

LOẠI BỎ RHODAMINE B TRONG DUNG DỊCH NƯỚC BẰNG MIL-53(Al) PHA TẠP Zn/Fe

Phạm Đình Dũ

Viện Phát triển ứng dụng, Trường Đại học Thủ Dầu Một, Việt Nam

Email: dupd@tdmu.edu.vn

Lịch sử bài báo

Ngày nhận: 02/01/2024; Ngày nhận chỉnh sửa: 11/01/2024; Ngày duyệt đăng: 17/01/2024

Tóm tắt

Trong bài báo này, MIL-53(Al) và MIL-53(Al) pha tạp Zn/Fe đã được tổng hợp bằng phương pháp nhiệt dung môi trong N,N-dimethylformamide. Vật liệu được đặc trưng bằng cách sử dụng XRD, FT-IR, TG, EDX, SEM và đẳng nhiệt hấp phụ-khử hấp phụ nitrogen. Hoạt tính hấp phụ-xúc tác của vật liệu đã được đánh giá thông qua hiệu suất loại bỏ rhodamine B (RB) từ dung dịch nước. Kết quả cho thấy rằng sự pha tạp với Zn không thuận lợi cho sự hình thành cấu trúc MIL-53, trong khi đó, cấu trúc vật liệu hầu như không bị ảnh hưởng khi pha tạp với Fe. MIL-53(Al, Fe) có khả năng hấp phụ cũng như hoạt tính xúc tác cao hơn các mẫu vật liệu còn lại. RB được loại bỏ hoàn toàn sau 240 phút phản ứng trên xúc tác MIL-53(Al, Fe) ở 60°C (RB 10 mg/L; vật liệu 1,0 g/L; H₂O₂ 0,192 M; pH 7). Phản ứng phân hủy RB bởi H₂O₂ trên MIL-53(Al, Fe) xảy ra theo kiểu Fenton dị thể.

Từ khóa: Fenton dị thể, hấp phụ, MIL-53(Al) pha tạp Zn/Fe, Rhodamine B.

REMOVING RHODAMINE B FROM AQUEOUS SOLUTIONS BY Zn/Fe-DOPED MIL-53(Al)

Phạm Đình Dũ

Institute of Applied Technology, Thu Dau Mot University, Vietnam

Email: dupd@tdmu.edu.vn

Article history

Received: 02/01/2024; Received in revised form: 11/01/2024; Accepted: 17/01/2024

Abstract

In this paper, Zn/Fe-doped MIL-53(Al) and MIL-53(Al) were synthesized by solvothermal method in N,N-dimethylformamide. The material was characterized using XRD, FT-IR, TG, EDX, SEM, and nitrogen adsorption/desorption isotherms. This material's catalytic adsorption was evaluated via its removal efficiency of rhodamine B (RB) from aqueous solution. The results show that doping with Zn is not favorable for the MIL-53 structure formed, while the material structure is almost unaffected when doping with Fe. But, MIL-53(Al, Fe) has higher adsorption capacity and catalytic activity than the other material samples. It shows that RB was completely removed after 240 minutes of the reaction on MIL-53(Al, Fe) catalyst at 60°C (10 mg/L RB, 1.0 g/L of the catalyst, 0.192 M H₂O₂, pH 7). The decomposition reaction of RB by H₂O₂ on MIL-53(Al, Fe) occurs in a heterogeneous Fenton-like process.

Keywords: Adsorption, heterogeneous Fenton, Rhodamine B, Zn/Fe-doped MIL-53(Al).

DOI: <https://doi.org/10.52714/dthu.13.2.2024.1236>

Trích dẫn: Phạm, Đ. D. (2024). Loại bỏ Rhodamine B trong dung dịch nước bằng MIL-53(Al) pha tạp Zn/Fe. *Tạp chí Khoa học Đại học Đồng Tháp*, 13(2), 74-82. <https://doi.org/10.52714/dthu.13.2.2024.1236>.

Copyright © 2024 The author(s). This work is licensed under a CC BY-NC 4.0 License.

1. Đặt vấn đề

MIL-53 là loại vật liệu khung hữu cơ-kim loại (metal-organic framework, MOF) được các nhà khoa học ở Versailles (France) tổng hợp và đặt tên (Férey & cs., 2003). MIL-53(MIII) (MIL: Materials of Institute Lavoisier; $M^{III} = Fe, Al, Cr, Sc, Ga, In, \dots$) có công thức $M^{III}(OH) \cdot (O_2C-C_6H_4-CO_2) \cdot H_2O$, có tính linh hoạt hóa học lớn và độ bền hóa học cao (Chen & cs., 2013; Devic & cs., 2010; Gordon & cs., 2012; Naeimi & Faghihian, 2017). MIL-53 có khả năng ứng dụng làm xúc tác, hấp phụ, tách chất, lưu trữ khí để xử lý môi trường (Patil & cs., 2011; Du & cs., 2011; Rahmani & Rahmani, 2018; Malsche & cs., 2012).

Gần đây, một số nghiên cứu cho thấy rằng MOF có chứa thành phần đa kim loại có khả năng nâng cao hiệu suất hơn so với MOF đơn kim loại (Huang & cs., 2019; Rahmani & Rahmani, 2018). Rahmani & cs. (2018) đã sử dụng MIL-53(Al) và MIL-53(Al-Li) làm chất xúc tác cho phản ứng Friedel-Crafts của sự alkyl hóa benzene. Kết quả cho thấy cả hai xúc tác này đều có khả năng làm xúc tác cho phản ứng Friedel-Crafts và đều bền sau 14 giờ xúc tác ở 200 °C. Trong đó, MIL-53(Al-Li) có hiệu suất xúc tác cao hơn so với MIL-53(Al). Vật liệu khung hữu cơ-kim loại với các liên kết lưỡng kim loại MIL-53(Fe, Al) cũng đã được Huang & cs. (2019) điều chế và khảo sát tính chất hấp phụ của nó đối với glutathione từ dung dịch nước. Kết quả cho thấy dung lượng hấp phụ của MIL-53(Fe, Al) đối với glutathione cao hơn đáng kể so với MIL-53(Fe) hay MIL-53(Al), và chứng minh rằng MIL-53(Fe, Al) với liên kết lưỡng kim loại không phải là hỗn hợp cơ học đơn giản của MIL-53(Fe) và MIL-53(Al).

Rhodamine B (RB) là một đại diện quan trọng

của thuốc nhuộm xanthene, được sử dụng rộng rãi làm chất tạo màu trong hàng dệt may và thực phẩm, và cũng là chất huỳnh quang đánh dấu nước nổi tiếng. RB có đặc tính gây ung thư, độc tính sinh sản và phát triển, độc tính thần kinh và độc tính mãn tính đối với con người và động vật. RB là một chất ô nhiễm phẩm nhuộm hữu cơ bền điển hình và thường được chọn làm chất ô nhiễm tiêu biểu để đánh giá khả năng hấp phụ-xúc tác của vật liệu (Chen & cs., 2012).

Trong bài báo này, MIL-53(Al) và các vật liệu MIL-53(Al) pha tạp với Zn và/hoặc Fe sẽ được tổng hợp và ứng dụng làm chất hấp phụ-xúc tác để loại bỏ RB khỏi dung dịch nước.

2. Thực nghiệm

2.1. Tổng hợp MIL-53(Al) và MIL-53(Al) pha tạp Zn/Fe

Quy trình tổng hợp MIL-53(Al) được tham khảo từ tài liệu (Du & cs., 2011; Loiseau & cs., 2004). Các bước tiến hành cụ thể như sau: Hỗn hợp gồm 14,685 g aluminium chloride, 9,13 g terephthalic acid và 180 mL N,N-dimethylformamide được cho vào bình Teflon có bọc thép (dung tích 200 mL) và đặt vào tủ sấy ở 120°C trong 3 ngày. Sau đó, lọc, lấy sản phẩm rắn rửa với methanol, sấy khô thu được MIL-53(Al) mới tổng hợp. Nung MIL-53(Al) mới tổng hợp trong không khí ở 280°C trong 8 giờ để loại bỏ các phân tử terephthalic acid không tham gia phản ứng, thu được MIL-53(Al) tinh khiết.

MIL-53(Al) pha tạp Zn/Fe cũng được tổng hợp theo quy trình tương tự như trên với tiền chất tương ứng là $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ và $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ được cho vào hỗn hợp phản ứng trong quá trình tổng hợp vật liệu. Tỷ lệ hàm lượng các tiền chất và kí hiệu mẫu được trình bày ở Bảng 1.

Bảng 1. Kí hiệu mẫu và tỉ lệ mol các tiền chất pha tạp

Mẫu	Hàm lượng (g)			Tỉ lệ mol Al:Zn:Fe
	$AlCl_3$	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	$FeCl_3 \cdot 6H_2O$	
MIL-53(Al)	14,685	0	0	—
MIL-53(Al, Zn)	14,685	6,533	0	10:2:0
MIL-53(Al, Fe)	14,685	0	5,946	10:0:2
MIL-53(Al, Fe, Zn)	14,685	3,266	2,973	10:1:1

2.2. Phương pháp đặc trưng

Nhiễu xạ tia X (XRD) được thực hiện trên máy D8 Advance (Bruker, Germany) dùng tia bức xạ Cu K α ở vùng quét góc 2 θ trong khoảng 5–70°. Phân tích trọng lượng theo nhiệt độ (TG) được thực hiện

trên máy Labsys TG/dTG SETARAM. Đặc trưng của các nhóm chức trên bề mặt vật liệu được ghi bằng phổ FT-IR trên máy Jasco FT/IR-4600 (Japan), mẫu được phân tán trên nền KBr. Hàm lượng các nguyên tố có trong mẫu được phân tích bằng phương pháp

EDX trên máy JEOL (JED-2300 AnalysisStation). Ảnh hiển vi điện tử được quan sát bằng SEM (JMS-5300LV). Diện tích bề mặt riêng được xác định bằng phương pháp Brunauer-Emmett-Teller (SBET) từ dữ liệu đẳng nhiệt hấp phụ-khử hấp phụ nitrogen ở 77 K trên máy Tristar 3000. Trước khi đo, các mẫu được xử lý nhiệt với N₂ ở 200°C trong 5 giờ. Nồng độ RB trong dung dịch nước được xác định bằng phương pháp UV-Vis trên máy Jasco V-770 (Japan) tại $\lambda_{\max} = 554 \text{ nm}$.

2.3. Nghiên cứu loại bỏ RB trong dung dịch nước

2.3.1. *Đánh giá khả năng hấp phụ và xúc tác của vật liệu*

Khả năng hấp phụ của vật liệu được đánh giá bằng cách cho 0,1 g vật liệu vào bình tam giác chứa 50 mL dung dịch RB 10 mg/L, pH 7, tiến hành lắc bằng máy lắc ở nhiệt độ phòng trong 4 giờ để đạt được cân bằng hấp phụ-khử hấp phụ. Sau đó, lọc loại bỏ vật liệu và xác định nồng độ RB còn lại trong dung dịch.

Hoạt tính xúc tác của vật liệu cũng được đánh giá tương tự như quy trình ở trên với sự có mặt của H₂O₂ ở nồng độ 0,192 M.

Hiệu suất loại bỏ RB, H%, tính theo phương trình (1).

$$H\% = \frac{(C_o - C_e)}{C_o} \times 100 \quad (1)$$

Trong đó: C_o và C_e (mg/L) là nồng độ RB trong dung dịch ban đầu và lúc kết thúc thí nghiệm.

2.3.2. *Loại bỏ RB trong dung dịch nước với sự hiện diện của hydrogen peroxide*

Trong phần này, mẫu MIL-53(Al, Fe) đã được sử dụng để đánh giá khả năng loại bỏ RB trong dung dịch nước với sự có mặt của H₂O₂.

- Ảnh hưởng của pH

Vật liệu (0,1 g) được cho vào các bình tam giác chứa 50 mL dung dịch RB 10 mg/L và H₂O₂ 0,192 M ở pH xác định. Giá trị pH của dung dịch được điều chỉnh bằng 3 / 5 / 7 / 9 / 11 bởi dung dịch HCl 0,1 M hoặc NaOH 0,1 M. Sau đó, tiến hành lắc bằng máy lắc ở nhiệt độ phòng trong 4 giờ, lọc, xác định nồng độ RB còn lại trong dung dịch.

- Ảnh hưởng của nhiệt độ

Trong mỗi thí nghiệm, 0,1 g vật liệu được cho vào 100 mL dung dịch RB 10 mg/L và H₂O₂ 0,192 M, pH 7, trong bình cầu hai cổ (dung tích 500 mL) có

gắn sinh hàn hồi lưu. Tiến hành khuấy từ ở nhiệt độ xác định (30–60°C). Sau mỗi khoảng thời gian nhất định, 5 mL dung dịch được lấy ra, lọc loại bỏ vật liệu và xác định nồng độ RB còn lại.

- Hoàn nguyên vật liệu

Chất xúc tác sau sử dụng được thu hồi, rửa với methanol trong 30 phút (tỉ lệ 0,5 g/ 100 mL CH₃OH), lọc và sấy khô để tái sử dụng.

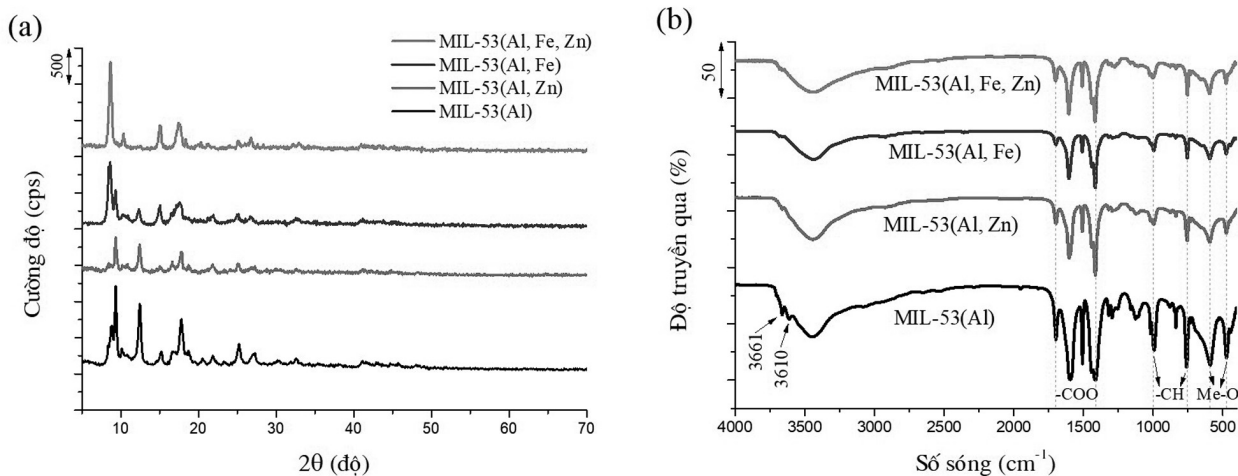
3. Kết quả và thảo luận

3.1. Tính chất cấu trúc và khả năng loại bỏ RB của vật liệu

Giản đồ XRD của mẫu MIL-53(Al) và các mẫu MIL-53(Al) pha tạp kim loại kẽm và/ hoặc sắt được trình bày ở Hình 1a. Các peak quan sát thấy ở 2 θ tại 8,7; 9,3; 10,2; 12,5; 15,1; 17,8; 20,4; 21,8; 25,2; 27,2° đặc trưng cho vật liệu MIL-53(Al), chứng tỏ cấu trúc MIL-53 đã được hình thành (Rahmani & Rahmani, 2018). Cường độ peak chính tại 2 $\theta \sim 9^\circ$ gần như không thay đổi khi pha tạp với kim loại sắt hoặc hỗn hợp của sắt và kẽm (mẫu MIL-53(Al, Fe) và MIL-53(Al, Fe, Zn)). Tuy nhiên, việc pha tạp bởi kim loại kẽm làm giảm đáng kể cường độ của các peak nhiễu xạ (mẫu MIL-53(Al, Zn)). Điều này chỉ ra rằng kim loại kẽm đã cản trở sự hình thành khung hữu cơ-kim loại trong quá trình tổng hợp vật liệu.

Phổ FT-IR của các mẫu MIL-53 được trình bày ở Hình 1b. Đối với MIL-53(Al), các dải hấp thụ ở 1616 và 1509 cm⁻¹ tương ứng với dao động hóa trị phản đối xứng của nhóm –COO, trong khi đó, các dải hấp thụ ở 1416 cm⁻¹ tương ứng với dao động hóa trị đối xứng của nhóm –COO (Liu & cs., 2019; Loiseau & cs., 2004). Peak hấp thụ quan sát thấy tại 1700 cm⁻¹ (–C=O) có thể được cho là của các phân tử terephthalic acid được gắn bên trong các cấu trúc mao quản dưới dạng đã được proton hóa (–CO₂H) (Loiseau & cs., 2004). Các peak dao động trong vùng số sóng thấp 479–594 cm⁻¹ là do sự hiện diện của Al–O trong MIL-53(Al) (Liu & cs., 2019). Các dải hấp thụ nằm trong vùng 3600–2500 cm⁻¹ là đặc trưng cho nước hấp phụ tự do, cũng như dao động hóa trị của nhóm OH trong –COOH và các nhánh Al–OH (Isaeva & cs., 2019). Dải hấp thụ tại 3661 và 3610 cm⁻¹ được cho là dao động hóa trị của O–H trong các nhóm hydroxyl liên kết với các ion Al³⁺ trong khung mạng MIL-53(Al) (Isaeva & cs., 2019). Những giá trị này khẳng định sự tồn tại của nhóm CO₂⁻ liên kết

cộng hóa trị với nhôm bên trong vật liệu. Đối với các mẫu được pha tạp với kim loại kẽm và/ hoặc sắt, các dải hấp thụ đặc trưng trên phổ FT-IR hầu như không khác so với mẫu MIL-53(Al). Điều này chứng tỏ cấu trúc khung hữu cơ-kim loại vẫn được hình thành trong hỗn hợp pha tạp. Kết quả này cũng phù hợp với kết quả XRD ở Hình 1a.



Hình 1. Giảm độ XRD (a) và phổ FT-IR (b) của các mẫu MIL-53

Bảng 2. Thành phần nguyên tố của các mẫu MIL-53

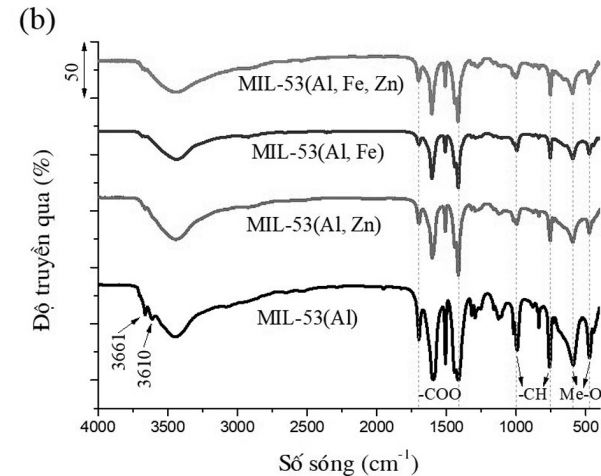
Mẫu	Phần trăm theo khối lượng*					
	C	O	Al	Cl	Fe	Zn
MIL-53(Al)	48,15	24,90	10,67	16,29	–	–
MIL-53(Al, Zn)	40,07	40,36	16,91	1,98	–	0,68
MIL-53(Al, Fe)	45,35	42,00	11,26	0,96	0,42	–
MIL-53(Al, Fe, Zn)	41,16	39,28	14,65	2,97	1,12	0,83

*Giá trị trung bình của 03 vùng phân tích.

Hình 2a trình bày kết quả phân tích nhiệt trọng lượng của các mẫu. Đường cong TG của các mẫu cho thấy có hai sự mất khối lượng. Sự mất khối lượng thứ nhất xảy ra chủ yếu ở 99–130°C với khối lượng mất khoảng 8–9%. Sự mất khối lượng này có lẽ là do sự giải hấp của các phân tử nước hấp phụ tự do. Sự mất khối lượng thứ hai (54–64%) xảy ra ở 526–558 °C, là do sự phân hủy của các cầu nối hữu cơ trong khung mạng của vật liệu và chuyển thành các oxide kim loại vô định hình (Loiseau & cs., 2004). Điều này chứng minh rằng các phân tử terephthalic acid không tham gia phản ứng đã được loại bỏ sau khi nung vật liệu ở 280°C.

Khả năng hấp phụ và xúc tác của các mẫu vật liệu được đánh giá thông qua hiệu suất loại bỏ RB trong dung dịch nước (Hình 2b). Kết quả cho thấy rằng các mẫu vật liệu đều có khả năng hấp phụ RB

Thành phần các nguyên tố có trong vật liệu được phân tích bằng EDX và liệt kê ở Bảng 2. Kết quả cho thấy các nguyên tố có trong vật liệu, gồm C, O, và Al, thay đổi không đáng kể. Nguyên tố Cl xuất hiện có thể là do từ các tiền chất ban đầu. Sự xuất hiện nguyên tố Zn và Fe trong các mẫu MIL-53 pha tạp chứng tỏ rằng việc pha tạp đã thành công.



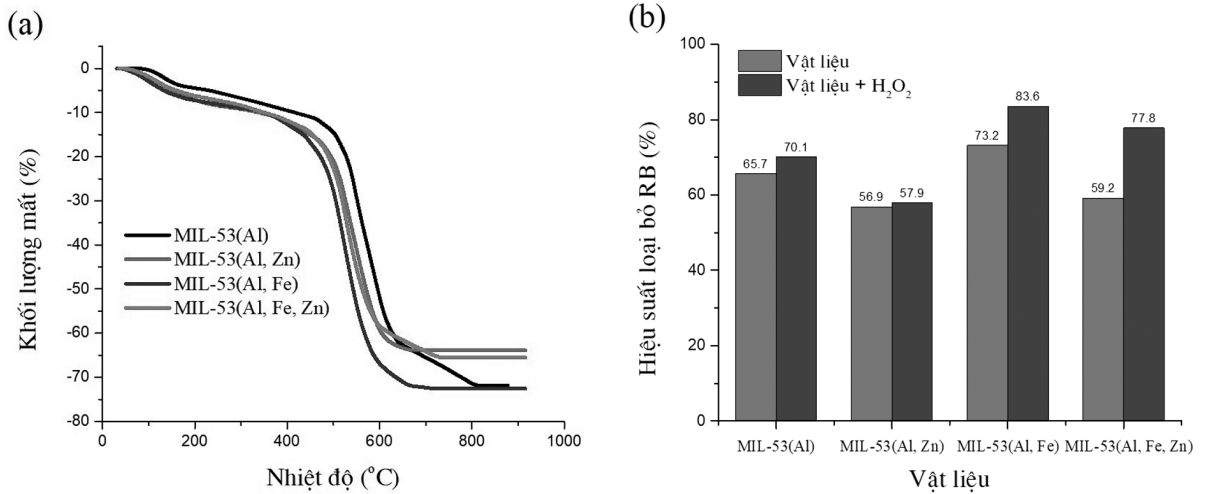
Hình 2. Phân tích nhiệt trọng lượng (a) và hoạt tính quang xúc tác (b) của các mẫu MIL-53

Bảng 3. Hiệu suất loại bỏ RB của các mẫu MIL-53

Mẫu	Hiệu suất loại bỏ RB (%)	
	Không pha tạp	Pha tạp
MIL-53(Al)	56,9	73,2
MIL-53(Al, Zn)	56,9	73,2
MIL-53(Al, Fe)	56,9	73,2
MIL-53(Al, Fe, Zn)	56,9	73,2

khá cao, hiệu suất hấp phụ đạt được 56,9–73,2%. Trong đó, các mẫu được pha tạp với kim loại kẽm, gồm MIL-53(Al, Zn) và MIL-53(Al, Fe, Zn), có hiệu suất hấp phụ thấp hơn so với mẫu MIL-53(Al) và mẫu pha tạp chỉ với kim loại sắt (MIL-53(Al, Fe)). Kết quả này cũng cho thấy rằng mẫu MIL-53(Al, Fe) có khả năng hấp phụ RB cao nhất.

Trong sự hiện diện của H₂O₂, hiệu suất loại bỏ RB đều tăng lên so với hiệu suất hấp phụ. Trong đó, hiệu suất tăng lên đáng kể đối với các mẫu có pha tạp kim loại sắt (MIL-53(Al, Fe) và MIL-53(Al, Fe, Zn)). Điều này cho thấy rằng kim loại sắt pha tạp đã đóng vai trò như những tác nhân Fenton làm xúc tác cho phản ứng phân hủy RB bởi H₂O₂. Hình 2b cũng cho thấy rằng hiệu suất loại bỏ RB cao nhất (83,6%) trên mẫu MIL-53(Al, Fe). Do đó, mẫu vật liệu này được tiếp tục phân tích và sử dụng trong các phần tiếp theo.

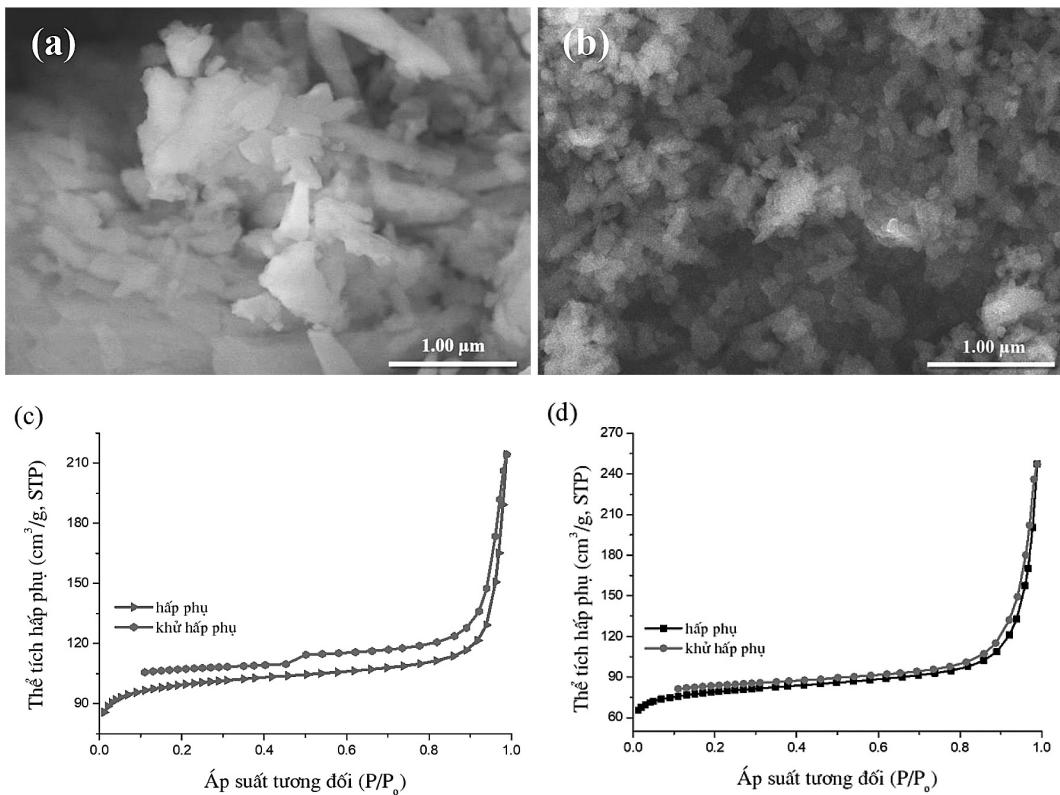


Hình 2. a) Giải đồ TG của các mẫu MIL-53; b) Hiệu suất loại bỏ RB trong dung dịch nước của các mẫu vật liệu dưới các điều kiện khác nhau

(Điều kiện thí nghiệm: RB 10 mg/L; vật liệu 2,0 g/L; H₂O₂ 0,192 M; nhiệt độ môi trường; pH 7)

Hình thái và tính chất xốp của mẫu MIL-53(Al) và MIL-53(Al, Fe) được trình bày ở Hình 3. Ảnh SEM của mẫu MIL-53(Al) cho thấy vật liệu bao gồm các khối dạng tấm hoặc dạng que với kích thước khoảng 0,5–1 μm (Hình 3a). Trong khi đó, dạng hạt là chủ yếu được quan sát thấy trong mẫu MIL-53(Al, Fe) (Hình 3b). Đường đẳng nhiệt hấp phụ-khử hấp phụ nitrogen

của mẫu MIL-53(Al) và MIL-53(Al, Fe) có dạng đường đẳng nhiệt loại I và có sự ngưng tụ tại áp suất tương đối cao (Hình 3c và 3d), chỉ ra rằng vật liệu có cấu trúc vi mao quản và các mao quản dạng khe với kích thước và/hoặc hình dạng không đồng đều. Diện tích bề mặt riêng của mẫu MIL-53(Al) và MIL-53(Al, Fe) khá cao, SBET tương ứng là 341,9 và 273,0 m².g⁻¹.



Hình 3. Ảnh SEM và đường đẳng nhiệt hấp phụ-khử hấp phụ nitrogen: a) và c) MIL-53(Al); b và d) MIL-53(Al, Fe)

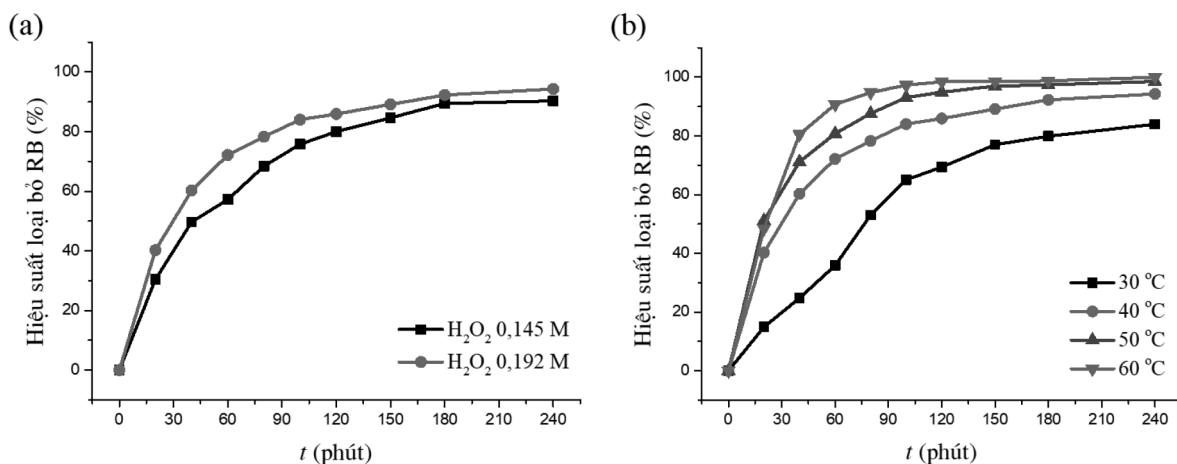
3.2. Loại bỏ Rhodamine B trong dung dịch nước bởi MIL-53(Al, Fe)

3.2.1. Ảnh hưởng của hàm lượng hydrogen peroxide và nhiệt độ phản ứng

Hình 4a biểu diễn tốc độ phản ứng loại bỏ RB trên MIL-53(Al, Fe) ở nồng độ của H_2O_2 khác nhau. Có thể thấy rằng hiệu suất loại bỏ RB tăng không đáng kể khi nồng độ H_2O_2 tăng từ 0,145 đến 0,192 M. Do đó, nồng độ H_2O_2 0,192 M được lựa chọn để tốc độ phản ứng không phụ thuộc vào nồng độ H_2O_2 .

Hình 4b trình bày sự phụ thuộc hiệu suất loại bỏ RB vào thời gian ở các nhiệt độ phản ứng khác nhau. Có thể thấy rằng hiệu suất tăng theo thời gian

và đặc biệt tăng rất nhanh khi nhiệt độ tăng từ 30 đến 40°C. Ở 30°C, hiệu suất đạt xấp xỉ 15% sau 20 phút và đạt 84% sau 240 phút. Ở 40°C, hiệu suất đạt xấp xỉ 40% sau 20 phút và đạt 94% sau 240 phút. Hiệu suất loại bỏ RB tăng chậm trong khoảng 40–60°C. Ở 50–60°C, hiệu suất đạt được sau 240 phút phản ứng là 98,6–100%. Kết quả này cũng cho thấy rằng MIL-53(Al, Fe) có tác dụng như một tác nhân Fenton để kích hoạt H_2O_2 tạo ra các gốc hydroxyl có tính oxy hóa mạnh để oxy hóa RB, do hiệu suất tăng theo nhiệt độ phản ứng (Bokare & Choi, 2014). Do đó, vật liệu MIL-53(Al) pha tạp kim loại sắt có thể được ứng dụng làm chất hấp phụ-xúc tác để loại bỏ RB hay các chất hữu cơ khác trong dung dịch nước.



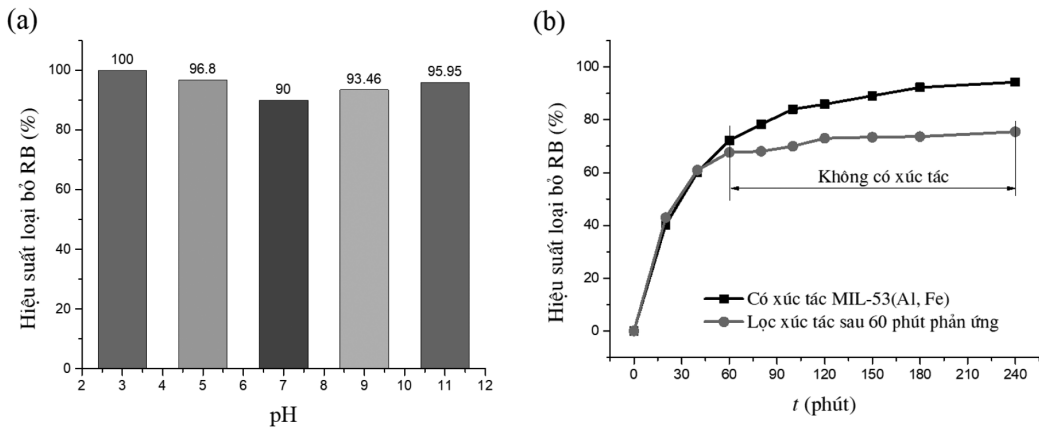
Hình 4. Hiệu suất loại bỏ RB trong dung dịch nước trên MIL-53(Al, Fe): a) Ảnh hưởng của hàm lượng H_2O_2 (nhiệt độ phản ứng 40°C, pH 7); b) Ảnh hưởng của nhiệt độ phản ứng

3.2.2. Ảnh hưởng của pH dung dịch và độ bền vật liệu

Trong phần này, hoạt tính xúc tác của MIL-53(Al, Fe) được đánh giá thông qua phản ứng phân hủy RB ở các pH dung dịch khác nhau trong hệ phản ứng giống Fenton (có mặt H_2O_2). Hiệu suất phân hủy RB ở các pH khác nhau được trình bày ở Hình 5a. Ở pH 3, hiệu suất phân hủy đạt 100% và giảm dần khi tăng pH đến 7 (90%), sau đó hiệu suất lại tăng và đạt xấp xỉ 96% ở pH 11. Điều này có thể được giải thích là do phản ứng kiểu Fenton xảy ra thuận lợi ở pH thấp nên RB bị phân hủy mạnh ở pH 3 (Bokare & Choi, 2014). Phản ứng Fenton không thuận lợi ở pH cao nên khi pH tăng từ 3 đến 7 thì hiệu suất phân hủy RB giảm dần. Ở pH > 7, bề mặt của vật liệu có thể mang điện tích âm do sự hấp phụ các ion OH^- , điều này làm tăng khả năng tương tác tĩnh điện với các cation phẩm nhuộm RB, do đó, làm tăng hiệu suất

loại bỏ RB khỏi dung dịch. Tuy nhiên, sự chênh lệch về hiệu suất ở các pH khác nhau cũng không đáng kể. Điều này chỉ ra rằng MIL-53(Al, Fe) có hoạt tính xúc tác trong khoảng pH rộng (3–11), và đây là chất xúc tác Fenton dị thể (Bokare & Choi, 2014; Du & Hoai, 2021).

Để kiểm tra sắt trong vật liệu MIL-53(Al, Fe) có bị tan vào dung dịch phản ứng hay không, một thí nghiệm lọc được tiến hành bằng cách tiếp tục theo dõi dung dịch sau khi lọc chất xúc tác MIL-53(Al, Fe) ra khỏi hệ phản ứng. Hình 5b cho thấy hiệu suất loại bỏ RB hầu như không thay đổi sau khi lọc chất xúc tác, mặc dù H_2O_2 vẫn tồn tại trong dung dịch. Điều này chỉ ra rằng không có sự hòa tan sắt vào dung dịch phản ứng từ chất xúc tác. Kết quả thí nghiệm này đã khẳng định rằng MIL-53(Al, Fe) đóng vai trò là chất xúc tác dị thể trong quá trình phản ứng.

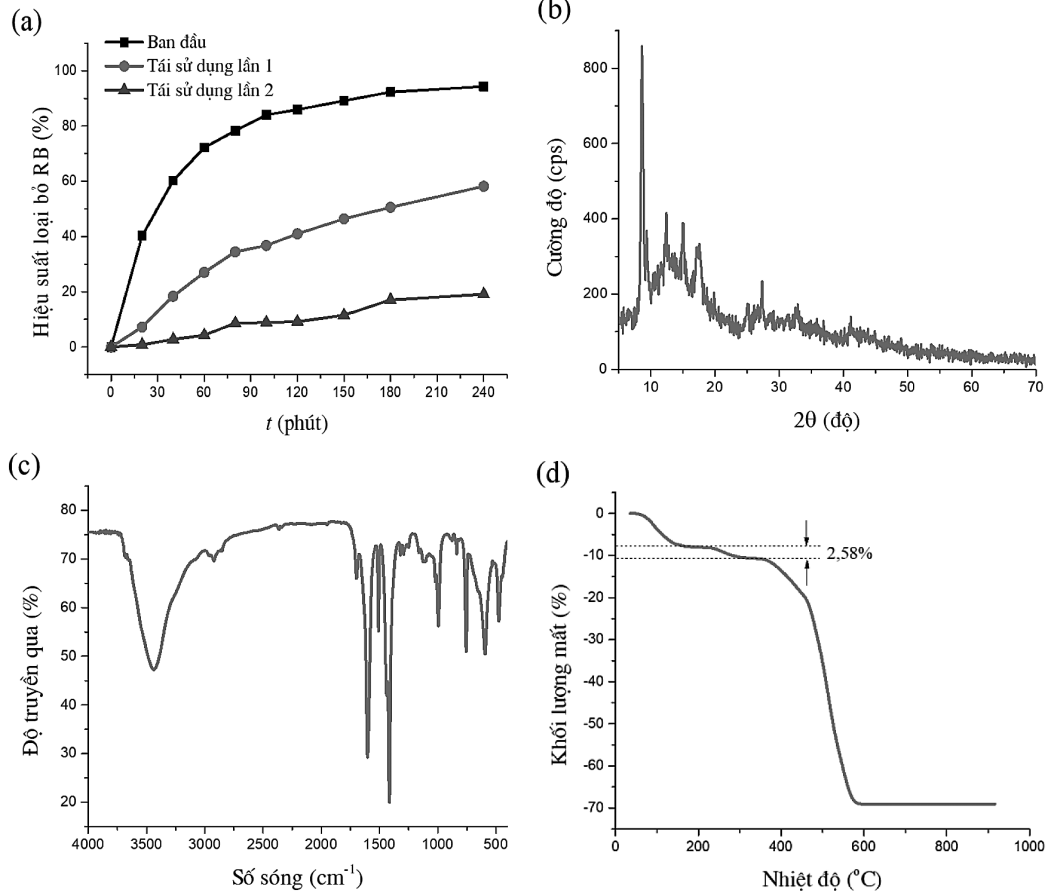


Hình 5. a) Ảnh hưởng của pH đến hiệu suất loại bỏ RB trong dung dịch nước trên MIL-53(Al, Fe); b) Thí nghiệm kiểm tra sự hòa tan của sắt trong phản ứng oxy hóa RB trên MIL-53(Al, Fe), xúc tác được lọc sau 60 phút phản ứng

3.2.3. Tái sử dụng vật liệu

Vật liệu MIL-53(Al, Fe) sau mỗi lần sử dụng được thu hồi, rửa với methanol và tiếp tục tái sử dụng. Hiệu suất loại bỏ RB của vật liệu sau hai lần tái sử dụng được trình bày ở Hình 6a. Có thể thấy

rằng hiệu suất giảm đáng kể trên các vật liệu tái sử dụng, sau 240 phút phản ứng hiệu suất chỉ đạt khoảng 58% và 19% tương ứng với lần tái sử dụng thứ nhất và thứ hai (so với 94% trên mẫu vật liệu MIL-53(Al, Fe) ban đầu).



Hình 6. a) Hiệu suất loại bỏ RB trong dung dịch nước trên MIL-53(Al, Fe) tái sử dụng; Giảm đồ XRD (b), phổ FT-IR (c) và giảm đồ TG (d) của mẫu MIL-53(Al, Fe) thu hồi lần 1 (Điều kiện thí nghiệm: RB 10 mg/L; vật liệu 1,0 g/L; H₂O₂ 0,192 M; nhiệt độ 40°C; pH 7)

Cấu trúc của vật liệu sau xúc tác còn được đánh giá bằng phương pháp XRD, FT-IR và TG. Kết quả cho thấy mẫu vật liệu thu hồi lần 1 có các peak nhiễu xạ (Hình 6b) và các peak dao động (Hình 6c) không khác nhiều so với mẫu MIL-53(Al, Fe) ban đầu. Điều này chứng minh rằng cấu trúc của vật liệu gần như không thay đổi sau khi sử dụng làm chất xúc tác. Tuy nhiên, kết quả phân tích nhiệt trình bày ở Hình 6d cho thấy mẫu vật liệu thu hồi lần 1 có ba sự mất khối lượng xảy ra trong khoảng nhiệt độ khảo sát. Trong đó, có hai sự mất khối lượng xảy ra ở 97 và 513°C là do sự giải hấp của nước hấp phụ tự do và sự phân hủy của các cầu nối hữu cơ trong khung mạng của vật liệu, tương tự như giản đồ TG của mẫu MIL-53(Al, Fe) ban đầu (Hình 2a). Sự mất khối lượng còn lại (2,58%) xảy ra ở 260°C có lẽ là do sự tồn tại của các phân tử RB còn hấp phụ trên vật liệu. Điều này có lẽ đã ngăn cản sự tiếp xúc của các phân tử H₂O₂ với các tâm xúc tác trên bề mặt vật liệu, vì vậy, khả năng loại bỏ RB trên các mẫu tái sử dụng giảm.

4. Kết luận

Việc pha tạp vật liệu MIL-53(Al) với kim loại Zn, Fe, hoặc đồng thời Zn/ Fe ảnh hưởng không đáng kể đến cấu trúc khung hữu cơ-kim loại của vật liệu. Diện tích bề mặt riêng của mẫu MIL-53(Al, Fe) khá cao, SBET = 273,0 m²·g⁻¹, và xấp xỉ so với mẫu MIL-53(Al) không pha tạp (SBET = 341,9 m²·g⁻¹). Các mẫu vật liệu đều có khả năng hấp phụ để loại bỏ RB trong dung dịch nước. Việc pha tạp vật liệu với kim loại sắt làm tăng khả năng xúc tác của vật liệu trong phản ứng loại bỏ RB với sự có mặt của hydrogen peroxide, đặc biệt là mẫu MIL-53(Al, Fe). Phản ứng loại bỏ RB bởi hydrogen peroxide trên MIL-53(Al, Fe) xảy ra theo kiểu Fenton dị thể. Vật liệu có độ bền cao và có thể ứng dụng trong lĩnh vực xúc tác-hấp phụ để loại bỏ các chất ô nhiễm hữu cơ từ dung dịch nước.

Lời cảm ơn: Nghiên cứu này được tài trợ bởi Trường Đại học Thủ Dầu Một trong đề tài mã số DT.22.2-006.

Tài liệu tham khảo

Bokare, A. D., & Choi, W. (2014). Review of iron-free Fenton-like systems for activating H₂O₂ in advanced oxidation processes. *Journal of Hazardous Materials*, 275, 121-135. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.04.054>.

Chen, L., Mowat, J. P. S., Jimenez, D. F., Morrison, C. A., Thompson, S. P., Wright, P. A., & Düren, T. (2013). Elucidating the Breathing of the Metal-Organic Framework MIL-53(Sc) with ab Initio Molecular Dynamics Simulations and in Situ X-ray Powder Diffraction Experiments. *J. Am. Chem. Soc.*, 135, 15763–15773. <https://doi.org/10.1021/ja403453g>.

Chen, X., Xue, Z., Yao, Y., Wang, W., Zhu, F., & Hong, C. (2012). Oxidation Degradation of Rhodamine B in Aqueous by UV/S₂O₈²⁻ Treatment System. *Hindawi International Journal of Photoenergy*, Article ID 754691. <https://doi.org/10.1155/2012/754691>.

Devic, T., Horcajada, P., Serre, C., Salles, F., Maurin, G., Moulin, B., Heurtaux, D., Clet, G., Vimont, A., Grenèche, J.-M., Ouay, B. L., Moreau, F., Magnier, E., Filinchuk, Y., Marrot, J., Lavalley, J.-C., Daturi, M., & Férey, G. (2010). Functionalization in Flexible Porous Solids: Effects on the Pore Opening and the Host-Guest Interactions. *J. Am. Chem. Soc.*, 132, 1127-1136. <https://doi.org/10.1021/ja9092715>.

Du, J. J., Yuan, Y. P., Sun, J. X., Peng, F. M., Jiang, X., Qiu, L. G., Xie, A. J., Shen, Y. H., & Zhu, J. F. (2011). New photocatalysts based on MIL-53 metal-organic frameworks for the decolorization of methylene blue dye. *Journal of Hazardous Materials*, 190, 945-951. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.04.029>.

Du, P. D., & Hoai, P. N. (2021). Synthesis of MIL-53(Fe) Metal-Organic Framework Material and Its Application as a Catalyst for Fenton-Type Oxidation of Organic Pollutants. *Hindawi Advances in Materials Science and Engineering*, Article ID 5540344. <https://doi.org/10.1155/2021/5540344>.

Férey, G., Latroche, M., Serre, C., Millange, F., Loiseau, T., & Percheron-Guégan, A. (2003). Hydrogen adsorption in the nanoporous metal-benzenedicarboxylate M(OH)(O₂C-C₆H₄-CO₂) (M = Al³⁺, Cr³⁺), MIL-53. *Chem. Commun.*, 37, 2976-2977. <https://doi.org/10.1039/B308903G>.

Gordon, J., Kazemian, H., & Rohani, S. (2012).

- Rapid and efficient crystallization of MIL-53(Fe) by ultrasound and microwave irradiation. *Micropor. Mesopor. Mat.*, *162*, 36-43. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2012.06.009>.
- Huang, D., Liu, Y., Liu, Y., Di, D., Wang, H., & Yang, W. (2019). Preparation of metal-organic frameworks with bimetallic linkers and corresponding properties. *New J. Chem.*, *43*, 7243-7250. <https://doi.org/10.1039/C9NJ00433E>.
- Isaeva, V. I., Vedenyapina, M. D., Kulaishin, S. A., Lobova, A. A., Chernyshev, V. V., Kapustin, G. I., Tkachenko, O. P., Vergun, V. V., Arkhipov, D. A., Nissenbaum, V. D., & Kustuv, L. M. (2019). Adsorption of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid in an aqueous medium on nanoscale MIL-53(Al) type materials. *Dalton Trans.*, *48*, 15091-15104. <https://doi.org/10.1039/C9DT03037A>.
- Liu, J. F., Mu, J. C., Qin, R. X., & Ji, S. F. (2019). Pd nanoparticles immobilized on MIL-53(Al) as highly effective bifunctional catalysts for oxidation of liquid methanol to methyl formate. *Petroleum Science*, *16*, 901-911. <https://doi.org/10.1007/s12182-019-0334-6>.
- Loiseau, T., Serre, C., Huguenard, C., Fink, G., Taulelle, F., Henry, M., Bataille, T., & Férey, G. (2004). A Rationale for the Large Breathing of the Porous Aluminum Terephthalate (MIL-53) Upon Hydration. *Chem. Eur. J.*, *10*, 1373-1382. <https://doi.org/10.1002/chem.200305413>.
- Malsche, W. D., Perrerr, S. V. D., Silverans, S., Maes, M., Vos, D. E. D., Lynen, F., & Denayer, J. F. M. (2012). Unusual pressure-temperature dependency in the capillary liquid chromatographic separation of C8 alkylaromatics on the MIL-53(Al) metal-organic framework. *Micropor. Mesopor. Mat.*, *162*, 1-5. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2012.06.002>.
- Naeimi, S., & Faghihian, H. (2017). Application of novel metal organic framework, MIL-53(Fe) and its magnetic hybrid; for removal of pharmaceutical pollutant, doxycycline from aqueous solutions. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, *53*, 121-132. <https://doi.org/10.1016/j.etap.2017.05.007>.
- Patil, D. V., Rallapalli, P. B. S., Dangi, G. P., Tayade, R. J., Somani, R. S., & Bajaj, H. C. (2011). MIL-53(Al): An Efficient Adsorbent for the Removal of Nitrobenzene from Aqueous Solutions. *Ind. Eng. Chem. Res.*, *50*, 10516-10524. <https://doi.org/10.1021/ie200429f>.
- Rahmani, E., & Rahmani, M. (2018). Al-based MIL-53 Metal Organic Framework (MOF) as the New Catalyst for Friedel-Crafts Alkylation of Benzene. *Ind. Eng. Chem. Res.*, *57*, 1, 169-178. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.7b04206>.