



Nghiên cứu tổng hợp vật liệu khung hữu cơ - kim loại MIL-53 (Fe)/Fe₃O₄ và khả năng hấp phụ xử lý chất màu Congo đỏ trong môi trường nước

Synthesis of metal organic framework MIL-53 (Fe)/Fe₃O₄ and adsorption ability of Congo Red in water environment

Đặng Thị Minh Huệ*, Trần Văn Châu, Hoàng Thị Linh Giang, Trần Thị Luyến, Huỳnh Đăng Chính

Viện Kỹ thuật Hóa học, Trường Đại học Bách khoa Hà Nội, Số 1 Đại Cồ Việt, Hà Nội, Việt Nam

*Email: hue.dangthiminh@hust.edu.vn

ARTICLE INFO

Received: 15/2/2021

Accepted: 20/5/2021

Keywords:

MOFs, MIL-53, adsorption, organic dye.

ABSTRACT

Composite materials MIL-53(Fe)/Fe₃O₄ have been successfully synthesized on the basis of MIL-53 metal organic framework materials by hydrothermal method. Material characteristics were studied through XRD, SEM methods. The material has good adsorption capacity of the Congo Red pigment. The Congo Red adsorption activity of the composite material was investigated. The results showed that the adsorption efficiency of Congo Red of MIL-53(Fe)/Fe₃O₄ reached 98.89% after only 5 minutes, with the concentration of 2.227 mg/l in Congo red solution. The Congo Red adsorption process of MIL-53 (Fe)/Fe₃O₄ follows the Freundlich isothermal adsorption model.

Giới thiệu chung

Vật liệu khung kim loại hữu cơ (MOFs) là những vật liệu tinh thể xốp trong đó kim loại được khóa vào một vị trí để tạo ra hình dạng hình học cứng và xốp, các cầu nối hữu cơ có vai trò kết nối các nguyên tử hoặc nhóm kim loại với nhau hình thành hình dạng tinh thể. Do tính linh hoạt về cấu trúc, diện tích bề mặt lớn và kích thước lỗ mao quản có thể thay đổi dễ dàng, MOFs có nhiều ứng dụng rộng rãi trong các lĩnh vực như hấp phụ và lưu trữ khí, phân tách, xúc tác, cảm biến, nhận dạng phân tử, phân phối thuốc, quang học phi tuyến tính, phát quang, [1-12]... Vật liệu MOFs có diện tích bề mặt riêng lớn, lớn hơn nhiều so với những vật liệu mao quản khác. [13]

MIL-53(Fe) được cấu tạo từ các chuỗi vô hạn của các đơn vị bát diện {FeO₄(OH/F)₂} liên kết chéo với nhau

bởi phối tử 1,4 benzenddicarboxylat (BDC) để tạo ra một mạng 3D trong đó các ống mao quản một chiều chạy song song với đường trục vô cơ của cấu trúc. MIL-53(Fe) được biết đến như một vật liệu khung hữu cơ-kim loại có tính năng “thở” và cấu trúc linh hoạt, với các ứng dụng đa dạng trong lĩnh vực xúc tác, hấp phụ [13-15].

Trong nghiên cứu này, chúng tôi đặt nhiệm vụ tổng hợp vật liệu nanocomposite MIL-53(Fe)/Fe₃O₄ bằng phương pháp thủy nhiệt, và nghiên cứu khả năng hấp phụ chất màu Congo đỏ của vật liệu. Sự kết hợp giữa vật liệu khung hữu cơ - kim loại MIL-53(Fe) với vật liệu từ Fe₃O₄ nhằm mục đích làm tăng thể tích mao quản của vật liệu. Hơn nữa, do có thành phần Fe₃O₄ mang từ tính, vật liệu hấp phụ sẽ dễ dàng được thu hồi và tái sử dụng.

Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

Hóa chất

Hóa chất được sử dụng là các hóa chất tinh khiết dùng cho phân tích: sắt (III) clorua hexahydrat $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma Aldrich), axit terephthalic H_2BDC (Sigma Aldrich), dimetyl formamid $(\text{CH}_3)_2\text{NCHO}$ (Sigma Aldrich), metanol CH_3OH (Merck), etylen glycol $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$ 96% (Merck), natri axetat CH_3COONa (Sigma Aldrich), polyetylen glycol 600 $\text{H}(\text{OCH}_2\text{CH})_n\text{OH}$ (Sigma Aldrich).

Chế tạo vật liệu

Chế tạo bột Fe_3O_4

Mẫu bột Fe_3O_4 được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt. Hòa tan hỗn hợp gồm sắt (III) clorua hexahydrat, natri axetat và polyetylen glycol 600 vào trong dung dịch etylen glycol, khuấy đến khi đồng nhất. Chuyển dung dịch trên vào autoclave rồi thủy nhiệt ở 200°C trong vòng 8 giờ. Sau đó đem ly tâm, rửa, sấy và nghiền mịn thu được mẫu bột Fe_3O_4 .

Chế tạo vật liệu nanocomposite MIL-53(Fe)/ Fe_3O_4

Vật liệu MIL-53(Fe)/ Fe_3O_4 được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt. Hòa tan sắt (III) clorua hexahydrat và axit terephthalic vào dung dịch dimetyl formamid với tỷ lệ thích hợp. Phân tán bột Fe_3O_4 vào dung dịch trên rồi chuyển hệ dung dịch vào autoclave, thủy nhiệt ở 150°C trong 12 giờ. Sau đó đem ly tâm, rửa, sấy và nghiền mịn thu được mẫu bột vật liệu MIL-53(Fe)/ Fe_3O_4 .

Khảo sát khả năng hấp phụ Congo đỏ của MIL-53(Fe)/ Fe_3O_4

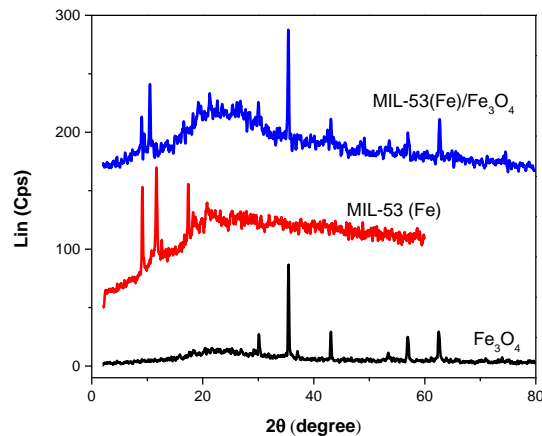
Các khối lượng vật liệu MIL-53(Fe)/ Fe_3O_4 được khảo sát trong khoảng từ 0,005 đến 0,01 g. Tiến hành hấp phụ như sau: cân các khối lượng thích hợp của MIL-53(Fe)/ Fe_3O_4 cho vào 50ml dung dịch Congo đỏ nồng độ 2.227 mg/l (pH ~7). Khuấy nhẹ trên máy khuấy từ. Sau mỗi khoảng thời gian nhất định, trích mẫu, ly tâm để loại bỏ MIL-53(Fe)/ Fe_3O_4 , đem đo trắc quang bằng máy UV-VIS.

Giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD) được đo trên máy X-ray D5005-SIEMENS tại khoa Hóa học, Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội với bức xạ $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$), góc quét 2θ thay đổi từ $5-70^\circ$, tốc độ quét $0,02^\circ/\text{s}$, nhiệt độ 25°C . Hình thái bề mặt của vật

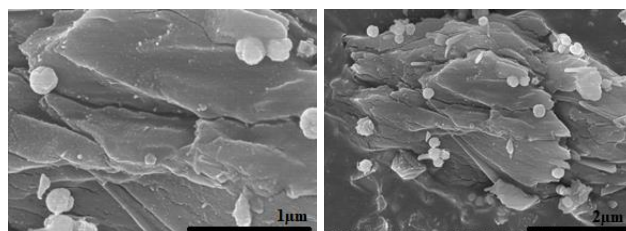
liệu được phân tích bằng kính hiển vi điện tử quét Hitachi S4800 tại Viện Vệ sinh Dịch tễ Trung Ương. Phổ UV-VIS của các dung dịch chất màu CGR trong quá trình khảo sát khả năng hấp phụ của vật liệu được đo trên máy Spectrometer Agilent 8453 tại Bộ môn Hóa Vô cơ - Đại cương, Đại học Bách Khoa Hà Nội.

Kết quả và thảo luận

Giản đồ nhiễu xạ tia X của mẫu bột Fe_3O_4 , MIL-53(Fe) và MIL-53(Fe)/ Fe_3O_4 được thể hiện trên Hình 1. Kết quả cho thấy, giản đồ nhiễu xạ của mẫu bột Fe_3O_4 có các pic ở các góc $2\theta \approx 30,1^\circ; 35,5^\circ; 43,1^\circ; 53,4^\circ; 56,9^\circ; 62,5^\circ$ tương ứng với các mặt mạng (220), (311), (400), (422), (511), (440) của tinh thể Fe_3O_4 , ngoài ra không còn xuất hiện các pic ở vị trí khác. Giản đồ nhiễu xạ của mẫu bột MIL-53(Fe) có các đỉnh nhiễu xạ ở các góc $2\theta \approx 9,13^\circ; 11,7^\circ; 17,4^\circ; 20,8^\circ; 25,3^\circ$ tương ứng với các pic đặc trưng của MIL-53(Fe). Trong mẫu vật liệu tổ hợp MIL-53(Fe)/ Fe_3O_4 , quan sát được các pic đặc trưng của cả hai vật liệu thành phần Fe_3O_4 và MIL-53(Fe) ở các vị trí góc $2\theta \approx 9^\circ; 10,5^\circ; 30^\circ; 35,4^\circ; 43^\circ; 53,6^\circ; 57^\circ; 62,6^\circ$. Điều này chứng tỏ vật liệu tổ hợp có chứa cả hai thành phần là Fe_3O_4 và MIL-53(Fe).



Hình 1: Giản đồ nhiễu xạ tia X của Fe_3O_4 , MIL-53(Fe) và vật liệu tổ hợp MIL-53(Fe)/ Fe_3O_4



Hình 2: Ảnh hiển vi điện tử quét SEM của vật liệu MIL-53(Fe)/ Fe_3O_4

Hình thái của vật liệu MIL-53(Fe)/Fe₃O₄ được trình bày ở Hình 2. Kết quả SEM cho thấy rõ sự có mặt của hai pha trong vật liệu composite MIL-53(Fe)/Fe₃O₄.

Bảng 1 và Hình 3 trình bày kết quả hấp phụ chất màu Congo đỏ của vật liệu MIL-53(Fe)/Fe₃O₄ theo thời gian. Khối lượng Congo đỏ được dùng cho thí nghiệm là 0,01 g/50 mL dung dịch CGR. Kết quả cho thấy, trong 1 phút đầu tiên, quá trình hấp phụ diễn ra rất nhanh. Sau 2 phút, vật liệu MIL-53(Fe)/Fe₃O₄ hấp phụ được 86,34% lượng Congo đỏ. Cân bằng hấp phụ đạt được sau thời gian 8 phút.

Bảng 1: Khảo sát quá trình hấp phụ Congo đỏ của MIL-53(Fe)/Fe₃O₄ theo thời gian

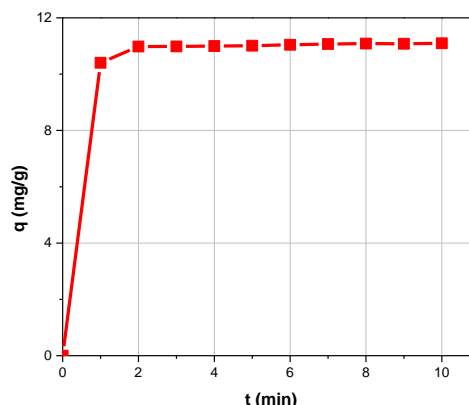
T (phút)	C ₀ (mg/L)	C _t (mg/L)	q _t (mg/g)
0	2.227	2.227	0
1	2.227	0.146	10.404
2	2.227	0.031	10.980
3	2.227	0.030	10.983
4	2.227	0.027	10.998
5	2.227	0.025	11.011
6	2.227	0.018	11.044
7	2.227	0.013	11.069
8	2.227	0.010	11.084
9	2.227	0.010	11.084
10	2.227	0.010	11.084

Hai mô hình đẳng nhiệt hấp phụ phổ biến nhất để mô tả trạng thái cân bằng hấp phụ là phương trình Langmuir (1) và phương trình Freundlich (2):

$$q_e = \frac{k_L C_e q_m}{1 + k_L C_e} \quad (1)$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{k_L q_m} + \frac{C_e}{q_m}$$

$$\ln q_e = \ln k_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (2)$$



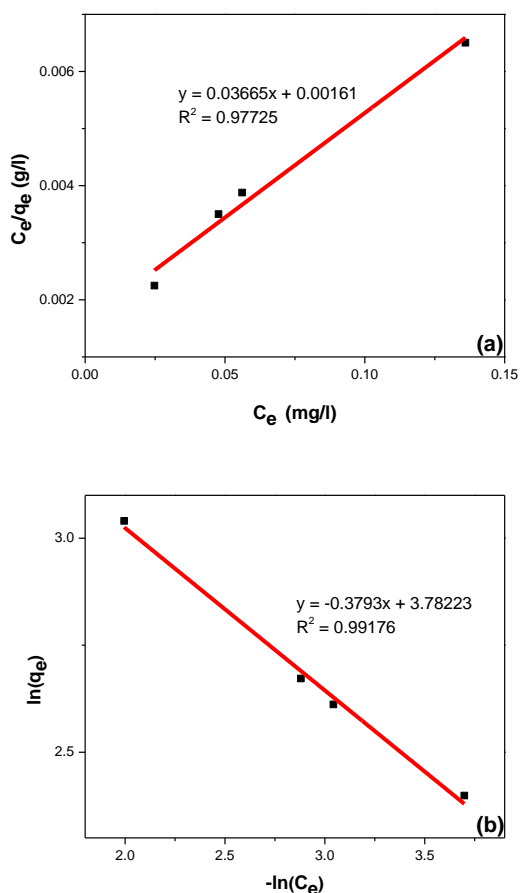
Hình 3: Đồ thị khảo sát quá trình hấp phụ Congo đỏ của MIL-53(Fe)/Fe₃O₄ theo thời gian

Trong đó: q_e: dung lượng hấp phụ tại thời điểm cân bằng(mg/g); q_m:dung lượng hấp phụ cực đại (mg/g); C_e: nồng độ chất bị hấp phụ tại thời điểm cân bằng (mg/L); k_L:hằng số cân bằng hấp phụ Langmuir (L/mg); n: hằng số chỉ cường độ hấp phụ; k_f: hằng số cân bằng hấp phụ Freundlich.

Các giá trị C_e và q_e cho tính toán thu được từ thực nghiệm như sau: cân các khối lượng của MIL-53(Fe)/Fe₃O₄ cho vào 50ml dung dịch Congo đỏ nồng độ 2.227 mg/l (pH ~7). Khuấy nhẹ trên máy khuấy từ. Sau khi đạt cân bằng hấp phụ, trích mẫu, ly tâm để loại bỏ MIL-53(Fe)/Fe₃O₄, đem đo trắc quang bằng máy UV-VIS để xác định nồng độ cân bằng C_e và dung lượng hấp phụ cân bằng q_e. Các kết quả được trình bày trong bảng 2.

Bảng 2: Ảnh hưởng của khối lượng chất hấp phụ MIL-53(Fe)/Fe₃O₄ đến dung lượng hấp phụ cân bằng q_e

Khối lượng chất hấp phụ (g)	C ₀ (mg/l)	C _e (mg/l)	q _e (mg/g)	E(%)
0.005	2.227	0.136	20.910	93.89
0.0075	2.227	0.056	14.472	97.48
0.008	2.227	0.048	13.621	97.86
0.009	2.227	0.025	11.011	98.89



Hình 4: Dạng tuyến tính của mô hình hấp phụ Langmuir (a) và Freundlich (b)

k_L , q_m được xác định dựa vào phương trình tuyến tính hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir biểu diễn sự phụ thuộc của C_e/q_e vào C_e ; k_f và $1/n$ được xác định dựa vào phương trình đường thẳng Freundlich biểu diễn sự phụ thuộc của $\ln(q_e)$ vào $\ln(C_e)$. Kết quả tính toán theo hai mô hình đẳng nhiệt hấp phụ được trình bày trong Bảng 3 và hình 4(a,b). Từ kết quả tính toán cho thấy hệ số tương quan R^2 trong mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Freundlich khá tốt, đạt 0,9918, lớn hơn giá trị R^2 trong mô hình Langmuir. Kết quả này cho thấy mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Freundlich phù hợp với quá trình hấp phụ Congo đỏ của vật liệu tổ hợp MIL-53(Fe)/Fe₃O₄.

Bảng 3: Hằng số hấp phụ k và hệ số tương quan R^2 cho hấp phụ CGR với mô hình đẳng nhiệt khác nhau

Mô hình Langmuir			Mô hình Freundlich		
k_L (L/mg)	q_m (mg/g)	R^2	N	k_f (mg) ^{1-1/n} L ^{1/n} g ⁻¹	R^2
22,76	27,29	0.9773	2,64	43,91	0.9918

Kết luận

(i) Vật liệu MIL-53(Fe)/Fe₃O₄ được tổng hợp thành công bằng phương pháp thủy nhiệt. Các đặc trưng vật liệu được khảo sát qua kết quả XRD, SEM; (ii) Khả năng hấp phụ chất màu Congo đỏ của vật liệu đã được khảo sát. Kết quả hấp phụ cho thấy chỉ sau 2 phút, vật liệu MIL-53(Fe)/Fe₃O₄ hấp phụ được 86,34% lượng Congo đỏ. Cân bằng hấp phụ đạt được sau 8 phút; (iii) Quá trình hấp phụ Congo đỏ của MIL-53(Fe)/Fe₃O₄ phù hợp với mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Freundlich với độ tương quan R^2 là 0,9918.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Trường Đại học Bách Khoa Hà Nội trong đề tài mã số T2020-PC-217.

Tài liệu tham khảo

1. M Eddaoudi, D.B. Moler, H. Li, B. Chen, T. M Reineke, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Acc. Chem. Res.* **34** (2001), 319-330. <http://doi.org/10.1021/ar000034b>
2. Rowsell JLC and Y. OM, *Micr. Mes. Mat.* **73** (2004), 3-14. <http://doi.org/10.1016/j.micromeso.2004.03.034>
3. Horcajada P, Serre C, Vallet-regi M, Sebban M, Taulelle F, and F. G, *Angew Chemie Int. Ed.* **45** (2006), 5974-5978. <http://doi.org/10.1002/anie.200601878>
4. Gérard Férey, *Chem. Soc. Rev.* **37** (2008), 191-214. <http://doi.org/10.1039/B618320B>.
5. Patricia Horcajada, Christian Serre, Guillaume Maurin, Naseem A. Ramsahye, Francisco Balas, María Vallet-Regí, Muriel Sebban, Francis Taulelle, and Gérard Férey, *J. Ame. Chem. Soc. Rev.* **130** (2008), 6774-6780. <http://doi.org/10.1021/ja710973k>.
6. Kerbellec N *et al*, *Chem. A Eur. J.* **32** (2008), 584-587. <https://doi.org/10.1039/B719146D>
7. Babarao R and J. J, *J. Phys. Chem.* **113** (2009), 18287-18291. <https://doi.org/10.1021/jp906429s>.
8. Horike S, Shimomura S, and K. S, *Nat. Chem.* **1** (9) (2009), 695-704. <https://doi.org/10.1038/nchem.444>.
9. Lee J, Farha OK, Roberts J, Scheidt KA, Nguyene ST, and H. JT, *Chem. Soc. Rev.* **38** (2009), 1450-1459. <https://doi.org/10.1039/B807080F>.

10. Yamada T and K. H, J. Ame. Chem. Soc. 131 (2009), 6312-6313. <https://doi.org/10.1021/ja809352y>.
11. Sanju Soni, Parmendra Kumar Bajpai, and C. Arora, Characterization and Application of Nanomaterials 2 (2019). <http://dx.doi.org/10.24294/can.v2i2.551>
12. Llewellyn PL, P. Horcajada, G. Maurin, T. Devic, N. Rosenbach, S. Bourrelly, C. Serre, D. Vincent, S. Loera-Serna, Y. Filinchuk, G. Férey, J. Ame. Chem. Soc. 131 (36) (2009), 13002–13008. <https://doi.org/10.1021/ja902740r>.
13. Jing-Jing Du, Yu-Peng Yuan, Jia-Xin Sun, Fu-Min Peng, Xia Jiang, Ling-Guang Qiu, An-Jian Xie, Yu-Hua Shen, Jun-Fa Zhu, J. Haz. Mat. 190 (1-3) (2011), 945–951. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.04.029>
14. Millange Franck, Walton Richard I., Israel J. Chem. 58 (9-10) (2018), 1019-1035. <https://doi.org/10.1002/ijch.201800084>
15. Ai L, Li L, Zhang C, Fu J, J. J., Chem. A Eur. J. 19 (45) (2013), 15105–8. <https://doi.org/10.1002/chem.201303051>.