



Nghiên cứu chế tạo vật liệu tổ hợp MIL-100(Fe)/GNPs ứng dụng xử lý nước thải dệt nhuộm

Study on MIL-100(Fe)/GNPs composite process to treat wastewater of dyes

Nguyễn Thị Hoài Phương^{1,*}, Hà Thị Thanh Dương², Nguyễn Việt Tùng³, Lê Đức Dương¹, Cao Hồng Hà^{2,*}, Nguyễn Thị Hồng Phương^{2,*}

^{1,*}*Viện Hóa học - Vật liệu, 17 Hoàng Sâm, Nghĩa Đô, Cầu Giấy, Hà Nội*

²*Đại học Bách khoa Hà Nội, 1 Đại Cồ Việt, Bách Khoa, Hai Bà Trưng, Hà Nội*

³*Viện Khoa học và Công nghệ, 100 Chiến Thắng, Văn Quán, Hà Đông, Hà Nội*

*Email: hoaihuong1978@gmail.com

ARTICLE INFO

Received: 30/12/2019

Accepted: 30/3/2020

Keywords:

MIL-100(Fe), GNPs, photocatalysis, dye wastewater treatment.

ABSTRACT

In this study, iron benzenedicarboxylate framework/graphene nanoplatelets (MIL-100(Fe)/GNPs) composites have been synthesized. As-prepared composite materials were characterized by XRD, SEM, FTIR techniques, UV-VIS diffuse reflectance.

Giới thiệu chung

Hiện nay, trên toàn thế giới ước tính có hơn 100.000 tấn thuốc nhuộm đã được thương mại hoá và hơn 70.000.000 tấn được sản xuất hàng năm. Trong quá trình nhuộm thì có từ 12 đến 15 % tổng lượng thuốc nhuộm không phản ứng gắn màu, thất thoát theo nước thải sau nhuộm. Hầu hết các chất hữu cơ mang màu sử dụng trong công nghệ nhuộm vải đều gây ung thư, vì thế đòi hỏi cần có phương pháp loại bỏ chúng trước khi xả thải vào môi trường. Cho đến nay, để xử lý nguồn nước thải từ các quá trình dệt nhuộm, người ta thường sử dụng các quá trình oxy hóa nâng cao (advanced oxidation processes: AOPs) sử dụng các chất xúc tác khác nhau [1-7]. Các quá trình này dựa trên cơ sở oxy hóa các hợp chất hữu cơ (thuốc nhuộm) thành CO₂ và H₂O với tác nhân oxy hóa là các gốc tự do hoạt động hydroxyl °OH được tạo ra ngay trong quá trình hoạt động từ các tác nhân ban đầu an toàn, ít độc tính. Ngoài ra, các công nghệ được sử dụng để xử lý nước thải ngành dệt nhuộm còn có công nghệ keo tụ - tạo bông, phương pháp lọc, phương pháp xử lý hiếu khí bằng vi sinh vật... [8-10]

Vật liệu khung hữu cơ-kim loại (MOFs) được tạo thành từ các cầu nối hữu cơ và các tâm kim loại có cấu trúc tinh thể, diện tích bề mặt riêng lớn, khung cấu trúc linh động, có thể thay đổi kích thước, hình dạng lỗ xốp và đa dạng nhóm chức hóa học bên trong lỗ xốp. Với những đặc tính này, MOFs đã được tập trung nghiên cứu ứng dụng trong nhiều lĩnh vực khác nhau như hấp phụ, lưu trữ các khí như H₂ [11,12], CH₄ [13,14] và CO₂ [15,16], hay phân tách khí [17,18]. Gần đây, một hướng nghiên cứu mới đang thu hút được sự chú ý của nhiều nhà khoa học lớn của thế giới là khả năng ứng dụng MOFs trong lĩnh vực hấp phụ và xúc tác xử lý môi trường.

Ở Việt Nam, hướng nghiên cứu về MOFs bắt đầu từ khoảng cuối năm 2008, chủ yếu là nghiên cứu khả năng ứng dụng của vật liệu MOFs làm xúc tác dị thể [19-22]. Việc sử dụng vật liệu khung cơ kim tổ hợp trên nền graphen dạng đa lớp hẹp (GNPs) có thể tận dụng được khả năng lưu giữ tốt các tác nhân ô nhiễm cũng như tâm hoạt động xúc tác, từ đó giúp nâng cao hiệu quả xúc tác. Bài báo này trình bày một số kết quả nghiên cứu tổng hợp vật liệu MIL-100(Fe)/GNPs và

đánh giá khả năng xử lý hợp chất hữu cơ mang màu Rhodamin B của vật liệu.

Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

Hoá chất, trang thiết bị

Hoá chất: FeCl₃.6H₂O, 99%, Xilong; C₉H₆O₆, 99% Macklin; DMF, 99%, Macklin; C₂H₅OH, 96%, Đức Giang, Graphene nanoplatelets 98% do Viện Hoá học - Vật liệu chế tạo từ graphite Việt Nam.

Trang thiết bị: Bể siêu âm Telsonic 50/60Hz; Bình thủy nhiệt teflon vỏ thép; Tủ quang hoá Photo-catalytic reaction chamber 350 của Viện Hoá học - Vật liệu.

Chế tạo vật liệu tổ hợp

Quy trình tổ hợp vật liệu được tham khảo theo quy trình tổng hợp vật liệu khung cơ kim bằng phương pháp thủy nhiệt [23] và các khảo sát ban đầu, các bước chế tạo vật liệu được tiến hành theo các bước sau:

- Cho 0,54g FeCl₃.6H₂O cho vào cốc thủy tinh 250ml, thêm 50 ml nước cất và khuấy đều.

- Cho 0,01g GNPs vào dung dịch trên, đậy kín và tiến hành siêu âm bể đến khi GNPs phân tán đều trong dung dịch.

- Thêm 0,42g C₉H₆O₆ và 50ml nước cất vào, tiếp tục siêu âm trong 4 giờ.

- Sau đó cho hỗn hợp vào bình phản ứng autoclave, thủy nhiệt 150°C trong 12 giờ.

- Ly tâm tách sản phẩm rắn, lọc rửa kết tủa với hỗn hợp etanol/nước cất và sấy ở 80°C trong 4 giờ.

Đánh giá đặc trưng tính chất vật liệu

- Xác định thành phần hóa học vật liệu bằng kỹ thuật nhiễu xạ tia X (XRD) trên thiết bị X'Pert Pro tại Viện Hóa học - Vật liệu và kỹ thuật tán xạ năng lượng tia X (EDX) trên thiết bị Hitachi S-4600 tại Viện Khoa học Vật liệu.

- Xác định hình thái học và kích thước của vật liệu thông qua chụp ảnh hiển vi điện tử quét (SEM) trên thiết bị Hitachi S-4800 tại Viện Khoa học Vật liệu.

- Đánh giá đặc trưng bề mặt của vật liệu thông qua đo hấp phụ đẳng nhiệt N₂ tại Viện Hoá học.

- Xác định nồng độ dung dịch hợp chất hữu cơ mang màu trên thiết bị trắc quang UV-Vis DV-8200 Drawell tại Viện Hoá học - Vật liệu.

Khảo sát khả năng xử lý hợp chất hữu cơ màu

- Cho 0,02g vật liệu MIL-100(Fe)/GNPs và 20 ml dung dịch RhB có các nồng độ khác nhau vào ống thủy tinh dung tích 20 ml.

- Đậy kín ống và đưa vào tủ quang hoá. Bật đèn mô phỏng ánh sáng mặt trời.

- Sau những khoảng thời gian nhất định, lấy ống thủy tinh ra khỏi tủ quang hoá, lọc lấy dung dịch và xác định nồng độ RhB bằng phương pháp trắc quang UV-Vis.

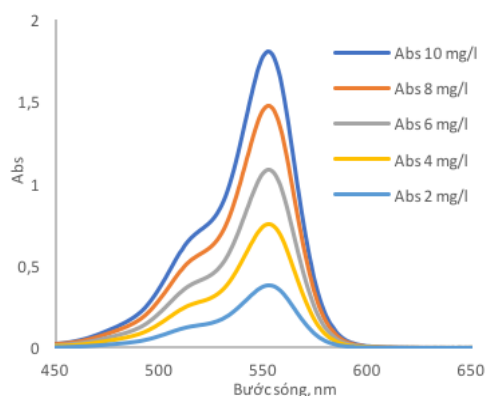
Phương trình xác định nồng độ MB và RhB thông qua cường độ hấp thụ quang lần lượt là:

$$C_{\text{RhB}} = 5,56938 \cdot \text{Abs} - 0,09263 \quad (\lambda = 552\text{nm}, R^2 = 0,9994)$$

Hiệu suất xử lý của vật liệu được tính theo công thức:

$$H (\%) = 100 \times (C_0 - C_t) / C_0$$

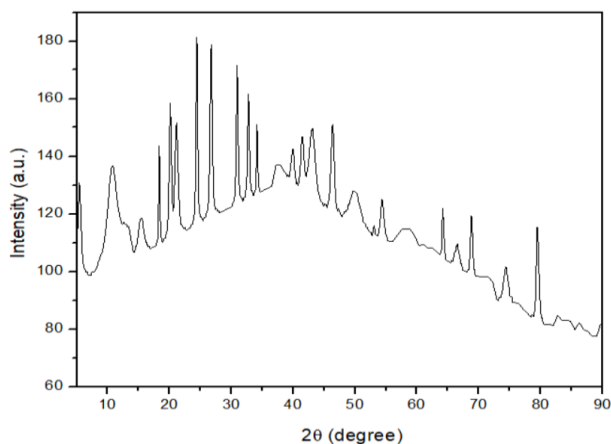
Trong đó C₀, C_t lần lượt là nồng độ ban đầu và nồng độ sau xử lý của dung dịch RhB.



Hình 1: Phổ UV-Vis xây dựng đường chuẩn RhB.

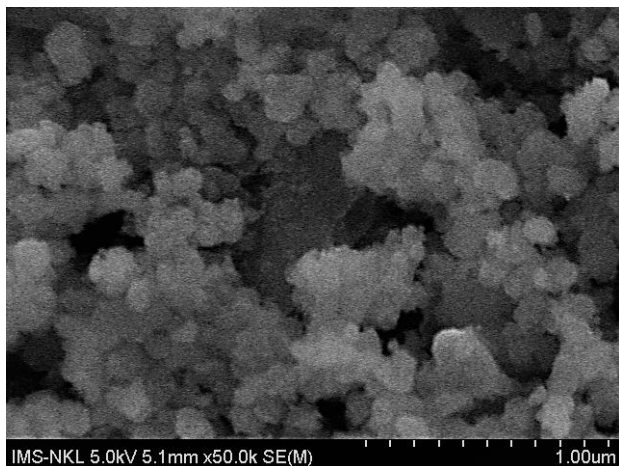
Kết quả và thảo luận

Đặc trưng tính chất vật liệu tổ hợp



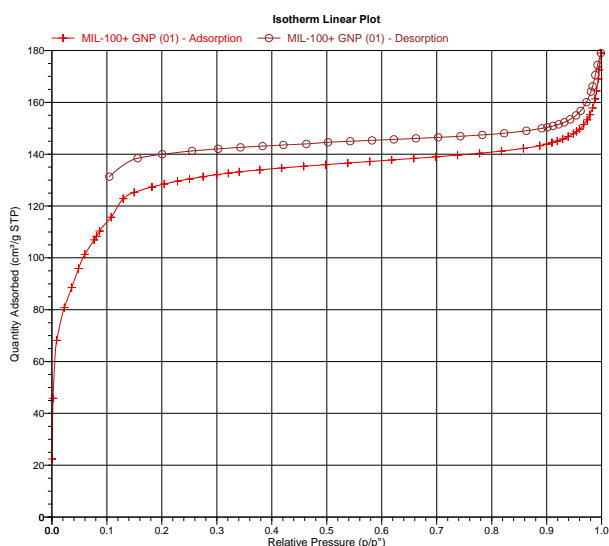
Hình 2: Giản đồ XRD của mẫu vật liệu MIL-100(Fe)/GNPs.

Giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD) của vật liệu thể hiện ở hình 2 cho thấy, sau khi tổ hợp xuất hiện các peak ở $21,103^\circ$ và $26,718^\circ$ là các pic đặc trưng của GNPs [24]. Việc hình thành MIL-100(Fe) bên ngoài GNPs cũng được minh chứng bởi sự xuất hiện của các peak ở $5,423^\circ$ và $11,005^\circ$ đặc trưng cho MIL-100(Fe) [23].



Hình 3: Ảnh SEM của vật liệu tổ hợp MIL-100(Fe)/GNPs.

Kết quả chụp SEM (hình 3) cho thấy sự hình thành vật liệu MIL-100(Fe) bao bọc hoặc liên kết GNPs với hình thái tinh thể rõ ràng của MIL-100(Fe) có kích thước từ $200 \div 500$ nm được xen lẫn với GNPs dạng phiến mỏng (hình 2). Hình dạng hạt đồng đều được hình thành và phát triển theo một trật tự nhất định và được tổ hợp thành MIL-100(Fe)/GNPs không bị tách rời riêng rẽ. Kết quả này cũng khẳng định sự hình thành vật liệu tổ hợp MIL-100(Fe)/GNPs.



Hình 4: Đường hấp phụ đẳng nhiệt N_2 của vật liệu tổ hợp MIL-100(Fe)/GNPs.

Vật liệu tổ hợp được đánh giá đặc trưng bề mặt thu được các đại lượng tính theo phương trình BET có giá trị tương ứng bao gồm: diện tích bề mặt là $441,001$

m^2/g , thể tích lỗ xốp là $0,267$ cm^3/g và đường kính lỗ xốp là $2,423$ nm. Với đặc trưng này, vật liệu có khả năng hấp phụ cao đối với nhiều đối tượng khác nhau. Các khảo sát về khả năng hấp phụ cũng như xúc tác quang được tiến hành đồng thời để đánh giá hiệu quả xử lý hợp chất hữu cơ mang màu trong nước.

Khả năng xử lý hợp chất hữu cơ có màu của MIL-100(Fe)/GNPs

Để đánh giá khả năng xử lý và dự đoán cơ chế xử lý hợp chất hữu cơ mang màu của vật liệu MIL-100(Fe)/GNPs, các thí nghiệm hấp phụ và xúc tác quang - hấp phụ đồng thời đối với hợp chất RhB đã được tiến hành. Thí nghiệm được tiến hành với tỷ lệ vật liệu sử dụng là 1 g/l, nồng độ dung dịch ban đầu là 10 mg/l. Kết quả quá trình hấp phụ (diễn ra trong điều kiện không có ánh sáng) được trình bày tại bảng 1 dưới đây:

Bảng 1. Hiệu quả xử lý RhB của vật liệu tổ hợp MIL-100(Fe)/GNPs với quá trình hấp phụ.

t, phút	Abs	C_t , mg/l	H, %
10	0,448	2,4025	76,68
20	0,2412	1,2507	87,86
30	0,1574	0,784	92,39
60	0,1051	0,4927	95,22
120	0,0726	0,3117	96,97
180	0,0684	0,2883	97,20
300	0,0595	0,2387	97,68
420	0,0336	0,0945	99,08
480	0,0322	0,0867	99,16

Kết quả cho thấy, vật liệu có khả năng hấp phụ mạnh đối với hợp chất hữu cơ mang màu là RhB. Chỉ sau 30 phút, trong điều kiện khảo sát, hiệu quả hấp phụ RhB của vật liệu đã đạt trên 90% và đạt trên 99% chỉ sau 7 giờ. Tuy nhiên, để vật liệu có nhiều ý nghĩa trong thực tiễn, cần xem xét khả năng xúc tác quang, tận dụng ánh sáng mặt trời để xử lý xoay vòng nguồn ô nhiễm liên tục. Khả năng xúc tác quang của vật liệu tổ hợp MIL-100(Fe)/GNPs dưới ánh sáng mô phỏng ánh sáng mặt trời đã được khảo sát với tỷ lệ vật liệu sử dụng là 1 g/l, nồng độ dung dịch ban đầu là 10 mg/l trong tủ quang hoá.

Bảng 2. Hiệu quả xử lý RhB và của vật liệu tổ hợp MIL-100(Fe)/GNPs với quá trình xúc tác quang và hấp phụ đồng thời.

t, phút	Abs	C_t , mg/l	H, %
10	0,3007	1,582	84,65
20	0,1488	0,736	92,86

30	0,0937	0,429	95,84
60	0,0668	0,279	97,29
120	0,0527	0,201	98,05
180	0,0456	0,161	98,44
300	0,0324	0,088	99,15
420	0,0174	0,004	99,96
480	0,0059	0	100

Kết quả được trình bày tại bảng 2 cho thấy vật liệu tổ hợp có khả năng xử lý RhB với hiệu quả đạt trên 90% chỉ sau 20 phút và sau 7 giờ đã đạt hiệu suất ~100% trong cùng điều kiện khảo sát không có ánh sáng. Điều này chứng tỏ vật liệu tổ hợp MIL-100(Fe)/GNPs không những thể hiện khả năng hấp phụ mà còn có khả năng xúc tác quang dưới ánh sáng mặt trời xử lý hợp chất hữu cơ mang màu RhB. Tính chất đa năng này của vật liệu cho thấy khả năng phối hợp hai quá trình hấp phụ và xúc tác quang làm tăng hiệu quả xử lý của vật liệu này đối với các chất hữu cơ mang màu trong nước.

So sánh khả năng xúc tác quang xử lý RhB của các vật liệu đơn lẻ với vật liệu tổ hợp, thí nghiệm được tiến hành đồng thời 3 mẫu vật liệu là GNPs, MIL-100(Fe) và MIL-100(Fe)/GNPs, đồng thời so sánh với mẫu không sử dụng chất xúc tác với tỷ lệ vật liệu sử dụng là 1g/l, nồng độ dung dịch ban đầu là 10 mg/l, thời gian xử lý đối với RhB là 3 giờ. Kết quả trình bày tại bảng 3 dưới đây cho thấy hiệu quả xử lý hợp chất hữu cơ mang màu trong nước dưới ánh sáng mặt trời của vật liệu tổ hợp cao hơn so với 2 vật liệu này tồn tại riêng rẽ.

Bảng 3: Hiệu quả xử lý RhB của các vật liệu GNPs, MIL-100(Fe) và MIL-100(Fe)/GNPs.

Vật liệu	C_t , mg/l	H, %
Không có vật liệu	9,7774	5,10
GNPs	6,8864	33,16
MIL-100(Fe)	0,4688	95,45
MIL-100(Fe)@ GNPs	0,1613	98,43

Hiệu quả xử lý RhB của các vật liệu GNPs và MIL-100(Fe) lần lượt là 33,16 %, 95,45 % so với vật liệu tổ hợp đạt 98,43 % sau cùng 180 phút xử lý.

Kết luận

Vật liệu tổ hợp MIL-100(Fe)/GNPs đã được chế tạo thành công bằng kỹ thuật siêu âm kết hợp thủy nhiệt, có hình thái bát diện với kích thước trung bình 580 nm. Vật liệu có khả năng xử lý hợp chất hữu cơ mang màu

theo cơ chế hấp phụ và xúc tác quang diễn ra đồng thời. Trong đó, khả năng xử lý RhB ở nồng độ ban đầu là 10 mg/l với hiệu quả đạt 100% sau 8 giờ và với cơ chế xử lý là hấp phụ-xúc tác quang đồng thời và đạt 96,16% với cơ chế hấp phụ. Vật liệu không những thể hiện tính đa chức năng mà còn các chức năng này phối hợp với nhau làm tăng hiệu quả xử lý của vật liệu này đối với các chất hữu cơ mang màu. Với khả năng này, vật liệu tổ hợp MIL-100(Fe)/GNPs có thể ứng dụng hiệu quả cho việc xử lý nước thải chứa chất hữu cơ mang màu của ngành dệt nhuộm.

Lời cảm ơn

Kết quả nghiên cứu này được thực hiện và nhận tài trợ của Phòng Hoá Vô cơ, Viện Hoá học học- Vật liệu.

Tài liệu tham khảo

- Adel Al-Kdas, Azni Idris, Katayon Saed, Chuah Teong Guan, "treatment of textile wastewater by advanced oxidation processes - A review", *Global Nest: The International Journal*, 6(3), 2004, 222-230
- Mohamed A. Hassaan, Ahmed El Nemr, "Advanced Oxidation Processes for Textile Wastewater Treatment", *International Journal of Photochemistry and Photobiology*, 2(3), 2017, 85-93
- Đào Sỹ Đức, Trịnh Thị Thanh Hào, "Loại bỏ phẩm nhuộm reactive blue 181 bằng kỹ thuật Fenton dị thể sử dụng tro bay biến tính/H₂O₂", *Tạp chí Khoa học và Công nghệ*, 50(3), 2012, 375-284.
- Ngô Thị Vân Anh, Nguyễn Phạm Hồng Liên, "Nghiên cứu xử lý nước thải dệt nhuộm bằng phương pháp oxy hoá xúc tác phức [Mn(Lm)HCO₃]", *Tạp chí Khoa học Công nghệ Hàng hải*, 28, 2011, 68-72
- Nguyễn Đức Đạt Đức, Đặng Hoàng Yến, Nguyễn Thị Kim Ngân, Đào Minh Trung, "Xử lý màu trong nước thải dệt nhuộm bằng công nghệ fenton điện hoá với điện cực graphite", *Tạp chí Khoa học Đại học Thủ Dầu Một*, 5(30), 2016, 16-24
- Vũ Thị Bích Ngọc, Hoàng Thị Hương Huế, Trịnh Lê Hùng, "Xử lý nước thải dệt nhuộm thực tế bằng phương pháp oxy hoá nâng cao", *Tạp chí Khoa học Đại học Quốc gia Hà Nội*, 32(4), 2016, 97-103
- Lê Xuân Vinh, Lý Tiểu Phụng, Tô Thị Hiền, "Nghiên cứu xử lý nước thải dệt nhuộm bằng UV/Fenton", *Tạp chí Phát triển Khoa học và Công nghệ*, 18, 2015, 201-209
- Phan Kiên Hào, Nguyễn Xuân Hoàn, Lê Huy Bá, "Nghiên cứu xử lý màu nước thải dệt nhuộm hoạt

- tính bằng keo tụ - tạo bông với sắt sunphat/zeolite”, Tạp chí Khoa học Công nghệ và Thực phẩm, 18(1), 2019, 83-90
9. Nguyễn Xuân Hoàng, Lê Hoàng Việt, “Xử lý nước thải dệt nhuộm bằng kỹ thuật lọc nano”, Tạp chí Khoa học trường Đại học Cần Thơ, 23b, 2012, 272-283.
 10. Minh Thị Hảo, Bùi Đình Nhị, Đàm Thị Thanh Hương, Vũ Đình Ngo, Trần Thị Hằng, “Nghiên cứu khả năng kích thích vi sinh vật của muối Guanibiphos trong xử lý nước thải dệt nhuộm”, Tạp chí Phân tích Hoá, Lý và Sinh học, 22(1), 2017, 154-160
 11. Suh M. P., Park H. J., Prasad T.K., Lim D. W. “Hydrogen Storage in Metal-organic Frameworks”, Chemistry Review, 112, 2012, p.782
 12. Murray L. J., Dincă M., Long J. R., “Hydrogen storage in metal-organic frameworks”, Chemistry Society Review, 38, 2009, p.1294
 13. Konstas K., Osl T., Yang Y., Batten M., Burke N., Hill A. J., Hill M. R., “Methane storage in metal organic frameworks”, Journal of Materials Chemistry, 22, 2012, p.16698
 14. Makal T. A., Li J. R., Lu W., Zhou H. C., “Methane storage in advanced porous materials”, Chemistry Society Review, 41, 2012, p.7761
 15. Liu J., Thallapally P. K., McGrail B. P., Brown D. R., Liu J., “Progress in adsorptionbased CO2 capture by metal-organic frameworks”, Chemistry Society Review, 41, 2012, p. 2308
 16. Liu Y., Wang Z.U., Zhou H. C., “Recent advances in carbon dioxide capture with metalorganic frameworks”, Greenhouse Gases: Science and Technology, 2, 2012, p.239
 17. Li J. R., Kuppler R. J., Zhou H. C., “Selective gas adsorption and separation in metal-organic frameworks”, Chemistry Society Review, 38, 2009, p.1477
 18. Gu. Z. Y., Yang C. X., Chang N., Yan X. P., “Metal-Organic Frameworks for Analytical Chemistry: From Sample Collection to Chromatographic Separation”, Accounts of Chemical Research, 45, 2012, p.734
 19. Nam T. S. P., Ky K. A. L., Tuan D. P. “MOF-5 as an efficient heterogeneous catalyst for Friedel-Crafts alkylation reactions”, Applied Catalysis A, 382, 2010, p.246
 20. Uyen P. N. T., Ky K. A. L., Nam T. S. P., “Expanding Applications of Metal-Organic Frameworks: Zeolite Imidazolate Framework ZIF-8 as an Efficient Heterogeneous Catalyst for the Knoevenagel Reaction”, ACS Catalysis, 1, 2011, p.120
 21. Lien T. L. N., Chi V. N., Giao H. D., Ky K. A. L., Nam T. S. P., “Towards applications of metal-organic frameworks in catalysis: Friedel-Crafts acylation reaction over IRMOF-8 as an efficient heterogeneous catalyst”, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 349, 2011, p.28
 22. Nurul Wafa Othman, Hasmira Radde, Perng Yang Pua, Yee Soon Ling, Pak Yan Moh, “Enhancing photocatalytic activity of titanium dioxide through incorporation of MIL-53(Fe) toward degradation of organic dye”, Journal of the Chinese Chemical Society, 66, 2019, pp.81-88.
 23. Nguyễn Thị Hoài Phương, Ninh Đức Hà, Đặng Thị Huế, “Nghiên cứu khả năng hấp phụ hợp chất hữu cơ độc hại trong môi trường nước của vật liệu MIL-100 (Fe)”, Tạp chí Hóa học, 54, 2016, pp.338-342
 24. Truong Ngoc Tuan, Tran Van Chinh, Nguyen Hoang Tuan, Nguyen Thi Hoai Phuong, “Synthesis and characterization of GNPs/Ti-Fe binary oxide composite from ilmenite of central Vietnam using hydrothermal method”, Vietnam Journal of Science and Technology, 56, 2018, pp.1-10