

NGHIÊN CỨU TỔNG HỢP VẬT LIỆU KHUNG HAI KIM LOẠI HỮU CƠ TỪ QUẶNG ILMENITE SA KHOÁNG BÌNH ĐỊNH ỨNG DỤNG XỬ LÝ METYL DA CAM

Nguyễn Thị Hoài Phương^{1*}, Lê Thị Phương Thảo², Nguyễn Bá Cường³

Tóm tắt: Bài báo nêu kết quả tổng hợp vật liệu khung hai kim loại - hữu cơ bằng kỹ thuật thủy nhiệt từ quặng sa khoáng ilmenhit và axit 1,4-benzendicacboxylic ở 130 °C trong 24 giờ. Vật liệu sau tổng hợp được xác định đặc trưng, tính chất bằng kỹ thuật chụp ảnh hiển vi điện tử quét (SEM), phổ hồng ngoại (IR), diện tích bề mặt riêng (BET). Kết quả đánh giá cho thấy kích thước hạt của vật liệu từ 0,2 đến 1,0 μm với diện tích bề mặt đạt 85,482 m^2/g . Dưới bức xạ mặt trời, vật liệu khung hai kim loại - hữu cơ (bMOF) trên cơ sở Ti và Fe cho thấy có khả năng xúc tác quang xử lý metyl da cam với hiệu suất đạt 99,70% sau 2 giờ khi nồng độ đầu của MO là 20 mg/l. Vật liệu cũng có khả năng hấp phụ MO yếu với dung lượng hấp phụ cực đại đạt 36,90 mg/g.

Từ khóa: Vật liệu khung kim loại - hữu cơ (MOF); Xúc tác quang; Metyl da cam; Quặng sa khoáng ilmenhit.

1. MỞ ĐẦU

Nước thải có chứa thuốc nhuộm gây ra nhiều vấn đề về môi trường như cản quang, giảm ôxy hoà tan, giảm hệ sinh thái nước đáy, tăng độc tính của nước, gia tăng chỉ số nhu cầu ôxy hoá học (COD), nhu cầu ôxy sinh hoá (BOD),... [1]. Mặt khác, các thuốc nhuộm gây ra các tác hại trực tiếp đối với con người như viêm da, ảnh hưởng đến thị lực mắt, tác nhân gây ung thư,... [2]. Chính vì thế, nước thải chứa các chất hữu cơ mang màu nói chung và thuốc nhuộm nói riêng cần được xử lý trước khi thải ra môi trường. Nhiều quá trình và phương pháp xử lý đã được áp dụng để xử lý các chất gây hại này như sử dụng các quy trình riêng rẽ bao gồm xử lý sinh học, oxy hoá xúc tác, công nghệ lọc tách, quá trình hấp phụ hoặc kết hợp nhiều kỹ thuật khác nhau [3]. Xúc tác và hấp phụ là hai kỹ thuật được xem là biện pháp hiệu quả để xử lý nước thải chứa hợp chất hữu cơ mang màu với giá thành thấp, công nghệ đơn giản.

Trong những năm gần đây, vật liệu khung kim loại hữu cơ hình thành từ ion kim loại và phối tử hữu cơ đã nhận được nhiều sự quan tâm từ giới khoa học bởi những tính năng và khả năng ứng dụng đa dạng như tích trữ và phân tách khí [4], cảm biến [5], chất dẫn thuốc [6], tích trữ và chuyển hoá năng lượng [7], xúc tác [8], xử lý ô nhiễm môi trường [9],... Vật liệu khung hai kim loại - hữu cơ được hình thành từ hỗn hợp hai ion kim loại đan xen ở các nút mạng trong cấu trúc khung của vật liệu. Vật liệu khung hai kim loại - hữu cơ đã được nghiên cứu phát triển bằng quy trình tổng hợp một bước bằng kỹ thuật thủy nhiệt và cho thấy có những tính chất hữu hiệu hơn vật liệu khung đơn kim loại - hữu cơ [10].

Ilmenhit là một trong những nguồn quặng quan trọng cung cấp kim loại titan dưới dạng các hợp chất khác nhau. Trong thành phần của quặng ilmenhit có chứa TiO_2 với hàm lượng chiếm 48,5 - 53,0% và FeO chiếm 40,0 - 44,8% [11]. Hai kim loại này đều có khả năng tạo vật liệu khung kim loại - hữu cơ, trong đó vật liệu MOF được hình thành từ hai kim loại này đều có nhiều ứng dụng đa dạng như hấp phụ [9, 12], xúc tác quang [8, 12], chất dẫn thuốc [6],... Bài báo này trình bày một số kết quả nghiên cứu về đặc trưng, tính chất và khả năng xử lý thuốc nhuộm metyl da cam của vật liệu khung hai kim loại - hữu cơ tổng hợp từ quặng ilmenhit và axit 1,4-benzendicacboxylic (H_2BDC).

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Hoá chất, thiết bị

- Hoá chất: Quặng ilmenhit sa khoáng Bình Định 52% TiO_2 ; KHSO_4 , H_2SO_4 98%, 1,4-benzendicacboxylic, dimetylformamid tinh khiết Macklin (Trung Quốc).

- Dụng cụ, thiết bị: Autoclave 500 ml; Tủ gia nhiệt Ketong-101; Máy ly tâm tốc độ cao Hittech (Hà Lan); Máy sấy không khí khô Philip (Đài Loan).

2.2. Tổng hợp vật liệu MIL(Ti-Fe)

Quy trình tổng hợp vật liệu được tham khảo theo [6, 11]:

- Trộn đều 10 g quặng ilmenhit với 70 g KHSO₄ và nung hỗn hợp ở 600 °C trong 2 giờ. Hoà tan hỗn hợp sau nung trong 100 ml H₂SO₄ 5%, lọc bỏ phần cặn rắn thu được dung dịch chứa hỗn hợp TiOSO₄ và FeSO₄.

- Thêm 0,42 g H₂BDC hoà tan trong 100 ml DMF vào hỗn hợp dung dịch hai muối kim loại trên. Chuyển toàn bộ dung dịch vào autoclave, đậy kín, tiến hành phản ứng với tủ gia nhiệt ở 130 °C trong 24 giờ.

- Ly tâm lọc lấy phần chất rắn trong hỗn hợp sau phản ứng. Rửa sản phẩm bằng dung môi DMF ở 50 °C sau 30 phút ngâm. Rửa lại bằng hỗn hợp dung môi nước/etanol (tỷ lệ 1/1). Sấy khô sản phẩm ở 80 °C trong 6 giờ.

2.3. Đánh giá đặc trưng tính chất vật liệu

Phân tích cấu trúc tinh thể vật liệu bằng kỹ thuật nhiễu xạ tia X trên thiết bị X'Pert Pro với điện cực CuK_α thực hiện trong phạm vi góc quét từ 5 đến 90 °. Xác định nhóm chức và sự hình thành liên kết bằng phân tích hồng ngoại trên thiết bị Bruker FT-IR Tensor II từ 400 đến 4000 cm⁻¹. Hình thái học của vật liệu được quan sát thông qua ảnh SEM trên thiết bị Hitachi S-4600 với độ phóng đại khác nhau. Đường hấp phụ đẳng nhiệt N₂ được ghi nhận để đánh giá đặc trưng bề mặt của vật liệu trên thiết bị tristar II 3020 version 3.02 3.02 ở 77 K.

2.4. Nghiên cứu khả năng xử lý metyl da cam của MIL(Ti-Fe)

Cho một lượng vật liệu MIL(Ti-Fe) xác định vào 20 ml dung dịch MO nồng độ khác nhau chứa trong ống thủy tinh 25 ml. Đặt ống trong buồng tối sau các khoảng thời gian khác nhau thì lấy 2 ml dung dịch metyl da cam xác định nồng độ bằng phương pháp trắc quang UV-Vis ở bước sóng λ = 462 nm trên thiết bị phân tích trắc quang UV-Vis Drawell D8200. Dung lượng hấp phụ được tính theo công thức:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (1)$$

Trong đó: C₀, C_t (mg/l) lần lượt là nồng độ trước và sau khi hấp phụ tại thời điểm t (phút); V là thể tích dung dịch metyl da cam (trong thí nghiệm lấy cố định là 20 ml); m là khối lượng vật liệu (g).

Khả năng xử lý metyl da cam của vật liệu trong điều kiện có ánh sáng mặt trời được tiến hành trong các điều kiện tương tự về hàm lượng vật liệu, thể tích dung dịch,... Điểm khác trong thí nghiệm này là tiến hành chiếu sáng dưới đèn mô phỏng ánh sáng mặt trời trong tủ quang hoá Photo-catalytic Reaction Chamber 350 với đèn Xenon công suất 350W ngay sau khi cho vật liệu tiếp xúc với dung dịch.

Hiệu suất xử lý MO của vật liệu (H, %) được tính theo công thức:

$$H = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \times 100 \quad (2)$$

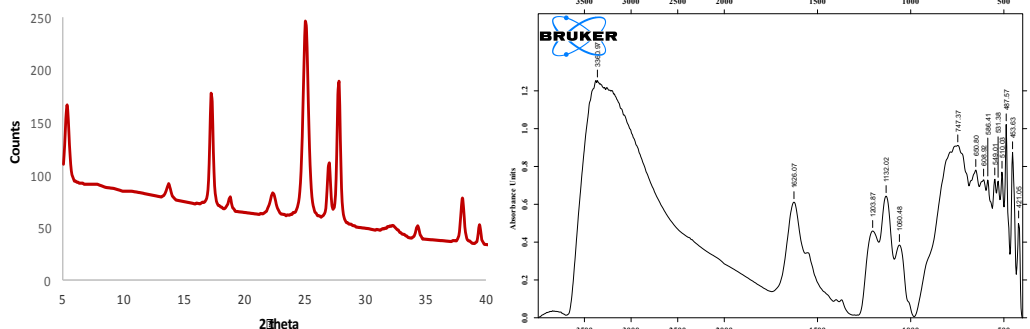
Trong đó: C₀, C_t (mg/l) lần lượt là nồng độ trước và sau xử lý tại thời điểm t (phút).

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Đặc trưng của vật liệu

Cấu trúc vật liệu được xem xét thông qua kỹ thuật nhiễu xạ tia X. Giản đồ nhiễu xạ tia X được ghi nhận lại tại hình 1 dưới đây cho thấy, các pic đặc trưng của vật liệu MIL-125(Ti) và MIL-53(Fe) không xuất hiện trong giản đồ như các pic tại 6.79, 9.83, 11.69,

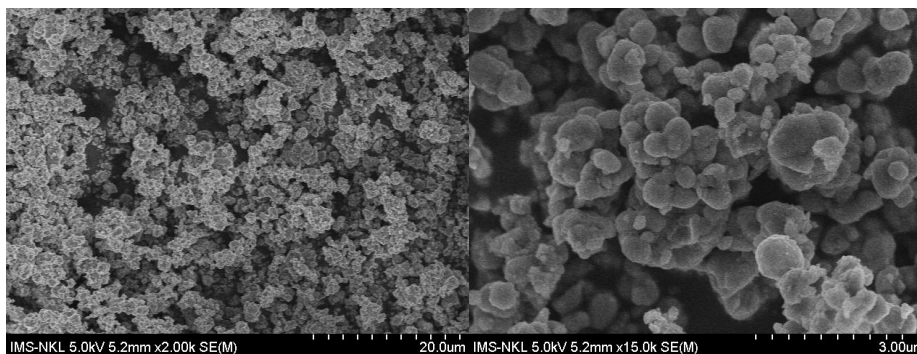
15.06, 15.45, 16.63, 19.07, 19.64 và 22.65° của MIL-125(Ti) và 9.27, 11.1, 18.1 and 22.3° của MIL-53(Fe). Một số pic được giữ nguyên trong giản đồ đặc trưng cho vật liệu khung đơn kim loại - hữu cơ tương ứng như 17.35, 18.85° của MIL-125(Ti) và 22.25° của MIL-53(Fe). Trong khi đó, các giá trị 2θ tại các vị trí mới đã được ghi nhận như 5.35, 25.15, 26.95 và 27.85° trên giản đồ.



Hình 1. Giản đồ nhiễu xạ tia X và phổ hồng ngoại IR của mẫu MIL(Ti-Fe).

Quan sát phổ hồng ngoại của vật liệu MIL(Ti-Fe) cho thấy, ngoài những pic đặc trưng của vòng benzene thể hiện trên các dao động của liên kết đơn C-C và liên kết đôi C=C trong vòng liên hợp ở bộ ba pic 1203.87, 1132.02 và 1060.48 cm^{-1} . Không còn xuất hiện pic đặc trưng cho nhóm -OH của axit cacboxylic ở 2500-3300 cm^{-1} , dao động của nhóm -CO- trong axit thơm ở 1680-1715 cm^{-1} . Trong khi đó, sự xuất hiện của pic ở 531.38 cm^{-1} đặc trưng cho liên kết của Fe-O và ở 453.63 đặc trưng cho liên kết Ti-O-Ti. Điều này cho phép khẳng định sự hình thành liên kết giữa hai kim loại là Ti và Fe với nguyên tử O của nhóm cacboxylat (-COO-). Thêm vào đó, trên phổ hồng ngoại xuất hiện khá nhiều pic ở vùng từ 400-800 cm^{-1} đặc trưng cho liên kết giữa kim loại với nguyên tố O có trong cấu trúc khung kim loại - hữu cơ.

Hình thái học được quan sát thông qua ảnh hiển vi điện tử quét (SEM) được thể hiện trên hình 2 dưới đây cho thấy, vật liệu hình thành tồn tại ở dạng hình cầu mỏng đồng đều có kích thước khoảng từ 200 nm đến 900 nm.



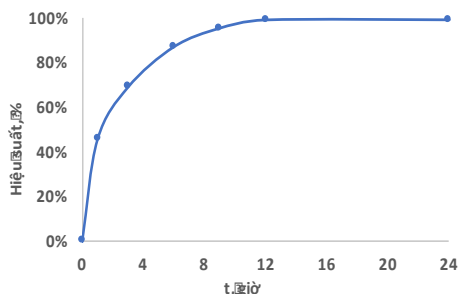
Hình 2. Ảnh SEM của mẫu MIL(Ti-Fe) ở độ phóng đại 2.000 lần và 15.000 lần.

Đặc trưng bề mặt vật liệu MIL(Ti-Fe) được đánh giá thông qua phép đo hấp phụ N_2 đẳng nhiệt cho các thông số bề mặt bao gồm diện tích bề mặt tính theo phương trình BET là 85,482 m^2/g , kích thước lỗ xốp trung bình 2,903 nm và thể tích lỗ xốp trung bình đạt 0,062 cm^3/g .

3.2. Khảo sát khả năng hấp phụ metyl da cam

Tiến hành cho một lượng vật liệu là 0,02g vào 20 ml dung dịch MO có nồng độ 20 mg/l chứa trong ống thủy tinh đậy kín đặt trong buồng tối. Sau các khoảng thời gian xác

định tiến hành rút 2 ml dung dịch đo trắc quang UV-Vis, trong đó, các khoảng thời gian tiến hành kiểm tra nồng độ MO trong dung dịch lần lượt là 15, 30, 60, 90, 120, 240 phút. Kết quả được biểu diễn dưới dạng đồ thị sự phụ thuộc của hiệu suất xử lý MO theo thời gian (hình 2) và các đại lượng của quá trình khảo sát (bảng 1) sau đây:

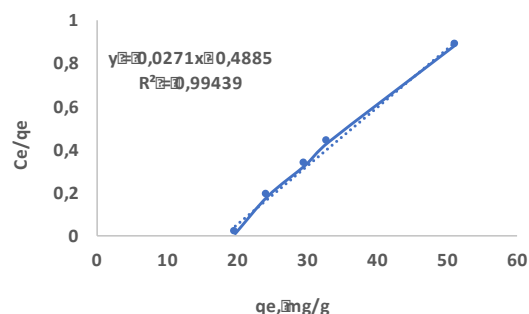


Hình 3. Đồ thị biểu diễn sự ảnh hưởng của thời gian đến hiệu suất xử lý MO của vật liệu MIL(Ti-Fe) bằng quá trình hấp phụ.

Bảng 1. Nồng độ, dung lượng hấp phụ và hiệu suất xử lý MO của MIL(Ti-Fe).

t, giờ	C, mg/l	q _e , mg/g	H, %
0	19,892	-	-
1	10,833	9,059	45,54
3	6,198	13,694	68,84
6	2,623	17,269	86,81
9	0,973	18,919	95,11
12	0,241	19,651	98,79
24	0,227	19,666	98,86

Theo kết quả phân tích nồng độ metyl da cam trong dung dịch sau khi hấp phụ bằng vật liệu MIL(Ti-Fe) cho thấy sau 24 giờ MO đã được loại bỏ ra khỏi dung dịch đến trên 98%. Để đánh giá dung lượng hấp phụ cực đại của vật liệu đối với MO, tiến hành hấp phụ MO trong dung dịch với các nồng độ khác nhau, sau 24 giờ xác định dung lượng hấp phụ của vật liệu. Kết quả được chỉ ra ở hình 3 sau đây cùng kết quả xác định dung lượng hấp phụ metyl da cam cực đại của vật liệu khung hai kim loại - hữu cơ MIL(Ti-Fe) tương ứng là 36,90 mg/g.



Hình 4. Đồ thị xác định dung lượng hấp phụ cực đại MO của MIL(Ti-Fe).

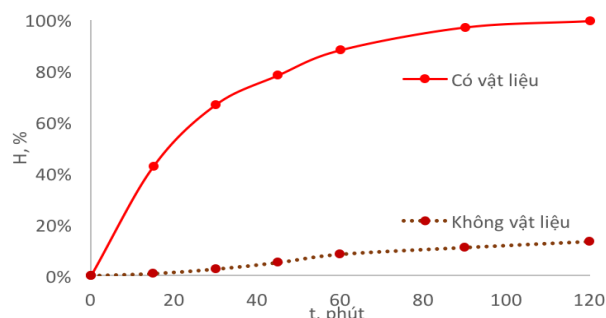
Bảng 2. Các đại lượng quá trình hấp phụ MO của MIL(Ti-Fe).

C ₀ , mg/l	C ₂₄ , mg/l	q _e , mg/g	C _e /q _e
19,892	0,227	19,666	0,012
28,877	4,518	24,359	0,186
39,653	9,857	29,797	0,331
47,337	14,335	33,001	0,434
96,554	45,333	51,221	0,885

3.3. Khảo sát khả năng xúc tác quang xử lý metyl da cam

Tiến hành thí nghiệm chiếu sáng dung dịch methyl da cam trong điều kiện không có và có vật liệu. Nồng độ metyl da cam được kiểm tra sau từng khoảng thời gian chiếu sáng. Kết quả được trình bày ở hình 5 và bảng 3 dưới đây cho thấy, trong điều kiện chiếu sáng, khả năng xử lý MO của vật liệu MIL(Ti-Fe) nhanh và hiệu quả hơn trong điều kiện hấp phụ tĩnh. So sánh với khả năng hấp phụ MO của vật liệu ở cùng thời gian là 1 giờ, hiệu suất xử lý là 45,54% thì trong điều kiện chiếu sáng hiệu suất xử lý đạt 88,28%, gần gấp đôi khi không chiếu sáng. Điều này có thể dự đoán vật liệu khung hai kim loại - hữu cơ MIL(Ti-Fe) có khả năng xúc tác cho quá trình chuyển hoá MO.

Với kết quả khảo sát này cho thấy, việc lai ghép hai kim loại vào cùng một khung cấu trúc giúp kích hoạt khả năng xúc tác quang của vật liệu ở vùng khả kiến thay vì các hợp chất titan như TiO₂, MIL-125(Ti),... có khả năng xúc tác quang trong vùng tử ngoại mà nhiều công trình trước đây đã nghiên cứu.



Hình 5. Đồ thị biểu diễn sự ảnh hưởng của thời gian đến hiệu suất xử lý MO của vật liệu MIL(Ti-Fe) trong điều kiện chiếu sáng.

Bảng 3. Nồng độ và hiệu suất xử lý MO của MIL(Ti-Fe) trong điều kiện chiếu sáng theo thời gian khi có và không có vật liệu.

Thời gian, phút	C _{MO} , mg/l		H, %	
	Có vật liệu	Không vật liệu	Có vật liệu	Không vật liệu
15	11,3872	19,7336	42,76	0,80
30	6,5884	19,3871	66,88	2,54
45	4,2918	18,8772	78,42	5,10
60	2,3305	18,2337	88,28	8,34
90	0,5567	17,7062	97,20	10,99
120	0,0589	17,2398	99,70	13,33

4. KẾT LUẬN

Vật liệu khung hai kim loại - hữu cơ được tổng hợp từ tiền chất của quá trình phân hủy quặng ilmenhit sa khoáng Bình Định với axit 1,4-benzendicacboxylic bằng kỹ thuật thủy nhiệt. Vật liệu thu được có hình cầu đồng đều về hình thái với kích thước từ 200 nm đến 900 nm. Vật liệu vừa có khả năng hấp phụ vừa có khả năng xúc tác xử lý metyl da cam với hiệu suất đạt 98,86% sau 24 giờ với cơ chế hấp phụ và đạt 99,70% sau 2 giờ với cơ chế hấp phụ - xúc tác đồng thời. Vật liệu có khả năng được kích hoạt ánh sáng trong vùng khả kiến khi lai ghép hai kim loại là thành phần chính của quặng tự nhiên vào cùng một cấu trúc khung. Việc tận dụng được ánh sáng mặt trời để xử lý hợp chất hữu cơ mang màu nói chung và thuốc nhuộm metyl da cam nói riêng là một xu hướng có tính ứng dụng thực tiễn.

Lời cảm ơn: Nhóm tác giả cảm ơn sự tài trợ về kinh phí của Phòng Vật liệu Vô cơ và Viện Hóa học - Vật liệu cho nghiên cứu này.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Zaharia Carmen, Suteu Daniela, "Textile Organic Dyes – Characteristics, Polluting Effects and Separation/Elimination Procedures from Industrial Effluents - A Critical Overview", Organic Pollutants Ten Years After the Stockholm Convention - Environmental and Analytical Update, Intech, (2012), pp. 55-86.
- [2]. Dina A. Yaseen & Miklas Scholz, "Comparison of experimental ponds for the treatment of dye wastewater under controlled and semi-natural conditions", Environmental Science and Pollution Research, **Vol 24** (2017), pp. 16031-16040.
- [3]. Siew-Teng Ong, Pei-Sin Keng, Weng-Nam Lee, Sie-Tiong Ha and Yung-Tse Hung, "Dye Waste Treatment", Water, **Vol 3** No. 4 (2011), pp. 157-176.
- [4]. Bin Li, Hui-Min Wen, Wei Zhou, and Banglin Chen, "Porous Metal–Organic Frameworks for Gas Storage and Separation: What, How, and Why?", The Journal of Physical Chemistry Letters, **Vol 5** No. 20 (2014), pp. 3468-3479.
- [5]. Lauren E. Kreno, Kirsty Leong, Omar K. Farha, Mark Allendorf, Richard P. Van

- Duyne, Joseph T. Hupp, "Metal-organic framework materials as chemical sensors", **Vol. 112** No. 2 (2012), pp. 1105-1125.
- [6]. Hoai Phuong Nguyen Thi, Duc Ha Ninh, "Investigation in loading 5-fluorouracil ability of iron-organic frameworks", **Vol. 56** No. 3B (2018), pp. 219-227.
- [7]. Yang Zhao, Zhongxin Song, Xia Li Qian Sun, Niancai Cheng, Stephen Lawes, Xueliang Sun, "Metal organic frameworks for energy storage and conversion", **Vol. 2** (2016), pp. 35-62.
- [8]. Niyaz Mohammad Mahmoodi, Jafar Abdi, Mina Oveisi, Mokhtar Alinia Asli, Manouchehr Vossoughi, "Metal-organic framework (MIL-100 (Fe)): Synthesis, detailed photocatalytic dye degradation ability in colored textile wastewater and recycling", Materials Research Bulletin, **Vol. 100** (2018), pp. 357-366.
- [9]. Monika Nehra, Neeraj Dilbaghi, Nitin Kumar Singhal, Ashraf Aly Hassan, Ki-Hyun Kim, Sandeep Kumar, "Metal organic frameworks MIL-100(Fe) as an efficient adsorptive material for phosphate management", Environment Research, **Vol. 169** (2019), pp. 229-236.
- A. Gómez-Avilés, M. Peñas-Garzón, J. Bedia, D.D. Dionysiou, J.J. Rodríguez, C. Belver, "Mixed Ti-Zr metal-organic-frameworks for the photodegradation of acetaminophen under solar irradiation", **Vol. 253** (2019), pp. 253-262.
- [10]. Van Chinh Tran, Phuong T H Nguyen, Duy Anh Nguyen, Thanh Tung Nguyen, Bac Thanh Le, Phuong Hong Thi Nguyen and Duc Duong La, "Low-cost fabrication of Fe₂O₃/rutile nanocomposite from Ilmenite ore: a highly effective adsorbent for removal of arsenic in aqueous media", Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology, **Vol. 10** (2019), pp. 015014-015022.
- [11]. Se-Na Kim, Jun Kim, Hee-Young Kim, Hye-Young Cho, Wha-Seung Ahn, "Adsorption/catalytic properties of MIL-125 and NH₂-MIL-125", Catalysis Today, **Vol. 204** (2013), pp. 85-93.

ABSTRACT

STUDY ON SYNTHESIS OF BINARY-METAL ORGANIC FRAMEWORK FROM BINH DINH'S ILMENITE ORE AND ITS APPLICATION FOR TREATMENT OF COLORED ORGANIC COMPOUNDS

In this work, the mixed-metal metal organic frameworks MIL(Ti-Fe) were synthesized by hydrothermal method. MIL(Ti-Fe) hybrid material was fabricated from ilmenite ore and 1,4-benzendicarboxylic acid at 130 °C in 24 hours. The prepared material was characterized by using the scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), infrared spectroscopy (IR) and Brunauer-Emmett-Teller (BET) surface area. The obtained MIL(Ti-Fe) particles have the diameter of from 200 to 900 nm with the BET surface area of 85.482 m².g⁻¹. Under simulated sunlight irradiation, the resultant binary-metals MOFs showed high photodegradation toward methyl orange with degradation efficiency of approximately 99,70 % after 2 hours with 20 mg.L⁻¹ initial concentration. Furthermore, the resultant materials also showed remarkable absorption behavior toward MO with the adsorption capacity of 36.9 mg.g⁻¹.

Keywords: Metal-organic frameworks (MOF); Catalysis; Methyl orange; Ilmenite ore.

Nhận bài ngày 30 tháng 7 năm 2020

Hoàn thiện ngày 17 tháng 8 năm 2020

Chấp nhận đăng ngày 24 tháng 8 năm 2020

Địa chỉ: ¹Viện Hóa học - Vật liệu/Viện Khoa học và Công nghệ quân sự;

²Khoa Đại cương/Đại học Mỏ - Địa chất Hà Nội;

³Khoa Hoá - Lý kỹ thuật/Học viện Kỹ thuật quân sự.

*Email: hoaihuong1978@gmail.com.