

NGHIÊN CỨU ĐỘNG HỌC VÀ CÂN BẰNG HẤP PHỤ CỦA QUÁ TRÌNH HẤP PHỤ METHYL ORANGE BẰNG VẬT LIỆU LAI $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZIF-67}$

Bùi Quang Thành^{1*}, Huỳnh Thị Thanh Phương^{1,2}, Huỳnh Trường Ngô³

¹Trường Đại học Khoa học, Đại học Huế

²Trường PTTH Nguyễn Bình Khiêm, Gia Lai

³Chi cục An toàn và Vệ sinh Thực phẩm Thừa Thiên Huế

*Email: thanh.qt.bui@gmail.com

Ngày nhận bài: 02/3/2020; ngày hoàn thành phản biện: 9/3/2020; ngày duyệt đăng: 02/4/2020

TÓM TẮT

Vật liệu lai $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZIF-67}$ có tiềm năng hấp phụ methyl orange trong nước do dễ dàng thu hồi từ tính của nano Fe_3O_4 và tính chất xốp của ZIF-67. Cấu trúc khung hữu cơ - kim loại của ZIF-67 hình thành trong dung môi phân tán sẵn nano Fe_3O_4 và sản phẩm $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZIF-67}$ được khảo sát hấp phụ với dung dịch MO nồng độ ban đầu 20 - 60 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Kết quả được sử dụng để nghiên cứu mô hình động học và cân bằng hấp phụ. Giảm độ XRD chứng tỏ tương tác tinh thể, ghi nhận bởi sự giảm độ kết tinh của cấu trúc ZIF-67. Ảnh SEM và TEM xác nhận sự hình thành cấu trúc lai. Đường cong từ tính M-H chứng minh tính siêu thuận từ, với độ bão hòa 6 $\text{emu}\cdot\text{g}^{-1}$ và từ trễ < 5 Oe. Khảo sát quá trình cho thấy dung lượng hấp phụ tăng nhanh trong 5 phút đầu và cân bằng sau 30 phút. Phân tích mô hình cho thấy động học hấp phụ được mô tả chính xác hơn khi sử dụng mô hình hấp phụ biểu kiến bậc 2, với $R^2 = 0,97 - 0,99$ và $q_{e,cal}$ gần với $q_{e,exp}$. Nghiên cứu cân bằng cho thấy cả hai mô hình đẳng nhiệt Langmuir và Freundlich đều tương thích, với các giá trị $R^2 = 0,95 - 0,99$ và $p < 0,05$. Dung lượng hấp phụ đạt 227,5 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$. Các kết quả cho thấy vật liệu lai $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZIF-67}$ có thể là một giải pháp hiệu quả để hấp phụ MO trong nước thải.

Từ khóa: Vật liệu lai $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZIF-67}$, phẩm nhuộm methyl orange, động học hấp phụ, cân bằng hấp phụ, dung lượng hấp phụ.

1. MỞ ĐẦU

Thuốc nhuộm hiện đang được ứng dụng rộng rãi trong nhiều ngành công nghiệp khác nhau, như dệt may, làm giấy, cao su, sản phẩm nhựa, thuốc da, mỹ phẩm, y tế, hay trong chế biến thực phẩm. Điều này dẫn đến nhu cầu sử dụng các sản phẩm

Nghiên cứu động học và cân bằng hấp phụ của quá trình hấp phụ methyl orange bằng vật liệu lai ...

tạo màu tăng lên nhanh chóng. Cùng với đó là những vấn đề ô nhiễm môi trường từ nguồn nước thải có chứa phẩm nhuộm gây ra [1]. Trong đó, methyl orange (MO), tên IUPAC 4-dimethylaminoazobenzene-4'-sulfonic acid, là một loại thuốc nhuộm anion tan trong nước rất phổ biến trong công nghiệp nhuộm [2].

Trong những năm gần đây, nghiên cứu tổng hợp vật liệu lai đa chức năng đã được sự quan tâm lớn của nhiều nhà khoa học. Một hệ lai kết hợp hai hay nhiều cấu tử có khả năng kết hợp đồng thời các tính chất riêng biệt của từng cấu tử, qua đó có mở rộng tiềm năng ứng dụng. Các loại vật liệu lai mới được phát triển gần đây đã chứng minh được khả năng ứng dụng cao trong môi trường, đặc biệt là khả năng xử lý nước thải chứa ion kim loại, phẩm nhuộm, và các loại hợp chất hữu cơ khác. [3]

Vật liệu lai $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZIF-67}$, với sự kết hợp giữa tính chất từ của nano Fe_3O_4 và khả năng hấp phụ của ZIF-67, có nhiều tiềm năng ứng dụng trong thực tiễn, đặc biệt là trong xử lý nước thải. Vật liệu nano từ tính, đặc biệt là magnetite (Fe_3O_4) có tiềm năng rất lớn để ứng dụng trong nhiều lĩnh vực khác nhau nhờ vào tính thuận từ và siêu thuận từ mạnh, ít độc hại và có thể tổng hợp dễ dàng, hiệu quả về kinh tế với chi phí thấp. Đã có rất nhiều phương pháp tổng hợp vật liệu này được rất nhiều tác giả và nhóm nghiên cứu phát triển và công bố, có thể kể đến như: Phương pháp đồng kết tủa, phương pháp thủy nhiệt, phương pháp vi nhũ tương và phương pháp hóa siêu âm [4]. Trong khi đó, ZIF-67 là một chất nền lý tưởng với hướng biến tính bằng các hợp chất oxit kim loại. Các oxit kim loại phổ biến đã được nghiên cứu như Fe_3O_4 , Fe_2O_3 ,... [5], [6] Tổng hợp vật liệu $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZIF-67}$ có thể khả thi theo hướng phân tán hạt nano Fe_3O_4 , đã được tổng hợp từ trước, vào trong môi trường phản ứng hình thành cấu trúc khung của ZIF-67. Do có từ tính của Fe_3O_4 nên quá trình thu hồi $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZIF-67}$ rất dễ dàng sau khi quá trình hấp phụ chất thải vào cấu trúc xốp của ZIF-67 kết thúc.

Trong nghiên cứu này, vật liệu lai $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZIF-67}$ được tổng hợp với tiền vật liệu huyền phù nano Fe_3O_4 được phân tán trong môi trường phản ứng tự sắp xếp cấu trúc khung hữu cơ kim loại của ZIF-67 và sử dụng nghiên cứu ứng dụng hấp phụ MO. Trong đó, nano Fe_3O_4 được tổng hợp trên cơ sở phương pháp đồng kết tủa. Đặc trưng cấu trúc tinh thể, hình thái, và tính chất từ của vật liệu được ghi nhận. Quá trình hấp phụ phẩm nhuộm MO lên vật liệu $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZIF-67}$ được khảo sát với lượng chất hấp phụ khác nhau. Bên cạnh đó, động học hấp phụ và cân bằng hấp phụ cũng được nghiên cứu. Mô hình bậc nhất của Lagergren và bậc hai do Ho đề xuất được sử dụng để nghiên cứu động học biểu kiến quá trình hấp phụ. Hai mô hình đẳng nhiệt hai tham số thông dụng Langmuir và Freundlich được sử dụng để phân tích dữ liệu cân bằng tại các nhiệt độ khác nhau. Sự tương thích của các mô hình được đánh giá qua hệ số xác định R^2 và trị số p . Ngoài ra, khả năng hấp phụ MO của vật liệu $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZIF-67}$ cũng được so sánh sơ bộ với các công trình nghiên cứu gần đây, được đánh giá qua dung lượng hấp phụ.

2. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Hóa chất và điều kiện phản ứng

Ferrous chloride tetrahydrate ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), ferric chloride hexahydrate ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), ammonia (NH_3), cobalt nitrate hexahydrate ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 2-methylimidazole ($\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2$, 2MIm), methanol (CH_3OH), ethanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), clohydride acid (HCl), methyl orange ($\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{NaO}_3\text{S}$) xuất xứ từ công ty hóa chất Xilong Chemical. Tất cả các hóa chất được sử dụng trực tiếp mà không tiến hành tinh chế lại. Trong tất cả thí nghiệm, các dung dịch phản ứng được khử oxygen bằng cách sục khí N_2 (nitrogen) để loại khí O_2 (oxygen) khoảng 30 phút trước khi sử dụng. Môi trường sóng siêu âm được duy trì ổn định ở tần số 42 KHz và công suất 100 W bằng thiết bị Cole-Parmer-8892 (USA).

2.2. Tổng hợp vật liệu $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZIF-67}$

Vật liệu nano Fe_3O_4 được tổng hợp dựa trên cơ sở phương pháp đồng kết tủa được hỗ trợ bởi sóng siêu âm. Trong quy trình tiêu chuẩn, 10 mL dung dịch NH_3 28 % được đổ nhanh vào 50 mL dung dịch tiền chất phản ứng (chứa $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 1,2 M, $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 0,6 M, và pH 2 - được điều chỉnh bằng dung dịch HCl 37 %). Phản ứng được thực hiện dưới tác dụng của sóng siêu âm, trong bầu khí quyển N_2 , ở nhiệt độ 40 °C. Các điều kiện phản ứng được tiếp tục giữ ổn định sau đó 1 giờ cho quá trình già hóa tinh thể. Sản phẩm được gạn rửa bằng từ tính vài lần bằng nước cất đã được sục khí N_2 để loại bỏ khí O_2 hòa tan. Sản phẩm ở 70 °C được nano Fe_3O_4 rắn.

Vật liệu $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZIF-67}$ được tổng hợp trên cơ sở phản ứng tự sắp xếp của cobalt nitrate và 2-methylimidazole trong dung môi có chứa sẵn huyền phù nano Fe_3O_4 . Trong quy trình tiêu chuẩn, dung dịch 1 (chứa 1 mmol $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ và 25 mL methanol) được thêm gián đoạn vào dung dịch 2 (chứa 0,02 mmol Fe_3O_4 , 4 mmol 2MIm, và 25 mL methanol). Quá trình được khống chế sao cho cứ 5 phút phản ứng xảy ra, có 2,5 mL dung dịch 1 được thêm vào 25 mL dung dịch 2 ban đầu. Phản ứng tổng hợp được thực hiện trong môi trường được hỗ trợ bằng sóng siêu âm. Các điều kiện phản ứng được giữ ổn định trong 3 giờ sau khi kết thúc quá trình thêm gián đoạn chất phản ứng để phản ứng xảy ra hoàn toàn và cho quá trình già hóa tinh thể. Sản phẩm được rửa gạn từ chất rắn tách ra bằng ethanol 3 lần. Sau đó, sấy chất rắn tách ra được ở 90 °C thu được vật liệu nano composite $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZIF-67}$.

2.3. Hấp phụ phẩm nhuộm methyl orange

Động học hấp phụ được thực hiện trong bình thể tích 3000 mL có cánh khuấy cơ, ở nhiệt độ phòng không đổi. Nồng độ ban đầu của MO thay đổi từ 20 - 60 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; khối lượng của chất hấp phụ 0,2 g; thể tích của dung dịch màu 2000 mL. 2 mL dung dịch được lấy ra ở các khoản thời gian xác định và ly tâm để đo quang để xác định nồng độ MO còn lại (tại bước sóng cực đại 475 nm).

Nghiên cứu động học và cân bằng hấp phụ của quá trình hấp phụ methyl orange bằng vật liệu lai ...

Đẳng nhiệt hấp phụ được thực hiện ở nhiệt độ phòng. Thêm vào lần lượt 0,01; 0,02; 0,03; 0,04; 0,05 và 0,06 g chất hấp phụ vào 6 bình tám giác có nút nhám chứa 50 mL dung dịch MO (30 mg·L). Lắc bằng máy rung trong 24 giờ bảo đảm cho quá trình hấp phụ đạt cân bằng. Gạn lấy dung dịch bằng từ tính và xác định nồng độ C_e bằng phương pháp đo quang (tại bước sóng cực đại 475 nm)

2.4. Nghiên cứu động học và cân bằng hấp phụ

Mô hình động học biểu kiến bậc nhất của Lagergren và bậc hai do Ho đề xuất được sử dụng để nghiên cứu động học biểu kiến quá trình hấp phụ. Mô hình động học biểu kiến bậc nhất của Lagergren [7] được biểu diễn ở dạng phi tuyến, thể hiện trong phương trình 1. Mô hình biểu kiến bậc hai, Ho và cộng sự [8] đã đề xuất ở dạng phi tuyến trên cơ sở giả thiết hấp phụ hóa học là giai đoạn chậm nhất và quyết định tốc độ của quá trình hấp phụ, được mô tả trong phương trình 2.

$$q_t = q_e \cdot (1 - e^{-k_1 \cdot t}) \quad (1)$$

$$q_t = q_e \frac{q_e \cdot k_2 \cdot t}{1 + q_e \cdot k_2 \cdot t} \quad (2)$$

Trong đó, k_1 (L·phút⁻¹), k_2 (g·mg⁻¹·phút⁻¹) là hằng số tốc độ của mô hình hấp phụ biểu kiến bậc 1 và bậc 2 tương ứng, q_t , q_e là dung lượng hấp phụ tại thời điểm t và thời điểm đạt cân bằng, k_1 , k_2 và q_e được tính toán theo phương pháp hồi quy phi tuyến sử dụng chức năng Solver trong Excel.

Hai mô hình đẳng nhiệt hai tham số thông dụng Langmuir và Freundlich được sử dụng để phân tích dữ liệu cân bằng tại các nhiệt độ khác nhau. Trong các mô hình hấp phụ, dung lượng hấp phụ tại thời điểm cân bằng được tính theo phương trình 3.

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

Trong đó, V (L) là thể tích của dung dịch phản ứng; C_0 và C_e (mg·L⁻¹) là nồng độ của MO ban đầu và cân bằng.

Mô hình đẳng nhiệt Langmuir dựa trên giả thuyết là hấp phụ đơn lớp trên bề mặt các chất hấp phụ, nghĩa là các chất bị hấp phụ hình thành một lớp đơn phân tử và tất cả các tâm hấp phụ trên bề mặt chất hấp phụ có ái lực như nhau đối với chất bị hấp phụ. Dạng tuyến tính được biểu diễn phương trình 4.

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

Trong đó, q_{mom} là dung lượng hấp phụ đơn lớp cực đại (mg·g⁻¹); K_L là hằng số cân bằng hấp phụ Langmuir (L·mg⁻¹); q_e (mg·g⁻¹) là dung lượng hấp phụ tại thời điểm cân bằng và C_e (mg·L⁻¹) là nồng độ màu MO tại thời điểm cân bằng.

Sự tương thích của mô hình Langmuir thường được đánh giá thông qua hằng số phân tách không thứ nguyên R_L , như phương trình 5 [9].

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

Nếu $R_L < 1$ thì mô hình tương thích

$R_L = 0$ thì mô hình tuyến tính

$R_L > 1$ thì không tương thích

Đẳng nhiệt Freundlich: mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Freundlich dựa trên liên quan thực nghiệm hấp phụ của chất bị hấp phụ trên bề mặt dị thể. Phương trình Freundlich dạng tuyến tính được diễn tả qua phương trình 6 [10].

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

Trong đó, K_F là hằng số hấp phụ Freundlich và n là một tham số thực nghiệm.

2.5. Các phương pháp xác định đặc trưng vật liệu

Cấu trúc tinh thể đặc trưng bởi sự nhiễu xạ tia X (X-Rays Diffraction, XRD) đo trên thiết bị D8-ADVANCED-BRUKER (Germany). Bề mặt vật liệu quan sát bằng kính hiển vi điện tử quét (Scanning Electron Microscope, SEM) đo trên thiết bị JOEL-5410-LV (Japan). Hình thái của vật liệu được phân tích dưới ảnh kính hiển vi điện tử truyền qua (Transmission Electron Microscopy, TEM) trên thiết bị JEOL-1010 (Japan). Tính chất từ của vật liệu được xác định thông qua phân tích kết quả đường cong từ tính đo trên thiết bị từ kế mẫu rung (Vibrating Sample Magnetometer, VSM - MH). Khả năng hấp phụ của vật liệu được phân tích trên cơ sở phương pháp xây dựng đường chuẩn phổ hấp thụ tử ngoại – khả kiến (Ultraviolet-visible spectroscopy, UV-Vis) đo trên thiết bị JASCO V-630 (Japan).

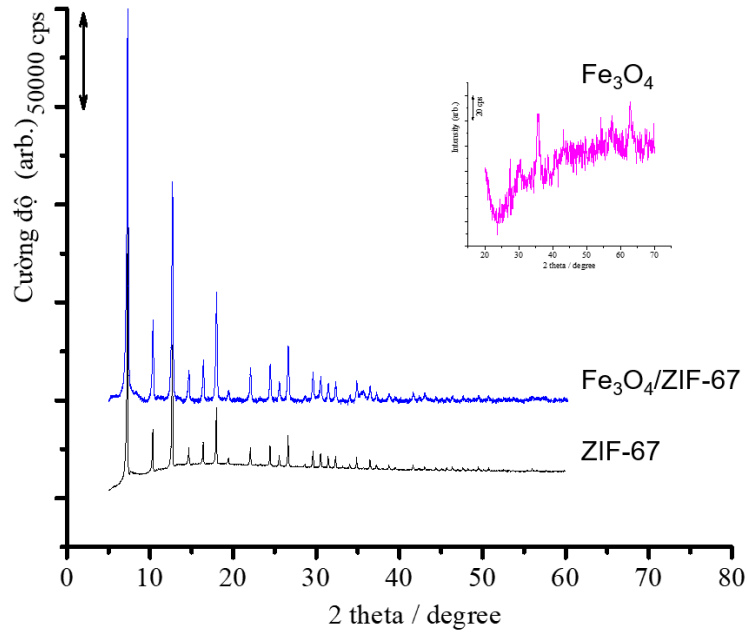
3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Tổng hợp vật liệu $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZIF-67}$

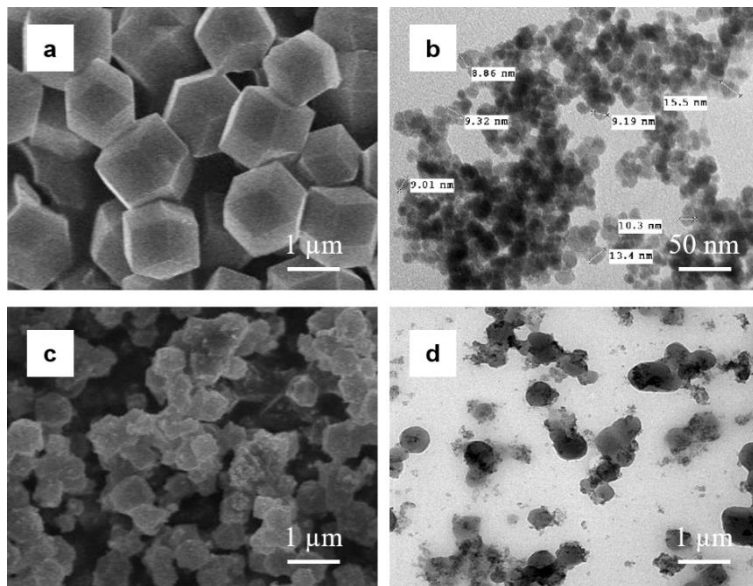
Các giản đồ XRD trong hình 1 cho biết đặc trưng cấu trúc tinh thể của các vật liệu tổng hợp được. Kết quả cho thấy tất cả các peak nhiễu xạ được quan sát rõ và có sự đồng nhất cao với mẫu mô phỏng chuẩn của ZIF-67 theo CCDC 671073. Cường độ nhiễu xạ mạnh của các mặt (011), (002), (112), (013), (222), (114), (233), (134), (044), (244), (235) tại các giá trị 2θ tương ứng: $7,58^\circ$; $10,08^\circ$; $12,68^\circ$; $14,64^\circ$; $16,38^\circ$; $17,98^\circ$; $22,24^\circ$; $25,00^\circ$; $26,06^\circ$; $29,06^\circ$; $31,02^\circ$; $32,06^\circ$ và $33,32^\circ$ được quan sát trên giản đồ XRD. Giản đồ XRD của Fe_3O_4 (phần nhỏ trong hình 1) cũng cho thấy sự hiện diện của các nhiễu xạ đặc trưng của Fe_3O_4 (220), (311), (422) và (511) [11]. Trong khi đó XRD của $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZIF-67}$ chỉ quan sát được các nhiễu xạ của ZIF-67 nhưng với cường độ thấp hơn. Các nhiễu

Nghiên cứu động học và cân bằng hấp phụ của quá trình hấp phụ methyl orange bằng vật liệu lai ...

xạ của Fe_3O_4 không được quan sát rất có thể do có cường độ thấp và bị che lấp bởi các nhiễu xạ của ZIF-67 có cường độ cao hơn rất nhiều. Để chứng minh nhận định hình thành vật liệu composite của Fe_3O_4 và ZIF-67, vật liệu cần được tiếp tục phân tích SEM và TEM. Kích thước tinh thể được tính toán theo phương trình Scherrer. Kết quả lần lượt là 15 nm đối với Fe_3O_4 , 1622 nm đối với ZIF-67, và 123 nm đối với $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZIF-67}$. Điều này cho thấy mẫu ZIF-67 tổng hợp sở hữu độ kết tinh rất cao, việc đưa vào nano Fe_3O_4 làm giảm độ kết tinh của vật liệu.

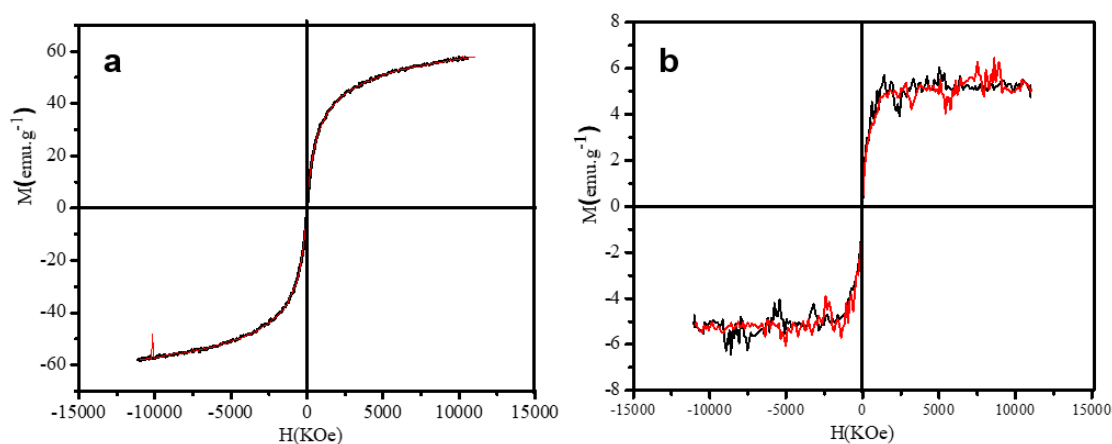


Hình 1. Giảm đồ XRD của ZIF-67 và $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZIF-67}$ (Hình nhỏ là giảm đồ XRD của nano Fe_3O_4)



Hình 2. (a) Ảnh SEM của ZIF-67; (b) Ảnh TEM của Fe_3O_4 ; (c) Ảnh SEM của $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZIF-67}$; và (d) Ảnh TEM của $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZIF-67}$

Ảnh SEM và ảnh TEM trong hình 2 lần lượt cho biết hình thái bề mặt và hình dạng hạt của ZIF-67 và $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZIF-67}$. Kết quả cho thấy hình thái của ZIF-67 bao gồm các hạt bát diện đều đặn bề mặt nhẵn kích thước khoảng 0,5 - 1 μm (Hình 2a), trong khi đó các hạt sắt từ riêng lẻ có kích thước nano khoảng 20 nm (Hình 2b). Các hạt $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZIF-67}$ có kích thước nhỏ hơn khoảng 0,3 - 0,5 μm và bề mặt gồ ghề hơn do nano Fe_3O_4 bám vào (Hình 2c). Kích thước của hạt composite nhỏ hơn có thể do sự phát triển của hạt ZIF-67 bị giới hạn khi có sự hiện diện của các hạt sắt từ. Hình thái của vật liệu $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZIF-67}$ còn được quan sát bằng TEM, có thể thấy các hạt nano sắt từ kích thước nano bám lên các hạt ZIF-67 (Hình 2d).

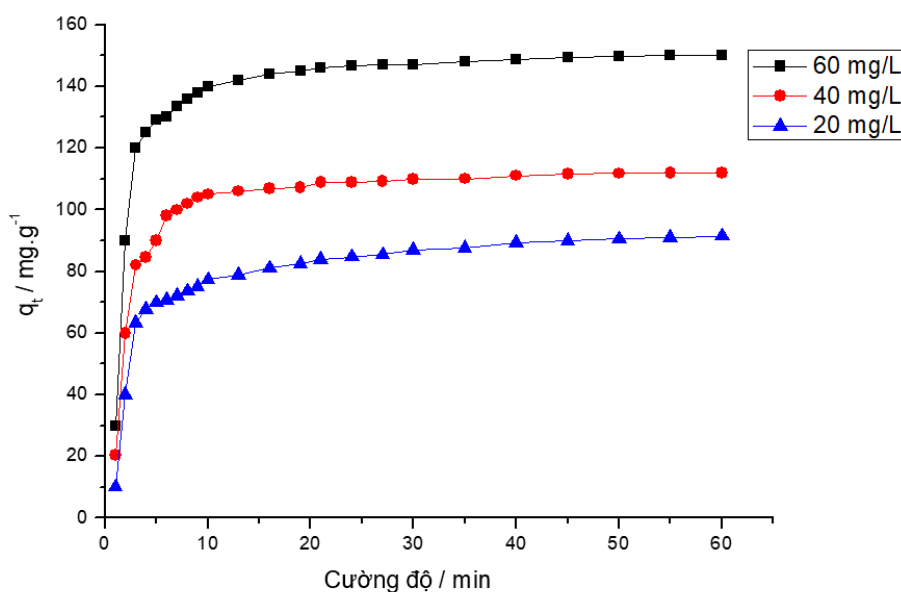


Hình 3. Đường cong từ tính của (a) Fe_3O_4 , và (b) $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZIF-67}$

Tính chất từ của Fe_3O_4 và $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZIF-67}$ được phân tích từ đường cong bão hòa từ tính, thể hiện trong hình 3. Độ bão hòa từ của Fe_3O_4 và $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZIF-67}$ lần lượt là 62 và 6 $\text{emu}\cdot\text{g}^{-1}$. Giá trị của Fe_3O_4 này xấp xỉ với các công bố trước đây [11]. Có một sự giảm độ bão hòa từ đáng kể khi tạo thành composite là sự đóng góp thành phần không từ tính ZIF-67. Đáng chú ý độ khử từ của cả hai vật liệu rất nhỏ (< 5 Oe) nên đây là vật liệu siêu thuận từ kết quả này phù hợp với kết quả các hạt nano Fe_3O_4 điều chế được có kích thước nano đã được quan sát ở ảnh SEM và TEM. Vật liệu $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZIF-67}$ có từ tính sẽ có tính chất lai giữa vật liệu khung hữu cơ kim loại và vật liệu từ bao gồm diện tích bề mặt lớn, cấu trúc mao quản, dẫn điện và từ tính. Trong sử dụng làm xúc tác hay hấp phụ nó sẽ dễ dàng thu hồi khi được đặt trong điện trường.

3.2. Hấp phụ phẩm nhuộm methyl orange

Động học hấp phụ của MO trên vật liệu $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZIF-67}$ với các nồng độ ban đầu khác nhau được thể hiện trên Hình 4.



Hình 4. Điều kiện: nồng độ ban đầu của MO = 20 - 60 mg·L⁻¹; khối lượng của chất hấp phụ = 0,2 g; thể tích của dung dịch màu = 2000 mL

Kết quả trên cho thấy dung lượng hấp phụ cân bằng tăng từ 91 mg·g⁻¹ đến 150 mg·g⁻¹ khi nồng độ ban đầu của MO tăng từ 40 mg·L⁻¹ đến 60 mg·L⁻¹. Sự hấp phụ của MO xảy ra rất nhanh trong những phút đầu (0 - 5 phút). Thời gian để đạt đến trạng thái cân bằng hấp phụ giữa Fe₃O₄/ZIF-67 và MO là khoảng 30 phút. Có thể thấy nồng độ cao dung lượng hấp phụ càng lớn. Điều này có thể được giải thích nồng độ ban đầu càng lớn thì động lực (driving force) càng lớn, giúp quá trình hấp phụ vượt qua trở kháng chuyển khối của MO giữa dung dịch nước và bề mặt vật liệu hấp phụ Fe₃O₄/ZIF-67.

3.3. Nghiên cứu động học và cân bằng hấp phụ

Mô hình động học biểu kiến bậc 1 của Lagergren và bậc 2 do Ho đề xuất được sử dụng để nghiên cứu động học biểu kiến quá trình hấp phụ. Kết quả được trình bày như trong bảng 1. Khi những số điểm thực nghiệm và số thông số của hai mô hình như nhau, hệ số xác định (R^2) được sử dụng để so sánh sự tương thích của hai mô hình với số liệu thực nghiệm. Các kết quả tính toán cho thấy rằng dữ liệu thực nghiệm hấp phụ MO trên vật liệu Fe₃O₄/ZIF-67 không tuân theo mô hình biểu kiến bậc 1 do các giá trị hệ số xác định có R^2 thấp ở tất cả nồng độ nghiên cứu. Trong khi đó các kết quả thực nghiệm phù hợp với mô hình hấp phụ biểu kiến bậc 2 vì thu được hệ số xác định cao ($R^2 = 0,97 - 0,99$) và các giá trị $q_{e,cal}$ gần với giá trị $q_{e,exp}$. Điều này cho thấy rằng bước quyết định tốc độ là quá trình hấp phụ hóa học có liên quan đến sự tạo thành liên kết cộng hóa trị giữa MO và Fe₃O₄/ZIF-67, bao gồm sự tương tác π - π của các vòng thơm imidazole và của MO và sự tạo phức kim loại với MO. Hệ số tốc độ động học trong mô hình biểu kiến bậc 2 giảm từ 0,0211 đến 0,009 mg·g⁻¹·min⁻¹ khi nồng độ MO ban đầu

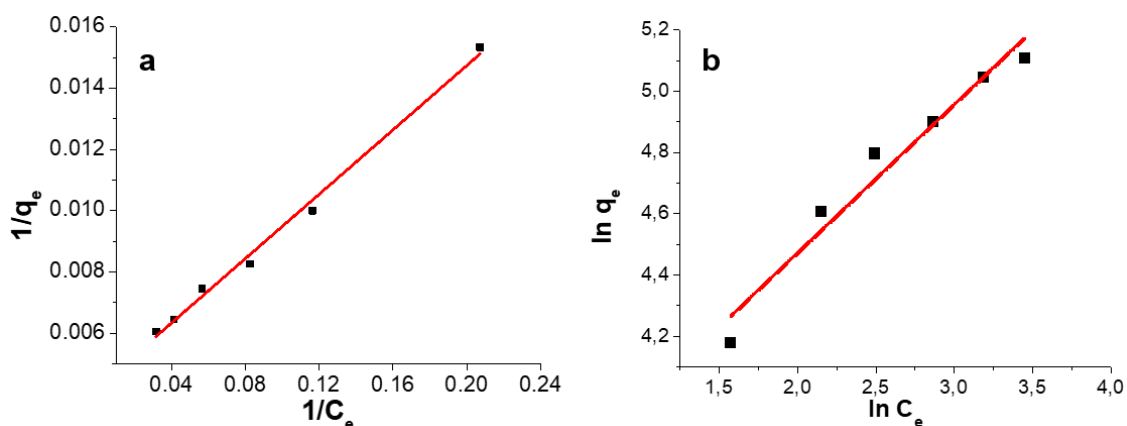
tăng từ 20 đến 60 mg·L⁻¹. Tính chất này cũng được thấy trong một số nghiên cứu khác. Điều này có thể được giải thích khi tăng nồng độ màu phẩm nhuộm, sự khuếch tán của những phân tử màu trong lớp biên giảm và do đó tăng khuếch tán trong mao quản của chất rắn.

Bảng 1. Các thông số động học của mô hình biểu kiến bậc 1 và mô hình biểu kiến bậc 2

Nồng độ (mg·L ⁻¹)	Mô hình biểu kiến bậc 1				Mô hình biểu kiến bậc 2			
	k_1 (min ⁻¹)	$q_{e,cal}$ (mg·g ⁻¹)	$q_{e,exp}$ (mg·g ⁻¹)	R^2	k_2 (mg ⁻¹ ·g ·min ⁻¹)	$q_{e,cal}$ (mg·g ⁻¹)	$q_{e,exp}$ (mg·g ⁻¹)	R^2
20	2,202	36,4	91,5	0,87	0,011	90,1	91,5	0,99
40	2,308	100,3	112,3	0,86	0,010	111,5	112,3	0,98
60	2,410	95,3	150,1	0,66	0,009	149,1	150,1	0,97

Bảng 2. Các thông số mô hình đẳng nhiệt Langmuir và Freundlich tại các nhiệt độ khác nhau

Nhiệt độ (K)	Mô hình đẳng nhiệt Langmuir				Mô hình đẳng nhiệt Freundlich			
	q_{mom} (mg·g ⁻¹)	K_L (L·mg ⁻¹)	R^2	p	K_F (L·g ⁻¹)	n	R^2	p
301	227,5	0,321	0,994	0,003	170,60	2,3	0,960	< 0,001



Hình 5. Đồ thị (a) mô hình đẳng nhiệt Langmuir, và (b) mô hình đẳng nhiệt Freundlich của hấp phụ MO trên Fe₃O₄/ZIF-67

Hai mô hình đẳng nhiệt hai tham số thông dụng Langmuir và Freundlich được sử dụng để phân tích dữ liệu cân bằng. Kết quả được trình bày như trong bảng 2 và hình 5. Như có thể thấy trong, cả hai phương pháp cho hệ số xác định cao ($R^2 = 0,95 - 0,99$). 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 $p < 0,05$ trong tất cả các trường hợp. Hơn nữa, các thông số đặc trưng (như R_L đối với đẳng nhiệt Langmuir và n đối với đẳng nhiệt

Nghiên cứu động học và cân bằng hấp phụ của quá trình hấp phụ methyl orange bằng vật liệu lai ...

Freundlich) là thích hợp với R_L trong khoảng 0 đến 1 và giá trị của $n = 3,2 - 3,8$ [9]. Phân tích trên cho phép kết luận rằng các dữ liệu hấp phụ đẳng nhiệt thực nghiệm của thuốc nhuộm MO trên vật liệu $Fe_3O_4/ZIF-67$ có sự tương thích với cả hai mô hình đẳng nhiệt Langmuir và Freundlich.

Bảng 3. So sánh khả năng hấp phụ MO với một số nghiên cứu trước đây

TT	Chất hấp phụ	Dung lượng hấp phụ ($mg \cdot g^{-1}$)	Tham khảo
1	$Fe_3O_4/ZIF-67$	227,5	Của nghiên cứu này
2	Carbon ống nhiều lớp	50,2	Y. Yao [12]
3	Than hoạt tính mao quản trung bình	291,1	N. Mohammadi [2]
6	Hypercrosslinked polymer	404,4	M. Samarghandi [13]
7	Hạt gel chitosan biến tính bằng cetyl trimethyl ammonium bromide	4,7	J.-H. Huang [14]
8	Vỏ cam	20,5	G. Annadurai [15]
9	Vỏ chuối	21	G. Annadurai [15]

Bảng 3 trình bày kết quả so sánh dung lượng hấp phụ của MO của vật liệu đang nghiên cứu và các vật liệu đã nghiên cứu trước đây. Kết quả cho thấy vật liệu $Fe_3O_4/ZIF-67$ có khả năng hấp phụ rất cao so với vật liệu đã công bố.

4. KẾT LUẬN

Các kết quả cho thấy tiềm năng ứng dụng lớn của vật liệu $Fe_3O_4/ZIF-67$ trong hấp phụ phẩm nhuộm nói chung, và phẩm nhuộm MO nói riêng. Vật liệu $Fe_3O_4/ZIF-67$ được tổng hợp thành công với kích thước trong khoảng 0,3 - 0,5 μm , đạt độ tinh thể hóa cao, thể hiện tính siêu thuận từ với giá trị từ độ bão hòa 6 $emu \cdot g^{-1}$ và từ trễ < 5 Oe. Khả năng hấp phụ MO xảy ra rất nhanh trong khoảng 5 phút đầu và đạt cân bằng sau khoảng 30 phút. Nghiên cứu động học cho thấy các kết quả thực nghiệm phù hợp với mô hình hấp phụ biểu kiến bậc 2 (với $R^2 = 0,97 - 0,99$) và các giá trị $q_{e,cal}$ gần với giá trị $q_{e,exp}$. Bên cạnh đó, dữ liệu hấp phụ đẳng nhiệt thực nghiệm của thuốc nhuộm MO trên vật liệu $Fe_3O_4/ZIF-67$ cho thấy sự tương thích với cả hai mô hình đẳng nhiệt Langmuir (hấp phụ đơn lớp) và Freundlich (hấp phụ trên bề mặt dị thể), với các giá trị $R^2 = 0,95 - 0,99$ và $p < 0,05$. So sánh dung lượng hấp phụ cho thấy vật liệu $Fe_3O_4/ZIF-67$ có khả năng hấp phụ MO rất cao so với nhiều loại vật liệu đã được công bố, đạt 227,5 $mg \cdot g^{-1}$.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Li Y., Sui K., Liu R., et al. (2012). Removal of methyl orange from aqueous solution by calcium alginate/multi-walled carbon nanotubes composite fibers. *Energy Procedia*, **16(B)**, 863–868.
- [2]. Mohammadi N., Khani H., Gupta V.K., et al. (2011). Adsorption process of methyl orange dye onto mesoporous carbon material-kinetic and thermodynamic studies. *J Colloid Interface Sci*, **362(2)**, 457–462.
- [3]. Bajpai A. and Tripathi N. (2014). A hybrid material for sustainable environmental protection. *ICMAT Symp Proc*, **75**, 56–60.
- [4]. Li X.-M., Xu G., Liu Y., et al. (2011). Magnetic Fe₃O₄ Nanoparticles: Synthesis and Application in Water Treatment. *Nanosci Nanotechnol - Asia*, **1**, 14–24.
- [5]. Andrew Lin K.Y. and Lee W. Der (2016). Self-assembled magnetic graphene supported ZIF-67 as a recoverable and efficient adsorbent for benzotriazole. *Chem Eng J*, **284**, 1017–1027.
- [6]. Park K.S., Ni Z., Cote A.P., et al. (2006). Exceptional chemical and thermal stability of zeolitic imidazolate frameworks. *Proc Natl Acad Sci*, **103(27)**, 10186–10191.
- [7]. Tseng R.L., Wu F.C., and Juang R.S. (2010). Characteristics and applications of the Lagergren's first-order equation for adsorption kinetics. *J Taiwan Inst Chem Eng*, **41(6)**, 661–669.
- [8]. Al-Ghouti M.A., Khraisheh M.A.M., Ahmad M.N.M., et al. (2009). Adsorption behaviour of methylene blue onto Jordanian diatomite: A kinetic study. *J Hazard Mater*, **165(1–3)**, 589–598.
- [9]. Min M., Lin-sheng Y., Bing-gan W., et al. (2015). Contamination Assessment and Spatial Distribution of Heavy Metals in Greenhouse Soils in Chnia. *Appl Surf Sci*, **359**, 48–54.
- [10]. Agarwal S., Tyagi I., Gupta V.K., et al. (2016). Rapid adsorption of ternary dye pollutants onto copper (I) oxide nanoparticle loaded on activated carbon: Experimental optimization via response surface methodology. *J Environ Chem Eng*, **4(2)**, 1769–1779.
- [11]. Loh K.S., Lee Y.H., Musa A., et al. (2008). Use of Fe₃O₄ nanoparticles for enhancement of biosensor response to the herbicide 2,4-dichlorophenoxyacetic acid. *Sensors*, **8(9)**, 5775–5791.
- [12]. Yao Y., Bing H., Feifei X., et al. (2011). Equilibrium and kinetic studies of methyl orange adsorption on multiwalled carbon nanotubes. *Chem Eng J*, **170(1)**, 82–89.
- [13]. Samarghandi M.R., Hadi M., Moayedi S., et al. (2009). Two-parameter isotherms of methyl orange sorption by pinecone derived activated carbon. *Iran J Environ Heal Sci Eng*, **6(4)**, 285–294.
- [14]. Huang J.H., Huang K.L., Liu S.Q., et al. (2008). Adsorption of Rhodamine B and methyl orange on a hypercrosslinked polymeric adsorbent in aqueous solution. *Colloids Surfaces A Physicochem Eng Asp*, **330(1)**, 55–61.
- [15]. Annadurai G., Juang R.S., and Lee D.J. (2002). Use of cellulose-based wastes for adsorption of dyes from aqueous solutions. *J Hazard Mater*, **92(3)**, 263–274.

KINETIC AND EQUILIBRIUM STUDIES OF METHYL ORANGE ADSORPTION USING Fe₃O₄/ZIF-67 HYBRID MATERIALS

Bui Quang Thanh^{1*}, Huynh Thi Thanh Phuong^{1,2}, Huynh Truong Ngo³

¹University of Sciences, Hue University

²Nguyen Binh Khiem High school, Gia Lai, Vietnam

³Sub-department of Food Hygiene and Safety, Thua Thien Hue, Vietnam

*Email: thanh.qt.bui@gmail.com

ABSTRACT

Fe₃O₄/ZIF-67 hybrid materials possess a promising application of waterborne MO adsorption thanks to the magnetic decantability from Fe₃O₄ nanoparticles after the dye adsorbed by the porous structure of ZIF-67. ZIF-67 metallic-organic framework was allowed for self-assembling in a Fe₃O₄-nanoparticle pre-suspended solvent and obtained Fe₃O₄/ZIF-67 materials used for adsorption studies on MO solutions whose initial concentration varied in 20 - 60 mg·L⁻¹. The experimental data was analysed by different kinetic and equilibrium models. XRD patterns demonstrate that crystalline interactions were showed by a declined crystallisation of ZIF-67 structure. SEM and TEM images confirmed the crystalline hybridisation. M-H curves indicated superparamagnetism, with low magnetic saturation of 6 emu·g⁻¹ and negligible coercive field under 5 Oe. The observations show that adsorption capacity increased rapidly in the first 5 minutes and reached the equilibrium after 30 minutes. The analytical outputs reveal that adsorption kinetics were more accurately represented by the second-order model as both $R^2 = 0,97 - 0,99$ and $q_{e,cal}$ was approximate to $q_{e,exp}$. The equilibrium analyses prove that either Langmuir or Freundlich isotherm fitted the experiments well with $R^2 = 0,95 - 0,99$ and $p < 0,05$. Maximum adsorption capacity was registered at 227,5 mg·g⁻¹. The results suggests the use of Fe₃O₄/ZIF-67 hybrid materials as an effective alternative for MO adsorption in wastewater.

Keywords: Fe₃O₄/ZIF-67 hybrid materials, dye methyl orange, adsorption kinetics, adsorption equilibrium, adsorption capacity



Bùi Quang Thành tốt nghiệp cử nhân chuyên ngành Hóa học tại Trường Đại học Sư phạm, Đại học Đà Nẵng; nhận bằng Thạc sĩ chuyên ngành Hóa lý thuyết và hóa lý tại Trường Đại học Khoa học, Đại học Huế. Từ năm 2014 đến nay, ông giảng dạy và nghiên cứu tại Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học, Đại học Huế.

Lĩnh vực nghiên cứu: Hóa học vật liệu và vật liệu nano.



Huỳnh Thị Thanh Phương tốt nghiệp cử nhân Hóa học Tại trường Đại học Quy Nhơn. Hiện nay bà giảng dạy tại trường PTTH Nguyễn Bình Khiêm, Huyện Chư Sê, tỉnh Gia Lai.

Lĩnh vực nghiên cứu: Vật liệu mới ứng dụng trong hấp phụ.



Huỳnh Trường Ngọ sinh ngày 01/6/1978 tại Thừa Thiên Huế. Ông tốt nghiệp cử nhân chuyên ngành Hóa học tại trường Đại học Khoa học, ĐH Huế năm 2000, tốt nghiệp thạc sĩ chuyên ngành Hóa học Phân tích năm 2008 tại trường Đại học Khoa học, ĐHH Huế. Ông công tác tại Chi cục An toàn vệ sinh thực phẩm, Sở Y tế Thừa Thiên Huế từ năm 2009.

Lĩnh vực nghiên cứu: An toàn vệ sinh thực phẩm, Hóa lý thuyết và Hóa lý.

