



Tổng hợp hạt nano từ tính UiO-66-NO₂/Fe₃O₄ ứng dụng để hấp phụ chất màu hữu cơ trong nước
 Magnetic UiO-66-NO₂/Fe₃O₄ nanoparticles for rapid adsorption of organic dyes from aqueous solution

Lê Thị Hồng Nhung¹, Cao Thị Thúy¹, Nguyễn Xuân Tân¹, Trịnh Lê Thiện¹, Lê Thanh Sơn¹, Trịnh Xuân Đại^{1,*}

¹ Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc Gia Hà Nội, số 19 Lê Thánh Tông, Hà Nội, Việt Nam

* Email: trinhxuandai@hus.edu.vn

ARTICLE INFO

Received: 05/04/2024

Accepted: 07/05/2024

Published: 30/12/2024

Keywords:

UiO-66-NO₂; magnetic material;

UiO-66-NO₂/Fe₃O₄; methylene blue; adsorption

ABSTRACT

Magnetic UiO-66-NO₂/Fe₃O₄ nanoparticles has been successfully synthesized and used for the effective removal of methylene blue (MB) from water. Various techniques including SEM, EDS, Elemental mapping, FT-IR, BET were used to evaluate the structure, morphology, composition, elemental distribution, and specific surface area of the as-prepared UiO-66-NO₂/Fe₃O₄. The adsorption ability of UiO-66-NO₂/Fe₃O₄ was evaluated through its removal performance of MB from aqueous solution. The results showed that over 80% MB was removed after 100 minutes. In addition, the kinetic of MB adsorption of UiO-66-NO₂/Fe₃O₄ was also confirmed that followed the pseudo-second-order kinetic model. Finally, the recover of the UiO-66-NO₂/Fe₃O₄ by using magnets and reuse it over 4 cycles was also confirmed.

Giới thiệu chung

Ô nhiễm môi trường nước do thuốc nhuộm hữu cơ khó phân huỷ có nguồn gốc từ ngành công nghiệp dệt nhuộm đã trở thành mối quan tâm lớn vì độc tính của các hợp chất này ảnh hưởng nghiêm trọng đến sức khoẻ, hoạt động sống và trao đổi chất của con người và động vật [1-5]. Cho đến nay, một số kỹ thuật đã được sử dụng để xử lý nước thải dệt nhuộm, chẳng hạn như quá trình oxy hóa tiên tiến, tuyển nổi, lọc màng, kết tủa, phân hủy hóa học và quá trình hấp phụ [6, 7]. Trong số đó, phương pháp hấp phụ với các ưu điểm như hiệu quả loại bỏ cao, thiết kế đơn giản, chi phí thấp, vận hành dễ dàng, sinh ra ít sản phẩm phụ cùng khả năng loại bỏ đồng thời một số thuốc nhuộm hữu cơ nên phương pháp hấp phụ đã trở thành kỹ thuật phổ biến để loại bỏ chất ô nhiễm [8, 9]. Các vật

liệu hấp phụ điển hình có thể kể đến như than hoạt tính, đất sét, nhựa polyme, zeolit, khung hữu cơ-kim loại (MOFs), v.v..

Trong những năm gần đây, vật liệu hấp phụ khung hữu cơ-kim loại (MOFs) như họ khung hữu cơ kim loại trên cơ sở Zirconium như UiO-66, UiO-66-NO₂, UiO-66-NH₂ đã được sử dụng để loại bỏ thuốc nhuộm trong nước ô nhiễm do chúng sở hữu những ưu điểm vượt trội như diện tích bề mặt riêng lớn, cấu trúc đa dạng, kích thước lỗ xốp có thể thay đổi dễ dàng, có khả năng hấp phụ chọn lọc các chất màu [10-13]. Công bố gần đây của nhóm tác giả cho thấy, UiO-66 và UiO-66-NO₂ cho khả năng hấp phụ rất tốt và có tính chọn lọc đối với các chất màu hữu cơ [14]. Tuy nhiên, cũng như những chất hấp phụ dạng bột khác, các chất hấp phụ UiO-66 và UiO-66-NO₂ có hạn chế về khả năng thu hồi sau hấp phụ. Quá trình thu hồi này phải

<https://doi.org/10.62239/jca.2024.076>

tiêu tốn năng lượng qua quá trình lọc hoặc ly tâm. Do đó, quá trình cải tiến vật liệu hấp phụ để dễ dàng thu hồi sau quá trình xử lý có ý nghĩa thực tiễn.

Gần đây, các nghiên cứu phát triển các hạt nano có lõi từ tính dựa trên vật liệu MOFs nhằm tăng khả năng thu hồi và tái sử dụng đã nhận được sự chú ý đáng kể. Chẳng hạn, Ahmadipouya và cộng sự đã kết hợp UiO-66 và hạt nano từ tính cho phép hấp phụ hiệu quả xanh metylen (MB) và metyl da cam qua 8 chu kỳ sử dụng. Vật liệu được thu hồi dễ dàng bằng nam châm [15]. Tuy nhiên, dung lượng hấp phụ MB cực đại của vật liệu này chưa cao (<40 mg/g), kết quả này được cho là sự tương tác giữa các phân tử thuốc nhuộm MB với các hạt vật liệu UiO-66 còn kém do không tạo được hiệu ứng mesomeric [14]. Vì vậy, việc tìm kiếm chất hấp phụ vừa có dung lượng hấp phụ cao, vừa có kích thước lỗ xốp lớn, và dễ dàng thu hồi tái sử dụng trên cơ sở UiO-66 là cần thiết.

Trong nghiên cứu này, vật liệu hấp phụ UiO-66-NO₂ được tạo thành trên bề mặt vật liệu từ tính Fe₃O₄. Sự có mặt của Fe₃O₄ giúp quá trình thu hồi và tái sinh vật liệu hấp phụ trở nên dễ dàng. Các kỹ thuật khác nhau bao gồm phổ phản xạ năng lượng tia X (EDS), bản đồ phân bố nguyên tố, phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FT-IR), hấp phụ và giải hấp nitơ (BET) đã được sử dụng để đánh giá hình thái cấu trúc, thành phần, sự phân bố nguyên tố, và diện tích bề mặt của vật liệu UiO-66-NO₂/Fe₃O₄ thu được. Vật liệu UiO-66-NO₂/Fe₃O₄ được sử dụng để loại bỏ chất màu xanh metylen (MB) trong môi trường nước. Động học hấp phụ, đường đẳng nhiệt hấp phụ, ảnh hưởng của pH ban đầu đến khả năng hấp phụ được khảo sát. Hơn nữa, khả năng tái sinh và tái sử dụng của chất hấp phụ cũng được nghiên cứu.

Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

Hóa chất

Zirconium (IV) clorua (ZrCl₄, > 99,9%) có nguồn gốc từ Sigma-Aldrich. 2- Nitroterephthalic acid (H₂BDC-NO₂, >98,0%) có nguồn gốc từ Acros Organics. Dimethylformamide (DMF, >99,0%) có nguồn gốc từ Fisher Chemical. FeCl₂.4H₂O (>99,0%), FeCl₃.6H₂O (> 97,0%), dung dịch amoniac (30%), xanh metylen (MB) có xuất xứ từ Alladin, Trung Quốc. Các hóa chất được sử dụng trực tiếp mà không cần qua bất kỳ bước tinh chế nào.

Tổng hợp vật liệu

Tổng hợp Fe₃O₄

<https://doi.org/10.62239/jca.2024.076>

70

Fe₃O₄ được tổng hợp bằng phương pháp đồng kết tủa như sau [16]: Hoà tan 1,72 gam FeCl₂.4H₂O và 4,7 gam FeCl₃.6H₂O với 50 mL nước thu được hỗn hợp dung dịch muối sắt. Tiếp theo, nhỏ từ từ NH₄OH 0,3 M vào dung dịch muối sắt cho đến khi pH của dung dịch bằng 10. Sau đó, tiến hành lọc, rửa kết tủa màu nâu đen bằng nước cất, sấy khô ở 100 °C thu được bột Fe₃O₄.

Tổng hợp UiO-66-NO₂/Fe₃O₄

Hoà tan hỗn hợp các chất phản ứng gồm 0,28 gam H₂BDC-NO₂ và 0,3 gam muối ZrCl₄ trong 60 mL DMF. Phân tán 0,25 gam Fe₃O₄ vào dung dịch phản ứng rồi chuyển vào bình teflon trong autoclave. Thêm 0,46 mL nước làm chất điều biến trước khi gia nhiệt ở nhiệt độ 100 °C trong 18 giờ [14]. Kết thúc phản ứng, rửa chất rắn thu được bằng ethanol sau đó sấy khô ở nhiệt độ 100 °C thu được UiO-66-NO₂/Fe₃O₄.

Xác định đặc trưng của vật liệu

Vật liệu chế tạo được xác định đặc trưng bằng các phương pháp: Phân tích EDS, bản đồ phân bố nguyên tố được thực hiện trên thiết bị Oxford AZtecOne (Oxford Instruments). Phổ FT-IR được ghi lại bằng máy quang phổ FT-IR Affinity - 1S (Shimadzu) trên các mẫu được ép với KBr và đo ở số sóng 400-2000 cm⁻¹. Đường đẳng nhiệt hấp phụ-giải hấp N₂ được thực hiện trên thiết bị Quantachrome ở nhiệt độ 77 K, trong đó mẫu được sấy khô ở 100 °C trong 3 giờ trước khi phân tích.

Đánh giá khả năng hấp phụ của vật liệu

Để xác định dung lượng hấp phụ cực đại của Fe₃O₄/UiO-66-NO₂, cho 0,01 g vật liệu hấp phụ UiO-66-NO₂/Fe₃O₄ vào bình Erlenmeyer chứa 30 mL dung dịch MB (20 mg L⁻¹). Sau đó, tiến hành lắc đến thời gian cân bằng hấp phụ. Nồng độ của MB trong mẫu nước được xác định bằng phương pháp đo quang ở bước sóng 625 nm trên thiết bị quang phổ tử ngoại khả kiến UH5300 của Hitachi.

Nồng độ của MB bị hấp phụ lên vật liệu được tính như sau:

$$q = \frac{C_0 - C_t}{M} \cdot V \quad (1)$$

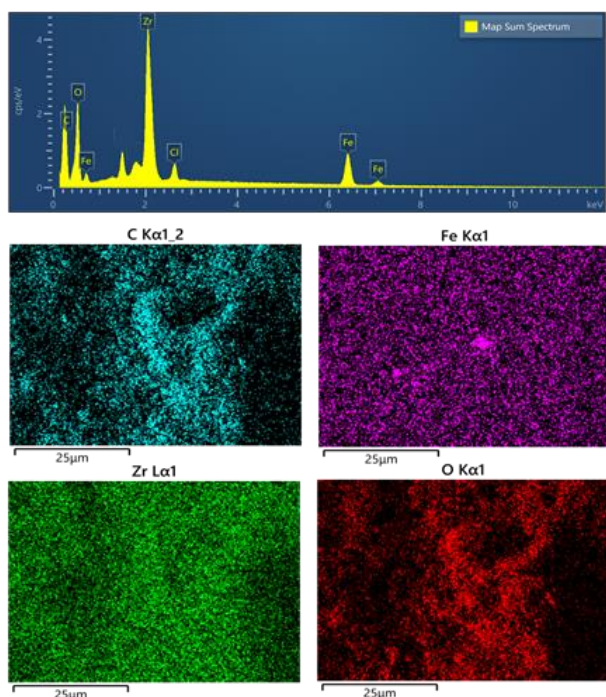
Trong đó, C₀ và C_t lần lượt là nồng độ MB tại thời điểm ban đầu và còn lại (mg/L), M là khối lượng vật liệu hấp phụ (g) và V là thể tích dung dịch (L).

Kết quả và thảo luận

Đặc trưng của vật liệu

Phổ EDS và bản đồ phân bố nguyên tố

Thành phần và sự phân bố của các nguyên tố trong mẫu vật liệu thu được lần lượt được chỉ ra thông qua phổ EDS và bản đồ phân bố nguyên tố (Hình 1). Có thể thấy rằng vật liệu thu được có chứa thành phần chủ yếu các nguyên tố Zr, C, O, Fe. Các nguyên tố này được phân bố khá đồng đều trong mẫu vật liệu. Kết quả này cho thấy vật liệu UiO-66-NO₂/Fe₃O₄ đã được tổng hợp thành công.



Hình 1: Phổ EDS và Ảnh Elemental mapping của mẫu UiO-66-NO₂/Fe₃O₄

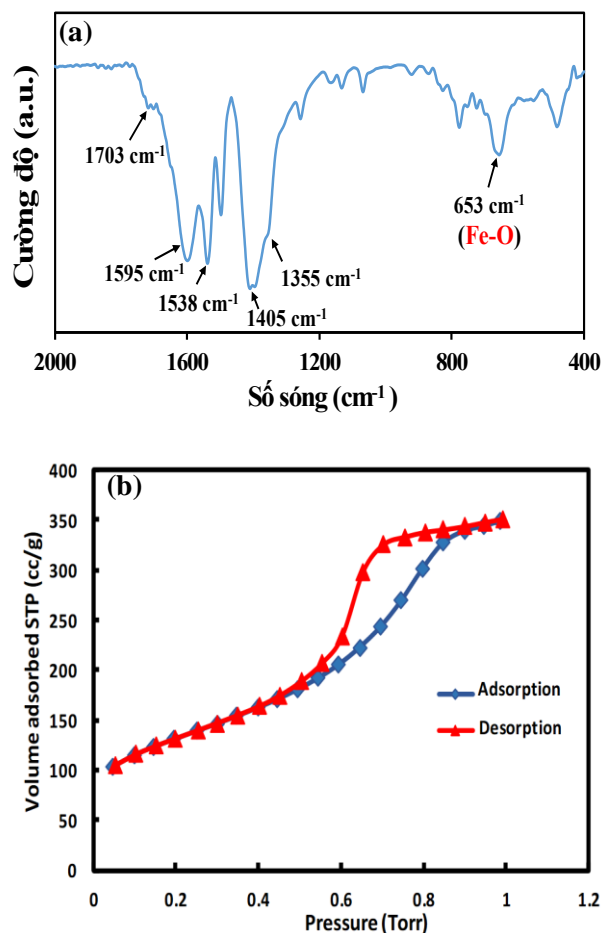
Phổ hồng ngoại FT-IR

Sự hình thành của các hạt nano sắt từ được kiểm chứng thông qua kết quả đo phổ hồng ngoại FT-IR như chỉ ra trên Hình 2a. Peak sắc nhọn ở số sóng 653 cm⁻¹ đặc trưng cho dao động kéo dài của liên kết Fe-O [14]. Đỉnh ở 1538 cm⁻¹ được quy cho dao động kéo giãn không đối xứng của gốc -NO₂. Ngoài ra, các đỉnh hấp thụ đặc trưng cho khung hữu cơ-kim loại của UiO-66-NO₂ được quan sát ở số sóng 1405 và 1592 cm⁻¹ được cho là dao động kéo dài trong và ngoài mặt phẳng của nhóm chức -COO. Dao động kéo giãn đối xứng và không đối xứng của nhóm chức cacboxylic được tìm thấy ở số sóng 1355 và 1703 cm⁻¹, dao động đặc trưng của liên kết Zr-O được thấy ở số sóng 475 cm⁻¹ [14,15].

Diện tích bề mặt riêng của vật liệu

Đường đẳng nhiệt hấp phụ-giải hấp N₂ của vật liệu UiO-66-NO₂/Fe₃O₄ được thể hiện trên Hình 2b. Có thể thấy rằng đường đẳng nhiệt hấp phụ-giải hấp của

UiO-66-NO₂/Fe₃O₄ có dạng V, có đường trễ đặc trưng cho cấu trúc mesopore của vật liệu, khác với cấu trúc micropore của UiO-66-NO₂ được công bố trước đây [14]. Diện tích bề mặt riêng của vật liệu tính toán được từ đường đẳng nhiệt là 909,3 m² g⁻¹, thấp hơn so với giá trị của UiO-66-NO₂ là 970,2 m² g⁻¹ [14]. Sự suy giảm diện tích bề mặt của vật liệu UiO-66-NO₂/Fe₃O₄ so với vật liệu UiO-66-NO₂ có thể do một phần bề mặt UiO-66-NO₂ bị che phủ do một phần bề mặt UiO-66-NO₂ bám trên bề mặt Fe₃O₄.

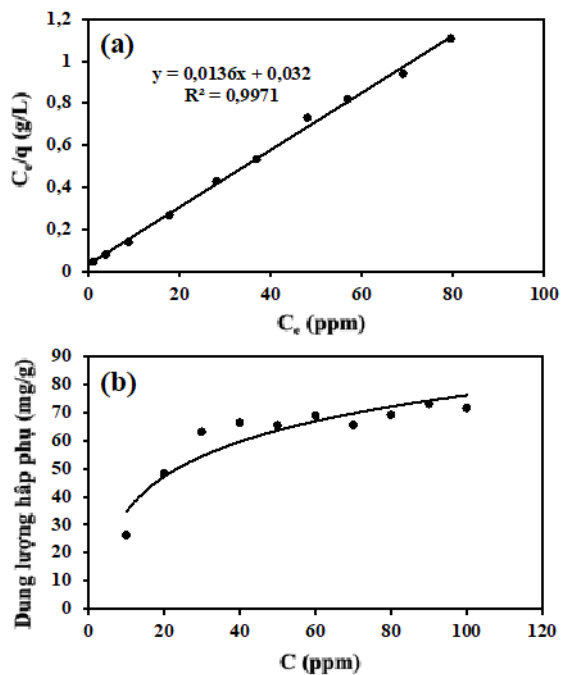


Hình 2: (a) Phổ FT-IR của các hạt nano UiO-66-NO₂/Fe₃O₄; (b) Đường đẳng nhiệt hấp phụ - giải hấp N₂ của UiO-66-NO₂/Fe₃O₄

Khả năng hấp phụ của vật liệu

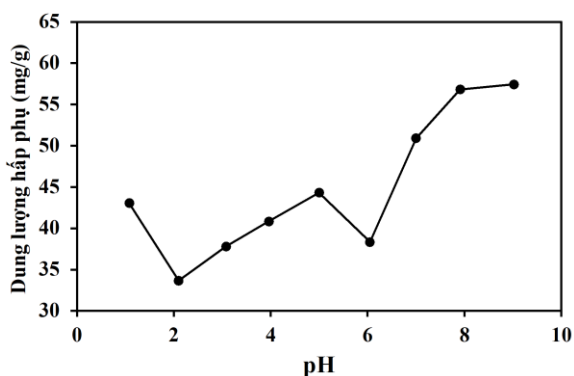
Dung lượng hấp phụ cực đại của MB trên vật liệu UiO-66-NO₂/Fe₃O₄

Kết quả từ Hình 3a cho thấy quá trình MB bị hấp phụ trên bề mặt vật liệu UiO-66-NO₂/Fe₃O₄ phù hợp với mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir (R²=0,9971). Kết quả thực nghiệm cho thấy khả năng hấp phụ của vật liệu UiO-66-NO₂/Fe₃O₄ rất tốt với dung lượng hấp phụ cực đại đạt 73,53 mg/g chỉ sau 60 phút (Hình 3b).



Hình 3: (a) Đường Langmuir biến đổi để xác định dung lượng hấp phụ cực đại và (b) đường đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir của quá trình hấp phụ MB trên vật liệu UiO-66-NO₂/Fe₃O₄

Ảnh hưởng của pH

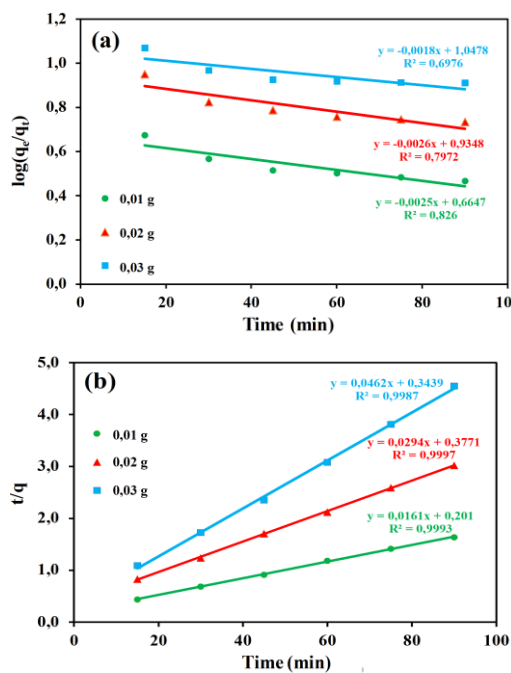


Hình 4: Ảnh hưởng của pH đến hiệu suất hấp phụ MB

Độ pH của dung dịch MB ban đầu có thể làm thay đổi thế zeta hoặc thay đổi điện tích bề mặt vật liệu, ảnh hưởng tới cấu trúc của các phân tử chất bị hấp phụ và hoạt động ion hoá của chúng. Do đó, ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ của vật liệu đã được tiến hành với sự thay đổi của pH trong khoảng 1-9. Từ Hình 4 ta thấy, dung lượng hấp phụ MB của vật liệu UiO-66-NO₂/Fe₃O₄ ở pH cao lớn hơn so với ở pH thấp. Điều này được giải thích như sau: Giá trị pK_a của MB là 3,8 do đó ở pH thấp hơn giá trị này, phân tử MB mang điện tích dương và ngược lại ở pH lớn hơn pK_a, phân tử MB mang điện tích âm. Hơn nữa, điểm đẳng điện (pH_{pzc}) vật liệu UiO-66-NO₂/Fe₃O₄ được xác định có độ

lớn là 4,4. Do đó, ở pH trong khoảng 2-3, vật liệu UiO-66-NO₂/Fe₃O₄ và phân tử MB đều mang điện tích dương. Nhóm carbonyl của UiO-66-NO₂ được proton hóa dẫn đến sự tạo thành liên kết hydro với nguyên tử nitơ của phân tử MB, liên kết hydro mạnh hơn tương tác tĩnh điện. Do đó, khi pH tăng từ 2 đến 3, mức độ proton hóa giảm xuống dẫn đến dung lượng hấp phụ MB của vật liệu giảm xuống. Trong khoảng pH từ 3 đến 5, lượng MB bị hấp phụ trên bề mặt vật liệu tăng lên. Điều này được cho là trong khoảng pH này, điện tích của phân tử MB chuyển từ dương sang trung hòa, làm giảm tương tác đẩy giữa phân tử MB và vật liệu. Trong khoảng pH từ 5 đến 6, khả năng hấp phụ của vật liệu bị giảm xuống do trong khoảng pH này, bề mặt vật liệu chuyển từ mang tích điện dương sang điện tích âm, dẫn đến tương tác đẩy với phân tử MB tích điện âm. Khi tăng pH từ 6 đến 9, khả năng hấp phụ MB của vật liệu tăng lên có thể do các tương tác khác tương tác tĩnh điện như tương tác π-π stacking hay Van de Waals [14, 17].

Mô hình động học của quá trình hấp phụ MB lên bề mặt vật liệu UiO-66-NO₂/Fe₃O₄

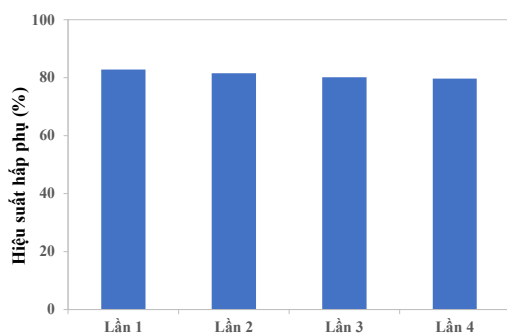


Hình 5: Mô hình động học biểu kiến (a) bậc một và (b) bậc hai của UiO-66-NO₂/Fe₃O₄ trong xử lý MB.

Từ hình 5 có thể thấy rằng các dữ liệu thực nghiệm khi được tính toán theo mô hình động học bậc 2 cho hệ số tương quan cao hơn rõ rệt ($R^2 = 0,99$) so với các mô hình động học bậc 1. Ở mô hình động học bậc 1, hệ số tương quan thấp đối, cho thấy rằng mô hình này không phù hợp cho quá trình hấp phụ MB của vật liệu Fe₃O₄/UiO-66-NO₂.

Khả năng tái sinh của vật liệu

Để đánh giá khả năng tái sinh của vật liệu UiO-66-NO₂/Fe₃O₄, vật liệu sau mỗi lần sử dụng đã được thu hồi bằng nam châm, sau đó được rửa sạch với ethanol và nước cất nhiều lần để tái sử dụng qua 4 lần tái sử dụng. Kết quả được chỉ ra trên Hình 6. Có thể thấy rằng, hiệu quả loại bỏ MB của vật liệu UiO-66-NO₂/Fe₃O₄ đạt trên 80% sau cả 4 lần tái sử dụng. Sự giảm xuống không đáng kể về hiệu quả loại bỏ MB từ lần tái sử dụng thứ 1 (82,83%) đến lần tái sử dụng thứ 4 (79,69%) được quy cho việc một lượng nhỏ MB bị hấp phụ trước đó chưa được loại bỏ hoàn toàn trong quá trình tái sinh. Kết quả này cũng cho thấy tính hiệu quả của việc thu hồi bằng nam châm đối với vật liệu UiO-66-NO₂/Fe₃O₄. Điều này cũng cho thấy tính ưu thế của cấu trúc UiO-66-NO₂/Fe₃O₄ trong thu hồi vật liệu.



Hình 6: Khả năng tái sinh của của UiO-66-NO₂/Fe₃O₄

Kết luận

Các hạt nano UiO-66-NO₂/Fe₃O₄ đã được tổng hợp thành công và ứng dụng để loại bỏ hiệu quả phẩm màu xanh metylen (MB) trong nước. Các kỹ thuật khác nhau bao gồm EDS, Elemental mapping, FT-IR, BET đã được sử dụng để đánh giá hình thái cấu trúc, thành phần, sự phân bố nguyên tố, và diện tích bề mặt của vật liệu UiO-66-NO₂/Fe₃O₄ thu được. Hoạt tính của vật liệu được đánh giá thông qua khả năng loại bỏ MB trong nước. Kết quả đã chỉ ra rằng MB bị loại bỏ trên 80% chỉ sau 100 phút. Ngoài ra, nghiên cứu còn chỉ ra động học của quá trình hấp phụ MB của vật liệu UiO-66-NO₂/Fe₃O₄ tuân theo mô hình động học giả bậc 2. Vật liệu UiO-66-NO₂/Fe₃O₄ có khả năng thu hồi và tái sử dụng tốt, bột UiO-66-NO₂/Fe₃O₄ được thu hồi hiệu quả bằng nam châm, được ứng dụng để xử lý hiệu quả 80% MB trong nước sau 4 tái sử dụng.

Tài liệu tham khảo

1. M. Neshastehgar, P. Rahmani, A. Shojaei, H. Molavi, *Micropor. Mesopor. Mat.* 296 (2020) 110008. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2020.110008>

2. H. Molavi, M. Neshastehgar, A. Shojaei, H. Ghashghaeinejad, *Chemosphere* 247 (2020) 125882. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.125882>.
3. D.V. Mousavi, S. Ahmadipouya, A. Shokrgozar, H. Molavi, M. Rezakazemi, F. Ahmadijokani, M. Arjmand, *J. Mol. Liq.* (2021) 114487. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.114487>
4. F. Ahmadijokani, S. Ahmadipouya, H. Molavi, M. Rezakazemi, T.M. Aminabhavi, M. Arjmand, *J. Environ. Manag.* 274 (2020) 111155. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.111155>
5. T. Tavangar, M. Karimi, M. Rezakazemi, K.R. Reddy, T.M. Aminabhavi, *Chem. Eng. J.* 385 (2020) 123787. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123787>
6. M.A.A. Zaini, M. Zakaria, S.M.-. Setapar, M. Che-Yunus, *Journal of Environ. Chem. Eng.* 1 (2013) 1091–1098. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2013.08.026>
7. M. Sheikh, M. Pazirofteh, M. Dehghani, M. Asghari, M. Rezakazemi, C. Valderrama, J.-L. Cortina, *Chem. Eng. J.* 391 (2020) 123475. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123475>
8. H. Molavi, H. Moghimi, R.A. Taheri, *Appl. Organomet. Chem.* 34 (2020) e5549. <https://doi.org/10.1002/aoc.5549>.
9. H. Molavi, A. Pourghaderi, A. Shojaei, *J. Chem. Eng. Data* 64 (2019) 1508–1514. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.8b01091>
10. H. Li, X. Cao, C. Zhang, Q. Yu, Z. Zhao, X. Niu, X. Sun, Y. Liu, L. Ma, Z. Li, *RSC adv.* 7 (2017) 16273–16281. <https://doi.org/10.1039/c7ra01647f>
11. X. Min, W. Yang, Y.-F. Hui, C.-Y. Gao, S. Dang, Z.-M. Sun, *Chem. Commun.* 53 (2017) 4199. <https://doi.org/10.1039/C6CC10274C>
12. F. Ahmadijokani, S. Tajahmadi, A. Bahi, H. Molavi, M. Rezakazemi, F. Ko, T.M. Aminabhavi, M. Arjmand, *Chemosphere* 264 (2021) 128466. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.128466>
13. F. Ahmadijokani, S. Tajahmadi, M. Rezakazemi, A.A. Sehat, H. Molavi, T.M. Aminabhavi, M. Arjmand, *Journal of Environ. Manag.* 277 (2021) 111448. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.111448>
14. H.T. Dinh, N.T. Chan, D.X. Trinh, *J. Anal. Methods Chem* (2021). <https://doi.org/10.1155/2021/5512174>
15. S. Ahmadipouya, M.H. Haris, F. Ahmadijokani, A. Jarahiyan, H. Molavi, F.M. Moghaddam, M. Rezakazemi, M. Arjmand, *J. Mol. Liq.* 322 (2021) 114910. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.114910>
16. G. Antarnusa, Putri Dwi Jayanti, Yus Rama Denny, Andri Suherman, *Materiiala*, 25 (2022) 101525. <https://doi.org/10.1016/j.mtla.2022.101525>
17. X. Hu, Z. Li, Y. Ge, S. Liu, C. Shi, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* 643 (2022) 128782. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2022.128782>