo sát quá trình hấp phụ (tiến hành trong điều kiện không có ánh sáng) được trình bày ở bảng 1.

Bảng 1: Hiệu quả loại bỏ MO theo cơ chế hấp phụ của vật liệu

TT	t, phút	Abs	C _t ,mg/l	H, %
1	0	0,7268	10,460	-
2	25	0,1535	2,428	76,27
3	30	0,1044	1,739	83,37
4	35	0,0788	1,381	86,79
5	45	0,068	1,229	88,25
6	65	0,0521	1,007	90,37
7	80	0,0446	0,902	91,37

Từ bảng 1 cho thấy khả năng loại bỏ MO trong nước của vật liệu MIL-101(Cr) theo cơ chế hấp phụ là rất tốt. Do có diện tích bề mặt riêng và thể tích lỗ xốp lớn là cơ sở cho khả năng lôi kéo và lưu giữ mạnh của vật liệu đối với MO nên sau 1 giờ ở điều kiện thí nghiệm không có chiếu sáng hiệu quả loại bỏ MO của vật liệu đã hơn 90%.

Bảng 2: Hiệu quả xử lý MO theo cơ chế hấp phụ-xúc tác đồng thời của vật liệu

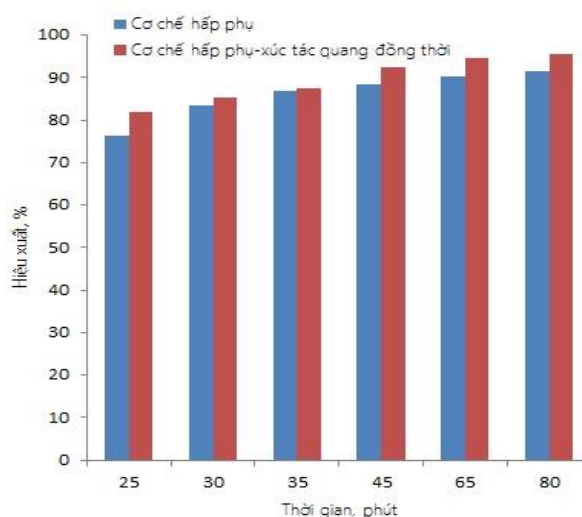
TT	t, phút	Abs	C _t ,mg/l	H, %
1	0	0,7268	10,460	-
2	25	0,1154	1,894	81,89
3	30	0,0906	1,546	85,22
4	35	0,0732	1,302	87,55
5	45	0,0373	0,799	92,36
6	65	0,0216	0,579	94,46
7	80	0,0137	0,469	95,51

Để bám sát với thực tiễn ứng dụng xử lý ô nhiễm chất màu azo, chúng ta cần khảo sát thêm khả năng xúc tác quang xử lý ô nhiễm MO dưới sự chiếu sáng liên tục của đèn quang hóa mô phỏng ánh sáng mặt trời. Từ

đó có thể đánh giá khả năng xử lý ô nhiễm của vật liệu MIL-101(Cr) theo cả hai cơ chế. Hiệu quả loại bỏ MO của vật liệu MIL-101(Cr) theo cơ chế xúc tác quang ở các khoảng thời gian được thống kê ở bảng 2.

Từ kết quả cho thấy, vật liệu MIL-101(Cr) có khả năng loại bỏ MO ra khỏi môi trường nước theo cơ chế xúc tác - hấp phụ đồng thời. Kết quả thu được sau 25 phút xử lý hiệu suất loại bỏ MO đã đạt trên 80% còn sau 80 phút xử lý đã loại bỏ được 95,51% MO ra khỏi môi trường nước.

Từ những kết quả thí nghiệm thu được, ta có thể kết luận vật liệu MIL-101(Cr) có khả năng loại bỏ MO ra khỏi môi trường nước theo hai cơ chế đó là hấp phụ và xúc tác quang. Song tính năng xúc tác quang chưa được thể hiện quá rõ ràng, vì sự chênh lệch hiệu suất xử lý ở hai điều kiện là hấp phụ và xúc tác quang là không quá nhiều, 91,31% cho quá trình hấp phụ và 95,51% cho quá trình xúc tác quang.



Hình 6: Khả năng xử lý MO của MIL-101(Cr) theo hai cơ chế hấp phụ và hấp phụ-xúc tác quang đồng thời.

Khi có sự hỗ trợ của đèn quang hóa mô phỏng ánh sáng mặt trời thì khả năng xử lý MO của vật liệu MIL-101(Cr) diễn ra với tốc độ nhanh hơn, song hiệu quả xử lý chưa được cải thiện đáng kể.

Kết luận

Từ nghiên cứu và các khảo sát thực tế đã cho thấy vật liệu MIL-101(Cr) đã được tổng hợp thành công bằng phương pháp thủy nhiệt. Vật liệu có cấu trúc phức tạp với nhiều họ mặt phẳng trong tinh thể, đơn vị cấu trúc tế bào mạng của vật liệu là các hình bát diện có kích thước từ 100 ÷ 300nm với diện tích bề mặt cao (1.598 m²/g). MIL-101(Cr) có khả năng loại bỏ MO - một chất

hữu cơ được sử dụng trong công nghiệp dệt nhuộm ra khỏi môi trường nước theo hai cơ chế: hấp phụ và xúc tác quang. Với nồng độ MO ban đầu là 10mg/l hiệu suất của quá trình xử lý theo cơ chế hấp phụ của MIL-101(Cr) đạt 91,37% còn với cơ chế xúc tác quang thì cao hơn một chút đạt 95,35% sau 80 phút xử lý. Từ đó có thể thấy khả năng loại bỏ MO ra khỏi môi trường nước của vật liệu là rất tốt. Điều này mở ra tính ứng dụng khả thi cho vật liệu MIL-101(Cr) trong việc xử lý nước thải chứa chất hữu cơ mang màu nói chung và của ngành dệt nhuộm nói riêng.

Lời cảm ơn

Kết quả nghiên cứu này được thực hiện và nhận tài trợ cũng như hỗ trợ từ Phòng Vật liệu Vô cơ/Viện Hóa học-Vật liệu.

Tài liệu tham khảo

1. V.N. An, V.T.H. Hoa, L.V. Hiếu, Tạp chí Khoa học Đại học Đồng Tháp 9(3) (2020) 41-51.
2. L.D.P. Nhung, T.T.B. Phượng, L.V. Tân, T. Thành, Tạp chí Tài nguyên và Môi trường 1(4) (2021) 18-19.
3. B.X. Hiếu, T.N. Tuấn, L.H. Khoa, N.T.H. Phương, N.T.H. Phượng, Đ.T. Dũng, T.X. Tùng, T.V. Chinh, L.Đ. Dương, Tạp chí Xúc tác và Hấp phụ Việt Nam 8(2) (2019) 57-61.
4. T.N. Tuấn, N.T. Thịnh, T.V. Chinh, L.Đ. Dương, N.T.H. Phượng, N.T.H. Phượng, Tạp chí Xúc tác và Hấp phụ Việt Nam 8(1) (2019) 110-114.
5. E.V. Butyrskaya, Mat. To. Com 33 (2022) 104327. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2022.104327>.
6. H.L. Hung, T. Iizuka, X. Deng, Q. Lyu, C.H. Hsu, N. Oe, L.C. Lin, N. Hosono, D.Y. Kang, Sep. Pur. Tec 310 (2023) 123115. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2023.123115>.
7. J. Parikh, B. Mohan, K. Bhatt, N. Patel, S. Patel, A. Vyas, K. Modi, Mic. Jou 184 (2023) 108156. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2022.108156>.
8. W. Niu, K. Kang, Y. Ou, Y. Ding, B. Du, X. Guo, Y. Tan, W. Hu, C. Gao, Y. He, Y. Guo, Sen. Act: B. Che 381 (2023) 133347. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2023.133347>.
9. N.T.H. Phuong, L.T. Bac, N.D. Ha and L.D. Duong, ACS Omega, 6 (2021) 33419-33427. <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c03951>.
10. L.T. Bac, N.Q. Chau, N.T. Phuong, N.D. Ha, L.M. Tri, N.T.H. Phuong, L.D. Duong, ACS Omega 7 (2022) 46674-46681. <https://doi.org/10.1021/acsomega.2c05614>.
11. A. N. Amenaghawon, C. L. Anyalewechi, O. U. Osazuwa, E. A. Elimian, S. O. Eshiemogie, P. K. Oyefolu, H. S. Kusuma, Sep. Pur. Tec 311 22-30. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2023.123246>
12. Z. Zhang, S. Huang, S. Xian, H. Xi and Z. Li, Ene. Fuels 25 (2011) 835–842.
13. L. J. Zhang, F. QLi, J. X. Ren, L. B. Ma, M. Q. Li, Ear. Env. Scice 199 p4 -5. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/199/4/042038>