



Nghiên cứu tổng hợp vật liệu khung hữu cơ kim loại ZIF-67 và ứng dụng làm chất hấp phụ loại bỏ Remazol Deep Black (RDB) trong môi trường nước

Study on synthesis of Metal-organic Framework ZIF-67 and Its application as an adsorbent for Remazol Deep Black (RDB) removal from aqueous media

Nguyễn Thị Thanh Tú^{1*}, Trần Vĩnh Thiện²

¹Khoa Công nghệ, Trường Đại học Văn Lang Thành phố Hồ Chí Minh

²Khoa Môi trường, Trường Đại học Tài nguyên và Môi trường Thành phố Hồ Chí Minh

*Email: tu.ntt@vlu.edu.vn

Hội thảo khoa học "Vật liệu tiên tiến ứng dụng trong xúc tác Hấp phụ và năng lượng" – Huế 2020

ARTICLE INFO

Received: 07/9/2020

Accepted: 20/12/2020

Keywords:

MOFs, ZIF-67, adsorption, RDB, and microwave.

ABSTRACT

In this work, zeolitic imidazolate framework-67(ZIF-67) was synthesized by using microwave-assisted method. The obtained ZIF-67 was characterized by means of scanning electron microscope (SEM), X-ray diffraction (XRD), and thermal gravity analysis (TG). The microwave-assisted method enabled to fabricate ZIF-67 with high yield rate and high specific surface areas of 1935 m²/g in relatively short time as compared to hydrothermal and solvothermal approaches. The Langmuir and Freundlich isotherm models were utilized to determine the adsorption capacity of ZIF-67. It was found that the adsorption capacity of ZIF-67 for RDB could be as high as 123,5 mg/g.

Giới thiệu chung

Phẩm màu là những hợp chất hóa học quan trọng được sử dụng nhiều trong các ngành như dệt nhuộm, da, giấy, dược phẩm, mỹ phẩm và nhựa. Tuy nhiên chúng là nguồn gây ô nhiễm môi trường, đặc biệt ô nhiễm nước. Vì vậy tìm kiếm những kỹ thuật thân thiện và hiệu quả để loại bỏ thuốc nhuộm từ nước thải đã trở thành vấn đề quan trọng và cấp bách, có ý nghĩa hết sức quan trọng trong công tác bảo vệ môi trường nói chung cũng như mục tiêu của các nhà khoa học nói riêng. Nhiều phương pháp hóa lý thông thường đã được phát triển để xử lý nước thải có màu như oxy hóa sinh hóa, hấp phụ, trao đổi ion, xúc tác quang hóa, oxy hóa nâng cao... Tuy nhiên giữa các phương pháp trên, thì hấp phụ được xem xét là một

trong những kỹ thuật có hiệu quả xử lý cao, chi phí thấp và thực hiện đơn giản.

Trong thập kỷ qua, việc nghiên cứu vật liệu xốp không ngừng phát triển, đặc biệt vật liệu khung hữu cơ kim loại được gọi MOFs (Metal organic frameworks). So với vật liệu xốp khác, MOFs có những đặc điểm nổi trội hơn: có cấu trúc dạng tinh thể trật tự ba chiều xác định, tạo nên diện tích bề mặt và thể tích mao quản lớn, độ xốp cao và có khả năng biến đổi cấu trúc trước hoặc sau khi tổng hợp. Với những ưu điểm này vật liệu MOFs đã nhanh chóng thu hút rất nhiều nhà khoa học nghiên cứu về sự đa dạng trong cấu trúc của MOFs, những ứng dụng đầy tiềm năng trong nhiều lĩnh vực như: hấp phụ, lưu trữ khí [1], xúc tác [2], cảm biến hóa học [3].

ZIFs (Zeolitic imidazole frameworks) là một nhóm vật liệu mới của vật liệu khung hữu cơ mao quản, một họ của vật liệu khung hữu cơ kim loại (MOFs). ZIFs được hình thành từ những ion kim loại chuyển tiếp có phối trí tứ diện (Me = Co, Zn, Fe, Cu..) liên kết với các cầu nối imidazolate. Góc M-Im-M (M: kim loại) tương tự như góc Si-O-Si được quan sát trong zeolite. ZIFs cho thấy có những đặc tính giống độc nhất và mong đợi cao từ cả hai Zeolite và MOFs. Cho đến nay đã có trên 20 loại vật liệu ZIFs được tổng hợp. Trong số đó ZIF-67 đang là loại vật liệu thu hút được sự chú ý bởi tính xốp ổn định, bền hóa học, bền nhiệt cao [4], và có tính ứng dụng đa dạng. ZIF-67 ($\text{Co}(\text{min})_2$, min = 2-methylimidazole) được hình thành bởi cầu nối những ion 2-methylimidazolate và những Cation Cobalt tạo thành cấu trúc sodalite (SOD). Với những tính năng nổi trội của ZIF-67 đã thúc đẩy các nhà khoa học tìm các phương pháp để tổng hợp tinh thể xốp ZIF-67 với kích cỡ nano hay micromet, các phương pháp như: thủy nhiệt [5, 6], nhiệt dung môi [7, 8], và vi sóng [9]. Các nghiên cứu trước đây chỉ sử dụng riêng lẻ các phương pháp để tổng hợp ZIF-67, các kết quả cho thấy kích thước hạt chưa được đồng đều, diện tích bề mặt riêng BET và thể tích lỗ xốp còn nhỏ. Nhằm để cải thiện vấn đề này trong bài viết này chúng tôi trình bày việc tiến hành các nghiên cứu kết hợp dung môi và hỗ trợ vi sóng để tổng hợp ZIF-6 có những tính năng nổi trội hơn các nghiên cứu trước đây và khảo sát khả năng hấp phụ loại bỏ RDB từ dung dịch nước.

Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

Hóa chất và vật liệu

$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Deajun); $\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2$ (Sigma-Aldrich); CH_3OH (Guang Zhou); $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (Guang Zhou), $\text{C}_{26}\text{H}_{21}\text{N}_5\text{Na}_4\text{O}_{19}\text{S}_6$ (RDB, Nashik) được sử dụng trong nghiên cứu này.

Thiết bị nghiên cứu

Các đặc trưng của vật liệu tổng hợp được xác định qua các giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD), ghi bởi một nhiễu xạ kế D8 Advance Bruker, Đức với một nguồn bức xạ Cu-K_α ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$). Hình thái được quan sát bởi hiển vi điện tử quét (SEM) (SEM JMS-5300LV, Nhật). Nghiên cứu tính xốp bằng cách đo đẳng nhiệt hấp phụ và giải hấp phụ nitơ với thiết bị Micromeritics 2020 Volumetric Adsorption Analyzer System, Mỹ. Phân tích nhiệt TG-DSC được đo trên máy Labsys TG SETARAM của Pháp. Phổ tử ngoại khả kiến (UV-Vis) đo trên thiết bị Lambda 25 Spectrophotometer – Perkin Elmer, Nhật.

Tổng hợp ZIF-67 bằng các phương pháp khác nhau

ZIF-67 được tổng hợp dựa theo Wang [10], Li và cs [11]. Cân một lượng chính xác 2,328 gam $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ hòa tan trong 100 mL CH_3OH và 2,624 gam 2-methylimidazol hòa tan trong 100 mL CH_3OH . Hỗn hợp được cho vào bình tam giác 250 mL, khuấy đều bằng máy khuấy từ trong 30 phút. Cho hỗn hợp mẫu vào bình Teflon đặt trong tủ sấy với nhiệt độ 100°C trong các khoảng thời gian 1h, 2h, 3h và 4h, sau đó mẫu được li tâm trong thời gian 10 phút (5000 vòng/phút). Lấy phần tủa rửa ba lần liên tục với dung môi Ethanol. Sấy sản phẩm thu được trong khoảng 24h ở nhiệt độ 120°C . Mẫu rắn thu được kí hiệu ST-ZIF-67. Thực hiện thí nghiệm tương tự với lượng chất phản ứng như trên, nhưng để mẫu ở nhiệt độ phòng trong 1, 2, 3 và 6 ngày, sau đó li tâm làm tương tự như trên, mẫu ký hiệu RT-ZIF-67. Thí nghiệm cũng thực hiện với lượng tương tự và mẫu được đặt vào trong thiết bị vi sóng. Mẫu được chiếu vi sóng trong 20, 30, 40 và 60 phút, mẫu được ký hiệu MW-ZIF-67.

Hiệu suất sản phẩm tổng hợp được tính toán dựa trên biểu thức sau:

$$Y = \frac{m_p}{m_t} \times 100 \quad (1)$$

Trong đó m_p lượng thực tế ZIF-67 thu được; m_t lượng lý thuyết được tính dựa trên phản ứng hóa học



Áp dụng phương trình Scherrer trên giản đồ XRD, kích thước tinh thể (D_{XRD}) được tính toán theo biểu thức sau:

$$D = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (2)$$

Trong đó D là kích thước tinh thể (nm); β bề rộng tại nửa chiều cao peak; θ : góc nhiễu xạ; λ là độ dài sóng của tia X (0,154 nm); K là hằng số Scherrer.

Nghiên cứu khả năng hấp phụ của ZIF-67 loại bỏ RDB có trong dung dịch nước

Xác định điểm đẳng điện của ZIF-67

Cho vào 7 bình tam giác (dung tích 100 mL) 25 mL dung dịch NaCl 0,01M và 0,01 gam ZIF-67. Giá trị pH ban đầu của dung dịch (pH_i) được điều chỉnh nằm trong khoảng 2 đến 10 bằng dung dịch HCl và NaOH. Đậy kín và lắc bằng máy lắc trong 24 giờ. Sau đó để lắng, lọc sạch huyền phù bằng giấy lọc, đo lại giá trị pH gọi là pH_f . Đồ thị biểu diễn mối quan hệ sự khác nhau giữa các giá trị pH ban đầu và sau cùng ($\Delta\text{pH} =$

$pH_f - pH_i$) theo pH_i là đường cong cắt trục hoành tại $\Delta pH = 0$ cho ta giá trị pH đẳng điện (pH_{PZC}).

Nghiên cứu ảnh hưởng của pH lên quá trình hấp phụ

Cho vào 8 bình tam giác dung tích 250 mL chứa 200 mL dung dịch thuốc nhuộm RDB nồng độ 30 mg/L, điều chỉnh pH của dung dịch lần lượt là 4,5, 6, 7, 8, 9, 10 và 12. Cho vào mỗi bình 0,05 g vật liệu ZIF-67. Các bình được đậy kín và lắc trên máy lắc IKA HS/KS 260 trong 24 giờ. Sau đó lọc bỏ chất rắn và xác định nồng độ còn lại của dung dịch CGR.

Nghiên cứu đẳng nhiệt hấp phụ RDB lên vật liệu ZIF-67

Chuẩn bị 6 bình nón chứa 200 ml dung dịch thuốc nhuộm RDB nồng độ 30 mg/L, thêm vào mỗi bình với khối lượng vật liệu tăng dần 0.015 đến 0.05 gam, đậy kín và lắc hỗn hợp đều trong 24 giờ ở nhiệt độ phòng để đảm bảo quá trình hấp phụ đạt cân bằng. Dung dịch sau khi lắc được ly tâm loại bỏ phần rắn và xác định nồng độ của thuốc nhuộm còn lại trong dung dịch bằng phương pháp quang phổ UV-Vis tại bước sóng, $\lambda_{max} = 600$ nm. Dung lượng hấp phụ cân bằng được tính theo phương trình (3)

$$q_e = \frac{V \cdot (C_0 - C_e)}{m} \tag{3}$$

Trong đó q_e (mg/g) dung lượng hấp phụ tại thời điểm cân bằng; C_0 (mg/L) là nồng độ thuốc nhuộm ban đầu; C_e là nồng độ thuốc nhuộm tại thời điểm cân bằng; V (L) là thể tích của dung dịch màu ; và m (g) là khối lượng của ZIF-67.

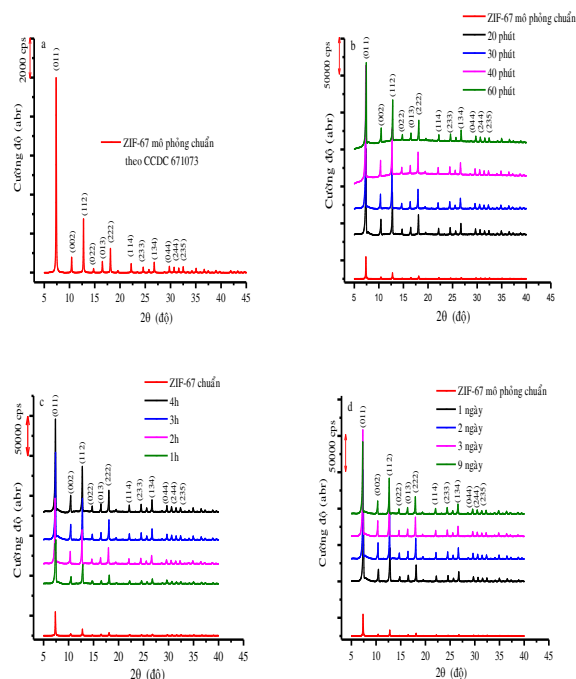
Kết quả và thảo luận

Đặc trưng vật liệu ZIF-67

Hình 1 trình bày giản đồ XRD của các mẫu ZIF-67 được tổng hợp bằng phương pháp vi sóng (MW-ZIF-67), dung môi nhiệt tại nhiệt độ phòng (RT-ZIF 67) và dung môi nhiệt tại 100 °C (ST-ZIF-67). Kết quả cho thấy tất cả các peak nhiễu xạ được quan sát rõ và có sự đồng nhất cao so với mẫu mô phỏng chuẩn của ZIF-67 theo CCDC 671073 [12]. Cường độ nhiễu xạ mạnh của các mặt (011), (002), (112), (013), (222), (114), (233), (134), (044), (244), (235) tại các giá trị 2 θ tương ứng 7,58; 10,08; 12,68; 14,64; 16,38; 17,98; 22,24; 25,00; 26,06; 29,06; 31,02; 32,06 và 33,32° được quan sát trên giản đồ XRD. Điều này cho thấy tất cả các mẫu thu được là ZIF-67 với pha tinh khiết và độ kết tinh cao. Kích thước tinh thể (D) được tính theo phương trình Sherrer (2)

cho thấy D của mẫu MW-ZIF-67 là 1,622 nm trong 40 phút, D của mẫu ST-ZIF-67 trong 1 giờ là 1,482 nm và D của mẫu RT-ZIF-67 trong 3 ngày là 1,464 nm. Điều này cho thấy mẫu tổng hợp bằng phương pháp vi sóng có độ kết tinh rất cao so với các mẫu được xử lý bằng phương pháp dung nhiệt tại nhiệt độ phòng và 100°C.

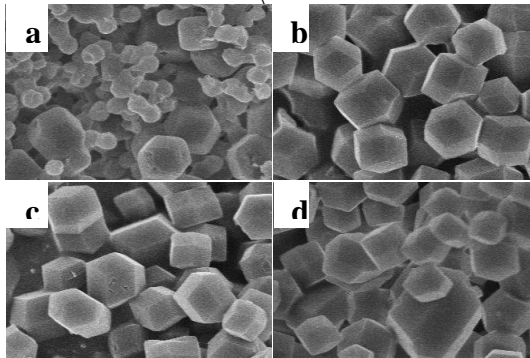
Các mẫu tổng hợp bằng phương pháp dung môi nhiệt tại nhiệt độ phòng trong một ngày, hai ngày, ba ngày và chín ngày cho thấy các hạt có hình dạng không đồng đều. Mẫu tại thời gian một ngày có khuynh hướng kết tụ và bề mặt tinh thể không sắc nét. Nhưng khi các mẫu ZIF-67 được tổng hợp bằng phương pháp dung môi nhiệt tại 100°C trong 1, 2, 3 và 4 giờ. Có thể thấy kích thước hạt bắt đầu tăng khi thời gian phản ứng tăng và đạt đến gần 2000 nm sau 4 giờ (835 nm sau 1 giờ). Tại thời gian phản ứng ngắn, tồn tại cả hạt lớn và hạt nhỏ. Tuy nhiên, khi thời gian phản ứng kéo dài thì các hạt nhỏ bị tiêu hao do ảnh hưởng của cơ chế chín muối Ostwald để tạo ra những hạt đồng đều và lớn hơn.



Hình 1: Giản đồ XRD của ZIF-67 tổng hợp bằng các phương pháp khác nhau: (a) Mẫu ZIF-67 chuẩn; (b) Phương pháp vi sóng ở các thời gian khác nhau; (c) Phương pháp dung nhiệt tại 100 °C và (d) Phương pháp dung nhiệt tại nhiệt độ phòng

Hình 2 ảnh SEM của các mẫu ZIF-67 được xử lý với các thời gian vi sóng khác nhau. Những tinh thể đa diện hình thành không đồng đều và có khuynh hướng kết tụ lại tạo các hạt đa diện nhỏ sau 20 phút bức xạ vi

sóng. Kích thước hạt trung bình khoảng 721 nm (Hình 2a). Khi thời gian bức xạ vi sóng tăng lên từ 30 đến 40 phút thì các mặt đa diện của hạt thể hiện rất rõ ràng, trong đó những tinh thể nhỏ bị tiêu hủy để hình thành những tinh thể lớn hơn.



Hình 2: Ảnh SEM của ZIF-67 được tổng hợp bởi phương pháp hỗ trợ vi sóng (a: 20 phút; b: 30 phút; c: 40 phút và d: 60 phút)

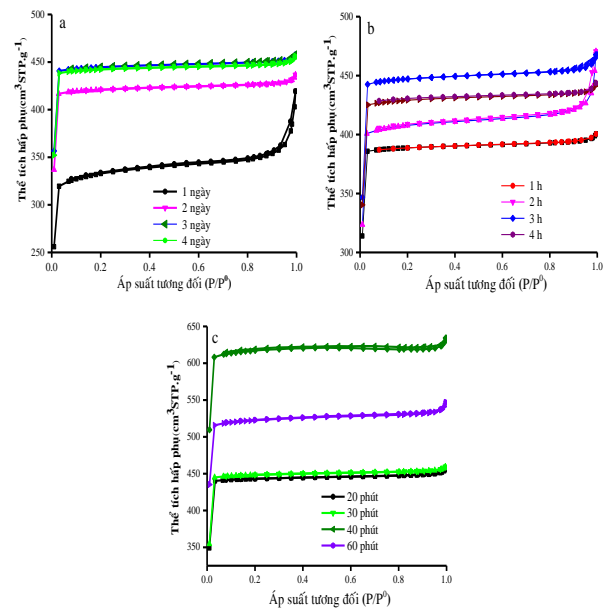
Do sự phát triển của nhân theo cơ chế chín muối Ostwald, các hạt có hình dạng đồng nhất, đồng đều và kích thước lớn hơn (trung bình khoảng 1000 nm) (Hình 2b, c). Tuy nhiên, khi kéo dài thời gian bức xạ vi sóng lên 60 phút thì hình dạng và kích thước tinh thể trở nên không đồng đều; kích thước hạt có khuynh hướng tăng. Kích thước hạt của mẫu MW-ZIF-67 tại 40 phút bức xạ vi sóng có độ lệch chuẩn nhỏ hơn so với những mẫu của ZIF-67 khác.

Phương pháp vi sóng cho hiệu suất tổng hợp ZIF-67 cao trong khoảng thời gian ngắn. Bảng 1 biểu diễn tỷ lệ % của ZIF-67 thu được dựa trên Cobalt (Co) đối với các phương pháp khác nhau. ZIF-67 tổng hợp ở nhiệt độ phòng cho hiệu suất rất thấp và cần thời gian của quá trình tổng hợp dài, trong khi đó hiệu suất có thể được cải thiện khi tổng hợp được thực hiện trong điều kiện dung nhiệt tại 100°C. Tuy nhiên, tổng hợp vi sóng trong 40 phút cho hiệu suất 95%, có hiệu suất tương đương của phương pháp dung nhiệt trong 4 giờ.

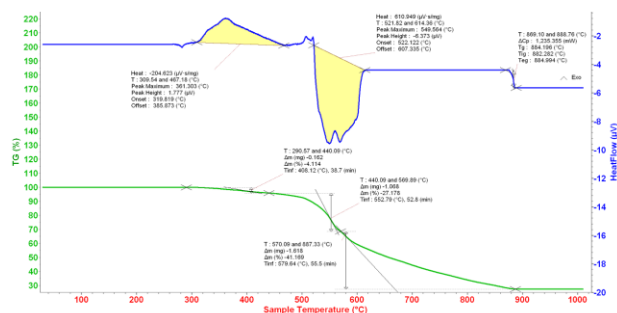
Bảng 1: Hiệu suất tổng hợp ZIF-67 với các phương pháp khác nhau

t(phút)	H(%) (MW-ZIF-67)	t(phút)	H(%) (ST-ZIF-67)	t(phút)	H(%) (RT-ZIF-67)
20	85,7	60	72,5	1	50,4
30	89,7	120	80,5	2	80,9
40	95,0	180	87,3	3	88,9
60	95,3	240	94,8	6	94,5
120	96,1	300	95,1	9	94,8

Đặc tính xốp của ZIF-67 được nghiên cứu qua đẳng nhiệt hấp phụ và giải hấp khí Nitơ được thể hiện trong hình 3. Kết quả cho thấy tất cả các đường đẳng nhiệt thuộc loại đẳng nhiệt hấp phụ loại I theo phân loại IUPAC. Sự tăng đáng kể thể tích hấp phụ tại áp suất tương đối thấp cho thấy sự tồn tại vi xốp trong tất cả mẫu ZIF-67. Ngoài ra sự tăng lượng khí N₂ được hấp phụ gần P/P₀ = 1, điều này cũng cho thấy độ xốp bên trong giữa các hạt ZIF-67 lớn. Diện tích bề mặt riêng tính theo mô hình BET của các mẫu ZIF-67 được tổng hợp bằng các phương pháp truyền thống giống có S_{BET}= 316–1319 m²/g, các kết quả này giống với các nghiên cứu trước đây [5]. Một điểm nổi bật được thấy ở ZIF-67 được tổng hợp bằng phương pháp vi sóng sở hữu một diện tích bề mặt và thể tích vi xốp rất lớn (0,98 cm³/g và 1935 m²/g) so với nghiên cứu trước đây của Li và cộng sự [11].



Hình 3: Đẳng nhiệt hấp phụ và giải hấp phụ nitơ của ZIF-67. a) ZIF-67 tổng hợp ở nhiệt độ phòng; b) ZIF-67 tổng hợp tại 100 °C ; c) ZIF-67 tổng hợp hỗ trợ vi sóng

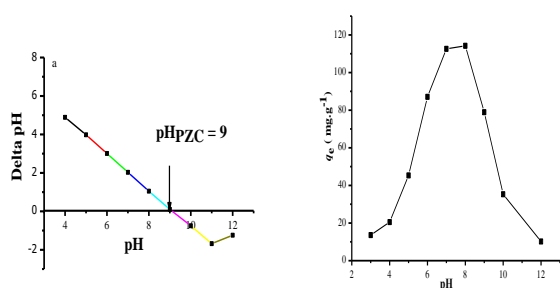


Hình 4: Giản đồ phân tích trọng lượng theo nhiệt độ của mẫu ZIF-67 được tổng hợp bằng phương pháp vi sóng trong thời gian 40 phút

Hình 4 trình bày biểu đồ TG-DSC của ZIF-67. Có thể thấy ZIF-67 trước tiên mất khối lượng từ nhiệt độ phòng đến 500°C ứng với 4,11% do sự thoát những phân tử nước và các phân tử khí từ các hốc. Mất khối lượng lần hai trong khoảng nhiệt độ 500-850°C, ứng với 68,247%. Đây có thể do sự phân hủy các phối tử hữu cơ. Điều này cho thấy vật liệu ZIF-67 rất bền nhiệt đến 500°C.

Xác định điểm đẳng điện của ZIF-67 và khảo sát ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ

Chọn mẫu ZIF-67 được tổng hợp bằng phương pháp vi sóng trong thời gian 40 phút để tiến hành các nghiên cứu tiếp theo.



Hình 5: a) pH_{ZPC} (zero point charge) được xác định bằng phương pháp dịch chuyển pH; b) Ảnh hưởng của pH lên dung lượng hấp phụ CGR

Điểm đẳng điện của ZIF-67 được xác định bằng phương pháp dịch chuyển pH là khoảng 9 hình 5a. Khi pH của dung dịch nhỏ hơn pH_{ZPC} (<9), bề mặt ZIF-67 tích điện dương, và khi pH của dung dịch lớn hơn 9, bề mặt ZIF-67 tích điện âm. Kết quả trên hình 5b cho thấy dung lượng tăng mạnh khi pH = 5 – 8, sau đó dung lượng hấp phụ giảm mạnh khi pH > 9 do bề mặt tích điện âm ZIF-67 đẩy các tiểu phân mang điện tích âm của RDB thông qua lực đẩy tĩnh điện. Cơ chế tương tác tĩnh điện này tương tự với cơ chế hấp phụ của axit phthalic[13] và axit p-arsanilic trên ZIF-8 [14]. Sự tương tác chồng π - π giữa những vòng thơm của RDB và các vòng thơm imidazolone của khung ZIF-67 cũng tạo ra một sự hấp phụ hiệu quả đối với RDB. Trong thực tế, sự tương tác này được sử dụng để giải thích dung lượng hấp phụ cao của các chất hấp phụ chứa carbon lai hóa sp^2 với chất bị hấp phụ chứa vòng thơm trong cấu trúc phân tử. Thêm vào đó, sự phối trí của những nguyên tử nitơ và oxy trong phân tử RDB với những ion Co^{2+} trong khung ZIF-67 cũng được cho là góp phần vào sự hấp phụ RDB.

Nghiên cứu đẳng nhiệt hấp phụ

Đẳng nhiệt hấp phụ được nghiên cứu ở nhiệt độ phòng và hai mô hình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir, Freundlich được sử dụng nghiên cứu.

Mô hình đẳng nhiệt Langmuir dạng tuyến tính được biểu diễn qua phương trình 4 [15, 16]

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{\text{mom}} \cdot K_L \cdot C_e} + \frac{1}{q_{\text{mom}}} \quad (4)$$

Sự tương thích của mô hình đẳng nhiệt Langmuir thường được biểu diễn bằng hằng số phân tách không thứ nguyên R_L [17]

$$R_L = \frac{1}{1 + C_0 \cdot K_L} \quad (5)$$

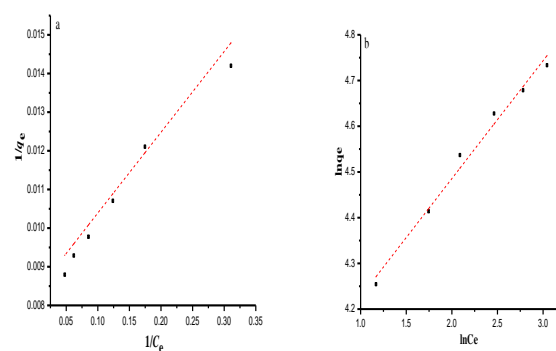
Nếu: $R_L > 1$: không thuận lợi và $0 < R_L < 1$: thuận lợi

Phương trình Freundlich dạng tuyến tính được diễn tả qua phương trình 6 [15, 18]

$$\ln q_e = \frac{1}{n} \cdot \ln C_e + \ln K_F \quad (6)$$

Trong đó q_{mom} là dung lượng hấp phụ đơn lớp cực đại (mg/g); K_L , K_F là hằng số cân bằng hấp phụ Langmuir, Freundlich (L/mg); q_e (mg/g) là dung lượng hấp phụ tại thời điểm cân bằng và C_e (mg/L) là nồng độ RDB tại thời điểm cân bằng và n là một tham số thực nghiệm.

Từ các kết quả thực nghiệm ở Bảng 2 và hình 6, cả hai mô hình đều cho hệ số xác định cao ($R^2 = 0,98$) và theo quan điểm thống kê, đường hồi quy tuyến tính giữa $1/C_e$ với $1/q_e$ và $\ln C_e$ với $\ln q_e$ có ý nghĩa thống kê bởi vì giá trị $p < 0,05$ cho cả hai mô hình. Hơn nữa, các thông số đặc trưng (như R_L đối với đẳng nhiệt Langmuir và n đối với đẳng nhiệt Freundlich) là thích hợp với R_L trong khoảng 0 đến 1 và giá trị của $n = 3,2 \div 3,8$ [17, 19].



Hình 6: Đồ thị mô hình đẳng nhiệt Langmuir (a) và mô hình Freundlich (b) của hấp phụ RDB trên ZIF-67

Bảng 2: Các thông số mô hình đẳng nhiệt Langmuir và Freundlich tại nhiệt độ phòng

Mô hình đẳng nhiệt Langmuir				Mô hình đẳng nhiệt Freundlich			
q_{max} (mg/g)	K_L (L/mg)	R^2	P	K_f (L/g)	n	R^2	P
123,5	0,39	0,98	<0,05	3,97	3,8	0,98	<0,05

Việc phân tích trên cho phép kết luận rằng các dữ liệu hấp phụ đẳng nhiệt thực nghiệm của thuốc nhuộm RDB trên vật liệu ZIF-67 có sự tương thích với cả hai mô hình đẳng nhiệt Langmuir và Freundlich. Có nghĩa rằng hấp phụ đơn lớp và tồn tại bề mặt không đồng nhất trên chất hấp phụ. Một điểm nổi trội là ZIF-67 cho thấy khả năng hấp phụ rất cao đối với thuốc nhuộm RDB (123,5 mg/g). Dung lượng hấp phụ của ZIF-67 đối với RDB cao hơn từ 2 đến 5 lần dung lượng hấp phụ của các chất hấp phụ đã được công bố trong các nghiên cứu trước đây [20-22].

Kết luận

ZIF-67 được tổng hợp thành công bằng phương pháp hỗ trợ vi sóng. Các kết quả cho thấy phương pháp vi sóng có rất nhiều ưu điểm vượt trội so với các phương pháp tiếp cận thông thường về thời gian tổng hợp, vật liệu có hình thái đồng nhất, độ kết tinh cao, diện tích bề mặt lên đến 1935 m²/g và hiệu suất sản phẩm thu được cao (95%) trong thời gian vi sóng trong 40 phút.

pH của dung dịch ảnh hưởng rất lớn đến khả năng hấp phụ của ZIF-67, dung lượng hấp phụ tăng mạnh khi pH = 5 – 8, sau đó giảm mạnh khi pH > 9.

Các số liệu hấp phụ đẳng nhiệt thực nghiệm của thuốc nhuộm RDB trên vật liệu ZIF-67 có sự tương thích với cả hai mô hình đẳng nhiệt Langmuir và Freundlich. Dung lượng hấp phụ RDB của ZIF-67 là 123,5 mg/g, ZIF-67 có thể xem như một trong những chất hấp phụ MOFs hứa hẹn để loại bỏ màu thuốc nhuộm từ dung dịch nước.

Tài liệu tham khảo

1. M.P. Suh, H.J. Park, T.K. Prasad, D.-W. Lim, *Chemical reviews*, 112 (2012) 782-835. <https://doi.org/10.1021/cr200274s>
2. J. Lee, O.K. Farha, J. Roberts, K.A. Scheidt, S.T. Nguyen, J.T. Hupp, *Chemical Society Reviews*, 38 (2009) 1450-1459. <https://doi.org/10.1039/B807080F>

3. L.E. Kreno, K. Leong, O.K. Farha, M. Allendorf, R.P. Van Duyne, J.T. Hupp, *Chemical reviews*, 112 (2012) 1105-1125. <https://doi.org/10.1021/cr200324t>
4. D. Farrusseng, S. Aguado, C. Pinel, *Angewandte Chemie International Edition*, 48 (2009) 7502-7513. <https://doi.org/10.1002/anie.200806063>
5. J. Qian, F. Sun, L. Qin, *Materials Letters*, 82 (2012) 220-223. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2012.05.077>
6. A.F. Gross, E. Sherman, J.J. Vajo, *Dalton transactions*, 41 (2012) 5458-5460. <https://doi.org/10.1039/C2DT30174A>
7. E.-X. Chen, H. Yang, J. Zhang, *Inorganic chemistry*, 53 (2014) 5411-5413. <https://doi.org/10.1021/ic500474j>
8. K.-Y.A. Lin, H.-A. Chang, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 53 (2015) 40-45. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2015.02.027>
9. H. Zhang, J. Zhong, G. Zhou, J. Wu, Z. Yang, X. Shi, *Journal of Nanomaterials*, 2016 (2016). <https://doi.org/10.1021/jacs.8b13889>
10. M. Wang, X. Jiang, J. Liu, H. Guo, C. Liu, *Electrochimica Acta*, 182 (2015) 613-620. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.08.116>
11. Y. Li, K. Zhou, M. He, J. Yao, *Microporous and Mesoporous Materials*, 234 (2016) 287-292. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2016.07.039>
12. C.R. Groom, I.J. Bruno, M.P. Lightfoot, S.C. Ward, *Acta Crystallographica Section B: Structural Science, Crystal Engineering and Materials*, 72 (2016) 171-179. <https://doi.org/10.1107/S2052520616003954>
13. N.A. Khan, B.K. Jung, Z. Hasan, S.H. Jung, *Journal of Hazardous Materials*, 282 (2015) 194-200. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.03.047>
14. B.K. Jung, J.W. Jun, Z. Hasan, S.H. Jung, *Chemical Engineering Journal*, 267 (2015) 9-15. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.12.093>
15. M. Fathi, A. Asfaram, A. Farhangi, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 135 (2015) 364-372. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2014.07.008>
16. I. Langmuir, *Journal of the American chemical society*, 38 (1916) 2221-2295. <https://doi.org/10.1021/ja02268a002>
17. [17]. A. Asfaram, M. Ghaedi, S. Hajati, A. Goudarzi, E.A. Dil, *Ultrasonics sonochemistry*, 34 (2017) 1-12. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2016.05.011>
18. H. Freundlich, *J. Phys. Chem*, 57 (1906) 1100-1107.

19. S.-C. Ma, J.-L. Zhang, D.-H. Sun, G.-X. Liu, *Applied Surface Science*, 359 (2015) 48-54. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.09.133>
20. M.T. Thanh, T.V. Thien, P.D. Du, N.P. Hung, D.Q. Khieu, *Journal of Porous Materials*, 25 (2018) 857-869. <https://doi.org/10.1007/s10934-017-0498-7>
21. N.F. Cardoso, R.B. Pinto, E.C. Lima, T. Calvete, C.V. Amavisca, B. Royer, M.L. Cunha, T.H. Fernandes, I.S. Pinto, *Desalination*, 269 (2011) 92-103. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.10.047>
22. V. Ranjusha, R. Pundir, K. Kumar, M. Dastidar, T. Sreekrishnan, *Journal of environmental science and health Part A*, 45 (2010) 1256-1263. <https://doi.org/10.1080/10934529.2010.493812>