

Vietnam Journal of Catalysis and Adsorption Tạp chí xúc tác và hấp phụ Việt Nam

https://jca.edu.vn

Nghiên cứu tổng hợp vật liệu composite MIL-53(Al)@rGO ứng dụng hấp phụ chất màu Congo đỏ trong môi trường nước

Synthesis of MIL-53(Al)@rGO Composite and Its application in Congo Red Removal from Aqueous Media

Hoàng Thị Linh Giang, Nguyễn Đức Quân, Đào Văn Thành, Bùi Phương Linh, Nguyễn Thị Tuyết Mai, Đặng Thị Minh Huệ*

Trường Hóa và Khoa học sự sống, Đại học Bách Khoa Hà Nội *Email: hue.dangthiminh@hust.edu.vn

ARTICLE INFO

Received: 15/3/2023 Accepted: 25/6/2023 Published: 30/3/2024

Keywords: Metal-organic framework, MIL-53(Al), reduced graphene oxide, dye adsorption, congo red

ABSTRACT

The MIL-53(Al)@rGO composite was prepared by a simple one-pot solvothermal method. The material was characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron spectroscopy (SEM) and Fourier-transform infrared (FT-IR) techniques. The result shows the uniform loading of MIL-53(Al) particles with the porous morphology onto the rGO substrate. Adsorption performances of MIL-53(Al)@rGO and MIL-53(Al) for congo red (CR) were studied. It reveals that the adsorption equilibrium was reached after 15 minutes, and the adsorption efficiency of MIL-53(Al)@rGO (93.45%) is better than the virgin MIL-53(Al) (70.03%). The adsorption kinetics of the composite are fit with Langmuir isothermal adsorption model with the maximum capacity of 128.21 mg/g.

1. Giới thiệu chung

Thị trường tiêu thụ các phẩm màu hữu cơ hiện nay trở nên rất đa dạng và tiềm năng. Tuy nhiên, chúng là một tác nhân gây ra nhiều vấn đề liên quan đến sức khỏe con người khi có mặt trong các nguồn nước thải từ các khu công nghiệp, như nước thải dệt nhuộm, nước thải từ các nhà máy mỹ phẩm, da giày...mà không được kiểm soát. Việc xử nước thải chứa chất màu hữu cơ trước khi thải ra môi trường là vô cùng cần thiết để giảm thiểu sự ô nhiễm nguồn nước sinh hoạt. Rất nhiều nghiên cứu đã được tiến hành và phát triển nhằm mục đích loại bỏ loại bỏ chất màu hữu cơ trong môi trường nước như: hấp phụ [1], xúc tác quang [2], trao đổi ion [3], màng lọc [4], phân hủy sinh học [5]... Trong đó, hấp phụ là phương pháp được ứng dụng phổ biến nhất bởi sự vận hành đơn giản, hiệu quả cao và thân thiện với môi trường. Do đó, việc phát triển các hệ vật liệu mới với các đặc tính bề mặt và khả năng hấp phụ tốt mang ý nghĩa to lớn trong lĩnh vực hấp phụ xử lý nước thải. Vật liệu MOF (Khung kim loại-hữu cơ) - một hệ vật liệu xốp có cấu trúc tinh thể, được hình thành bởi ion kim loại và phối tử hữu cơ, đã và đang tạo ra một cuộc cách mạng trong ngành khoa học vật liệu. Ứng dụng vật liệu MOFs trong hấp phụ trở thành một lĩnh vực hứa hẹn do các đặc tính nổi bật của chúng, bao gồm: diện tích bề mặt lớn, dung lượng hấp phụ cao và sự ổn định về mặt hóa học. MOFs đã được chứng minh có khả năng hấp phụ hiệu quả thuốc nhuộm [6], ion kim loại [7] và các hợp chất hữu cơ dễ bay hơi (VOCs) [8]. Trong đó, MIL-53(Al) là một MOF đặc biệt, có cấu trúc linh hoạt nhờ hiệu ứng "thở" [9], cấu tạo gồm các chuỗi [Al-OH] được kết nối với nhau thông qua các phối tử terephtalat. MIL-53(Al) đã https://doi.org/10.62239/jca.2024.021 được ứng dụng đa dạng trong các lĩnh vực xúc tác quang [10], lưu trữ khí [11] và cảm biến [12].

Các vật liệu dẫn xuất của cacbon như graphen, graphen oxit (GO), graphen oxit khử (rGO),...được quan tâm và nghiên cứu nhiều trong lĩnh vực hấp phụ bởi diện tích bề mặt lớn và khả năng tương thích tốt của chúng. Bên cạnh đó, cấu trúc độc đáo của các vật liệu cacbon này cung cấp một số lớn các vị trí hoạt động, hỗ trợ tốt cho việc kết hợp với các vật liệu khác. Vì vậy, kết hợp với vật liệu cacbon được coi là một con đường để nâng cao hiệu quả hấp phụ của MOFs [13].

Trong nghiên cứu này, vật liệu composite MIL-53(Al)@rGO đã được tổng hợp bằng phương pháp nhiệt dung môi. Vật liệu sau đó đã được ứng dụng trong hấp phụ nhằm loại bỏ chất màu congo red (CR) trong môi trường nước.

2. Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

Hóa chất và dụng cụ

Axit ascorbic $C_6H_8O_6$ (99,7 %wt.), acid terephtalic C_6H_4 -1,4-(COOH)₂ (TPA) (98 %wt.), nhôm nitrat Al(NO₃)₃, metanol CH₃OH (MeOH) (99,5% wt.), etanol C₂H₅OH (EtOH) (99,7% wt.) axit sunfuric H₂SO₄ (98% wt.), axit clohydric HCl 1,2 M, kali pemanganat KMnO₄ (99,3% wt.), hydro peoxit H₂O₂ (30% wt.).

Máy đo nhiễu xạ tia X Siemens D5005 (Cu-K α radiation, λ = 1,54056 Å), kính hiển vi điện tử quét Hitachi S4800, máy đo phổ hồng ngoại Nicolet iS50 FT-IR, máy đo phổ hấp thụ phân tử 8453 UV-visible.

Tổng hợp vật liệu

GO được tổng hợp từ graphite theo phương pháp Hummer cải tiến. Cụ thể, phân tán 0,5 g graphite vào 25 mL H₂SO₄ 98% đang được làm lạnh ở khoảng 0-5°C, khuấy đều trên máy khuấy từ trong 60 phút. Thêm từ từ 1,5 g KMnO₄ và ổn định hệ phản ứng ở 35°C. Sau 90 phút, 100 mL nước cất được thêm, tiếp tục khuấy đều trong 60 phút. Nhỏ từ từ 5,5 mL H₂O₂ 30% vào hỗn hợp sau phản ứng để khử KMnO₄ còn dư. Phần bột GO được tách ra, đem rửa bằng HCl, sau đó rửa lại nhiều lần bằng nước cất và sấy khô.

rGO được tổng hợp theo quy trình như sau: phân tán GO trong nước cất (1,00 g/L). Thêm vào hệ ascorbic acid (10,0 g/L), khuấy đều trong 60 phút đồng thời duy trì nhiệt độ ở khoảng 60-70°C. Sản phẩm khử tạo thành đem ly tâm để loại bỏ phần nổi. Thêm H_2O_2 30% (dư) vào để oxi hóa phần axit dư. Sản phẩm cuối

cùng thu được bằng cách ly tâm, rửa nhiều lần bằng EtOH và nước cất, sau đó đem sấy khô.

Vật liệu MIL-53(Al)@rGO được tổng hợp bằng phương pháp nhiệt dung môi. Hòa tan Al(NO₃)₃ và TPA trong nước cất với tỷ lệ thích hợp thu được dung dịch A. Phân tán một lượng rGO trong nước cất, sao cho rGO chiếm 10% khối lượng vật liệu composite, thu được dung dịch B. Trộn dung dịch A với dung dịch B, sau đó đem thủy nhiệt ở 220°C trong 24 giờ. Rửa sản phẩm bằng MeOH và nước cất, sấy khô, thu được vật liệu composite MIL-53(Al)@rGO.

Khảo sát khả năng hấp phụ CR

Sự ảnh hưởng của thời gian đến hiệu suất hấp phụ CR của vật liệu đã được nghiên cứu với nồng độ CR ban đầu là 62 µmol/L (43,19 ppm), khối lượng MIL-53(Al)@rGO là 1.000 g/L, pH ≈ 7, T=300°K. Quá trình hấp phụ được thực hiện trên máy khuấy từ và nồng độ CR được xác định bằng máy quang phổ UV-Vis. Sự phụ thuộc của khả năng hấp phụ CR vào nồng độ chất hấp phụ sử dụng cũng đã được khảo sát trong điều kiện không đổi, gồm 0,300, 0,400, 0,500, 0,600, 0,700 và 0,800 g/L.

3. Kết quả và thảo luận

Đặc trưng vật liệu



Hình 1: Giản đồ XRD của các vật liệu: MIL-53(Al), rGO và MIL-53(Al)@rGO

Giản đồ XRD của các vật liệu MIL-53(Al), rGO và MIL-53(Al)@rGO được thể hiện trên Hình 1. Có thể thấy, giản đồ nhiễu xạ tia X của mẫu MIL-53(Al) đã xuất hiện các pic đặc trưng của vật liệu này tại vị trí góc 2 θ = 9,3; 12,5; 17,8; 23,3; 25,2 and 27,3° (CCDC no. 220477). Trong giản đồ XRD của rGO, một đỉnh nhiễu xạ rộng https://doi.org/10.62239/jca.2024.021 đã hình thành ở vị trí 26,1° ứng với mặt mạng (002), đặc trưng cho rGO. Các pic đặc trưng của cả hai vật liệu thành phần MIL-53(Al) và rGO đều xuất hiện trên giản đồ XRD của vật liệu tổ hợp MIL-53(Al)@rGO, chứng tỏ vật liệu đã được tổng hợp thành công.

Kích thước tinh thể trung bình của MIL-53(AI)@rGO được xác định theo công thức Debye Scherrer với mặt mạng (101):

$$d = \frac{K\lambda}{\beta . \cos \theta}$$

Kết quả tính toán cho thấy kích thước tinh thể trung bình của vật liệu MIL-53(Al)@rGO khoảng 42 nm.

Hình 2 là ảnh SEM của MIL-53(Al)@rGO ở các độ phóng đại khác nhau. Qua ảnh SEM, quan sát được sự phân bố tương đối đồng đều của các hạt MIL-53(Al) trên nền rGO với bề mặt xốp và kích thước nằm trong khoảng 0,9 μ m – 2,9 μ m.



Hình 2: Ảnh SEM của vật liệu MIL-53(Al)@rGO

Hình 3 là kết quả phổ FT-IR của vật liệu MIL-53(Al)@rGO ban đầu và sau khi hấp phụ CR. Các đỉnh hấp thụ cực đại xuất hiện trong dải 1276-1599 cm⁻¹ đặc trưng cho các dao động trong nhóm chức cacboxylic của cầu nối hữu cơ (acid terephtalic C_6H_4 -1,4-(COOH)₂) liên kết với ion Al³⁺. Cụ thể, hai vị trí tại 1508 và 1599 cm⁻¹ thuộc về dao động dãn bất đối xứng trong (–COO), và dao động dãn đối xứng của nhóm chức này được thể hiện tại số sóng 1276 và 1416 cm⁻¹ [14, 15]. Hai đỉnh ở 752 và 1007 cm⁻¹ đặc trưng cho dao động uốn C_{sp}^2 -H trong vòng thơm. Vị trí hấp thụ cực đại tại 478 và 598 cm⁻¹ đặc trưng cho dao động của liên kết O-Al-O. Vân hấp thụ nhọn xuất hiện tại 3678 cm⁻¹ do dao động kéo dãn của O-H ở trạng thái tự do (không có liên kết hydro) trong rGO. Các peak hấp thụ trên đều xuất hiện trong cả hai phổ FT-IR của vật liệu trước và sau khi hấp phụ CR. Như vậy, phổ hồng ngoại đã góp phần chứng minh sự hình thành liên kết giữa ion kim loại Al³⁺ với cầu nối hữu cơ, cũng như sự ổn định về mặt cấu trúc của vật liệu trong quá trình hấp phụ chất màu.



Hình 3: Phổ FT-IR của MIL-53(Al)@rGO trước (a) và sau khi (b) hấp phụ CR

Khảo sát khả năng hấp phụ CR

Bảng 1 biểu thị kết quả hiệu suất hấp phụ CR của vật liệu MIL-53(Al) và MIL-53(Al)@rGO trong các khoảng thời gian khác nhau.

Bảng 1: Ảnh hưởng của thời gian đến hiệu suất hấp phụ CR của MIL-53(Al) và MIL-53(Al)@rGO

Thời gian (phút)	E (%)		
	MIL-53(AI)	MIL-53(Al)@rGO	
0	0	0	
5	23,95	76,15	
10	62,80	89,84	
15	70,03	93,45	
20	70,03	93,45	

Kết quả chỉ ra rằng sự có mặt của rGO cải thiện đáng kể khả năng hấp phụ chất màu CR. Cụ thể, trong vòng 5 phút đầu của quá trình, hiệu suất hấp phụ của vật liệu composite MIL-53(AI)@rGO đạt 76,15%, nhanh gấp 3 lần so với MIL-53(AI). Cân bằng hấp phụ đã đạt được chỉ sau 15 phút với hiệu suất 93,45% trên vật liệu MIL-53(AI)@rGO và 70,03% trên MIL-53(AI).

Khối lượng vật liệu (g/L)	C _o (mg/L)	C _e (mg/L)	q _e (mg/g)	E (%)
0,300	43,19	14,44	95,84	66,57
0,400	43,19	10,56	81,59	75,56
0,500	43,19	6,82	72,74	84,21
0,600	43,19	5,11	63,47	88,17
0,700	43,19	4,09	55,86	90,54
0,800	43,19	3,36	49,79	92,22

Bảng 2: Ảnh hưởng của khối lượng chất hấp phụ MIL-53(Al)@rGO đến dung lượng hấp phụ



Hình 4: Phương trình tuyến tính của mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir (a) và Freundlich (b) của MIL-53(Al)@rGO (điều kiện nhiệt độ phòng)

Sự ảnh hưởng của nồng độ chất hấp phụ đến dung lượng hấp phụ cực đại đã được khảo sát đối với vật liệu tổ hợp MIL-53(Al)@rGO. Hai mô hình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir (1) và Freundlich (2) được sử dụng để đánh giá trong khảo sát này. Kết quả tính toán cho thấy quá trình hấp phụ CR của vật liệu composite phù hợp với mô hình Langmuir với bình phương hệ số tương quan $R^2 = 0,9921$ và dung lương hấp phụ cực đại đạt 128,21 mg/g (Bảng 2 và Hình 4).

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{q_m K_L} \tag{1}$$

$$lnq_e = lnK_f + \frac{1}{n}lnC_e \tag{2}$$

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.

4. Kết luận

Vật liệu MIL-53(AI)@rGO được tổng hợp thành công bằng phương pháp nhiệt dung môi. Các đặc trưng vật liệu được nghiên cứu và đánh giá thông qua các kết quả XRD, SEM và FT-IR. Khả năng hấp phụ chất màu Congo đỏ của vật liệu đã được nghiên cứu. Vật liệu tổ hợp với rGO thể hiện khả năng hấp phụ chất màu tốt hơn vật liệu MOF ban đầu. Hiệu suất hấp phụ đạt 93,45% sau 15 phút hấp phụ. Quá trình hấp phụ phù hợp với mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir (R² = 0,9918) với dung lượng hấp phụ cực đại là 128,21 mg/g.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Bộ Giáo dục và Đào tạo trong đề tài mã số CT.2022.04.BKA.03.

Tài liệu tham khảo

- 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
- A. Akbari, Z. Sabouri, H. A. Hosseini, A. Hashemzadeh, M. Khatami and M. Darroudi, Inorg. Chem. Commun. 115, (2020) 107867. https://10.1016/j.inoche.2020.107867
- J. Joseph, R. C. Radhakrishnan, J. K. Johnson, S. P. Joy and J. Thomas, Mater. Chem. Phys. 242 (2020) 122488. https://10.1016/j.matchemphys.2019.122488
- C. Yang, W. Xu, Y. Nan, Y. Wang, Y. Hu, C. Gao and X. Chen, J. Colloid Interface Sci. 562 (2020) 589-597. https://10.1016/j.jcis.2019.11.075.
- 5. K. Shah, International Research Journal of Biochemistry and Biotechnology 1 (2014) 5-13.
- M. J. Uddin, R. E. Ampiaw and W. Lee, Chemosphere 284 (2021) 131314. https://10.1016/j.chemosphere.2021.131314.
- G.-R. Xu, Z.-H. An, K. Xu, Q. Liu, R. Das and H.-L. Zhao, Coord. Chem. Rev. 427 (2021) 213554. https://doi.org/10.1016/j.ccr.2020.213554
- 8. K. Yang, F. Xue, Q. Sun, R. Yue and D. Lin, Journal of Environmental Chemical Engineering 1 (2013) 713-718.

https://doi.org/10.62239/jca.2024.021 132 https://10.1016/j.jece.2013.07.005

- A. Boutin, M. A. Springuel-Huet, A. Nossov, A. Gedeon, T. Loiseau, C. Volkringer, G. Férey, F. X. Coudert and A. H. Fuchs, Angew. Chem. 121 (2009) 8464-8467. https://10.1021/ja103105y
- 10. Y. An, H. Li, Y. Liu, B. Huang, Q. Sun, Y. Dai, X. Qin and X. Zhang, J. Solid State Chem. 233 (2016) 194-198.
- P. Rallapalli, D. Patil, K. Prasanth, R. S. Somani, R. Jasra and H. Bajaj, J. Porous Mater. 17 (2010) 523-528. https://10.4209/aaqr.2015.11.0651
- 12. C.-X. Yang, H.-B. Ren and X.-P. Yan, Anal. Chem. 85 (2013) 7441-7446. https://doi.org/10.1021/ac401387z
- J. Cheng, J. Liang, L. Dong, J. Chai, N. Zhao, S. Ullah, H. Wang, D. Zhang, S. Imtiaz and G. Shan, RSC Advances 8 (2018) 40813-40822. https://doi.org/10.1039/C8RA08410F
- 14. N. Ahadi, S. Askari, A. Fouladitajar and I. Akbari, Sci. Rep. 12 (2022) 1-17.
- P. Rallapalli, K. Prasanth, D. Patil, R. S. Somani, R. Jasra and H. Bajaj, J. Porous Mater. 18 (2011) 205-210. https://10.1007/s10934-010-9371-7