

NGHIÊN CỨU ĐỘNG HỌC, NHIỆT ĐỘNG HỌC VÀ ĐĂNG NHIỆT QUÁ TRÌNH HẤP PHỤ RHODAMINE B LÊN VẬT LIỆU CuZIF-11

Đến tòa soạn: 21-05-2025

Nguyễn Thị Anh Thư, Hoàng Văn Đức*

Khoa Hoá học, Trường DHSP, ĐH Huế

*Email: hvanduc@hueuni.edu.vn

SUMMARY

STUDY ON KINETICS, ISOTHERMS AND THERMODYNAMICS OF ADSORPTION OF RHODAMINE B DYE ON CuZIF-11 MATERIAL

The adsorption behavior of rhodamine B (RhB) on a material ZIF-11 modified with Cu^{2+} ions (CuZIF-11) was studied. The results showed that CuZIF-11 exhibited excellent adsorption capacity toward RhB. The adsorption data fit well to the Langmuir isotherm model, with a maximum adsorption capacity of 138.89 mg/g at 313 K. The adsorption kinetics followed the pseudo-second-order model and were also consistent with the intraparticle diffusion model. Thermodynamic parameters indicated that the adsorption process was endothermic. The activation energy of adsorption (E_a) was determined to be 10.46 kcal/mol. This relatively high E_a suggested that the adsorption of RhB onto CuZIF-11 was likely a chemical adsorption process. The adsorption mechanism was attributed to electrostatic attraction and π - π stacking interactions between RhB and the CuZIF-11 adsorbent.

Keywords: CuZIF-11, adsorption kinetics, adsorption isotherms, adsorption thermodynamics, rhodamine B

1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Lượng chất gây ô nhiễm thải vào các nguồn nước ngày càng tăng do các hoạt động công nghiệp hóa. Đặc biệt, phẩm nhuộm hữu cơ được thải ra từ nhiều ngành công nghiệp khác nhau như dệt may, giấy, nhựa và sơn. Việc thải nước thải chứa phẩm nhuộm chưa qua xử lý ra môi trường đã gây ra mối đe dọa đối với sức khỏe con người và hệ sinh thái vì chúng được xem là những chất độc hại, gây đột biến và ung thư [1, 2]. Nhiều phương pháp khác nhau đã được đề xuất để loại bỏ phẩm nhuộm, ví dụ như hấp phụ, oxy hóa, điện hóa, lọc màng, kết tủa, ...[3]. Hấp phụ được xem là một kỹ thuật hiệu quả và kinh tế vì vận hành đơn giản và giảm tác động đến môi trường. Cho đến nay, nhiều chất hấp phụ khác nhau như zeolite, carbon, polymer và vật liệu khung hữu cơ kim loại có cấu trúc tương tự zeolite (ZIFs) đã được chứng minh là có

hiệu quả trong việc loại bỏ phẩm nhuộm. Trong số đó, ZIFs có ưu điểm so với các vật liệu khác do diện tích bề mặt cao, độ xốp có thể điều chỉnh và vật liệu cũng dễ biến tính [1]. Nhiều vật liệu ZIFs đã được nghiên cứu hấp phụ phẩm nhuộm, chẳng hạn ZIF-67 được Nazir và cộng sự nghiên cứu sự hấp phụ methylene blue (MB) và methyl orange (MO) [4]. ZIF-8 cũng được Feng Y và cộng sự nghiên cứu hấp phụ MB [5]. Các kết quả đều cho thấy khả năng hấp phụ phẩm nhuộm tốt của vật liệu ZIFs. ZIF-11 có cấu trúc kiểu RHO được tạo thành từ các ion Zn^{2+} và phối tử benzimidazole (bIm). Với kích thước mao quản khá lớn trong họ ZIFs (khoảng 1,46 nm), ZIF-11 là một trong những loại ZIFs có tiềm năng ứng dụng cao trong hấp phụ và xúc tác. Chẳng hạn, ZIF-11 thể hiện được khả năng hấp phụ tốt MO hay bromocresol green theo nghiên cứu của Rachid L. và cộng sự [6]. Chandra R. và

cộng sự cũng chỉ ra rằng ZIF-11 được biến tính bằng bột mực thải cũng thể hiện khả năng phân hủy cao MB [7].

Quan tâm đến ZIF-11, nhóm chúng tôi cũng đã nghiên cứu biến tính ZIF-11 bằng ion Cu^{2+} (CuZIF-11) và bước đầu cho thấy rằng vật liệu biến tính thể hiện khả năng hấp phụ cao đối với phẩm nhuộm RhB [8]. Tiếp theo hướng nghiên cứu đó, trong công trình này, khả năng hấp phụ RhB của vật liệu biến tính CuZIF-11 sẽ được đánh giá một cách chi tiết.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Tổng hợp vật liệu

Hóa chất: Các hóa chất được sử dụng gồm: $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (>98%), benzimidazole (Shanghai, Trung Quốc), $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (99%, Merck), toluene, ammonia 25% và ethanol 99,7% (Xilong, Trung Quốc).

Qui trình tổng hợp: Vật liệu CuZIF-11 được tổng hợp theo qui trình chúng tôi đã công bố trước đây [8]. Hòa tan 0,600 gam benzimidazole (bIm) trong 43,0 mL ethanol, tiếp theo cho 26,5 mL toluene và 0,35 mL dung dịch NH_3 (25%) vào dung dịch benzimidazole, khuấy hỗn hợp trong 5 phút. Sau đó, thêm 0,385 gam $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ và 0,150 gam $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ vào dung dịch vừa thu được, tiếp tục khuấy trong 4 giờ ở nhiệt độ phòng (tốc độ 600 vòng/phút). Kết tủa được ly tâm, rửa bằng ethanol và sấy khô ở 80 °C thu được vật liệu CuZIF-11 .

Vật liệu tổng hợp được xác định đặc điểm cấu trúc bằng cách đo phổ XRD trong phạm vi góc quét $2\theta = 2-45^\circ$ sử dụng thiết bị VNU-D8 Advance, đo ảnh SEM bằng máy SEM JED 2300, đo phổ FTIR trong phạm vi $300 - 4100 \text{ cm}^{-1}$ trên máy IR-Prestige-21, đo đẳng nhiệt hấp phụ-khử hấp phụ nitrogen trên máy Micromeritics ASAP 2020.

2.2. Nghiên cứu hoạt tính hấp phụ RhB

Khả năng hấp phụ RhB từ dung dịch nước của vật liệu tổng hợp được thực hiện theo qui trình: Cho 250 mL dung dịch RhB C mg/L vào cốc dung tích 500 mL, nhiệt độ được duy trì ở T (K), cho thêm 0,050 g CuZIF-11 vào cốc và khuấy hỗn hợp bằng máy khuấy từ với tốc độ 500 vòng/phút trong bóng tối. Lấy mẫu sau những khoảng thời gian xác định, tách chất hấp phụ, xác định nồng độ RhB bằng phương pháp UV-Vis ở bước sóng 554 nm, sử dụng máy UV Jenway (UK). Dung lượng hấp phụ (DLHP) RhB được tính theo công thức (1):

$$q = \frac{(C_o - C_t) \cdot V}{m} \quad (1)$$

với q (mg/g) là DLHP; C_o (mg/L) và C_t (mg/L) là nồng độ ban đầu và ở thời điểm t của dung dịch RhB; m (mg) là khối lượng chất hấp phụ và V (mL) là thể tích của dung dịch.

Động học quá trình hấp phụ được đánh giá thông qua mô hình động học biểu kiến bậc 1 (2), bậc 2 (3) và mô hình khuếch tán bên trong hạt (4) [1-3].

$$\ln(q_e - q_t) = -k_1 t + \ln q_e \quad (2)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{q_e} t + \frac{1}{k_2 q_e^2} \quad (3)$$

$$q_t = k_d t^{1/2} + b \quad (4)$$

Đẳng nhiệt của quá trình hấp phụ được đánh giá qua mô hình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir (5) và Freundlich (6) [1-3].

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{K_L q_m} \cdot \frac{1}{C_e} \quad (5)$$

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

với mức độ hấp phụ được đánh giá qua hệ số tách hay thông số cân bằng R_L (7)

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_o} \quad (7)$$

Trong đó: q_e (mg/g) là lượng RhB hấp phụ tại thời điểm cân bằng; q_t (mg/g) là

lượng RhB hấp phụ tại thời điểm t ; k_1 (phút⁻¹) là hằng số tốc độ hấp phụ biểu kiến bậc nhất; k_2 (g/mg.phút) là hằng số tốc độ hấp phụ biểu kiến bậc hai; k_d (g/mg.phút^{-1/2}) là hằng số tốc độ quá trình khuếch tán; q_m (mg/g) là DLHP cực đại; C_e (mg/L) là nồng độ RhB thời điểm cân bằng; K_L (L/mg) là hằng số hấp phụ Langmuir; K_F (L/g) và n là các hằng số của phương trình đẳng nhiệt Freundlich.

Các thông số nhiệt động của quá trình hấp phụ được xác định thông qua mối liên hệ:

$$\Delta G_T^\circ = -RT \ln K_C = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ$$

$$\text{hay } \ln K_C = -\frac{\Delta H^\circ}{R} \cdot \frac{1}{T} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (8)$$

Trong đó, K_C là hằng số cân bằng của quá trình hấp phụ, $K_C = \frac{C_o - C_e}{C_e}$ (9)

Xác định điểm đẳng điện của vật liệu

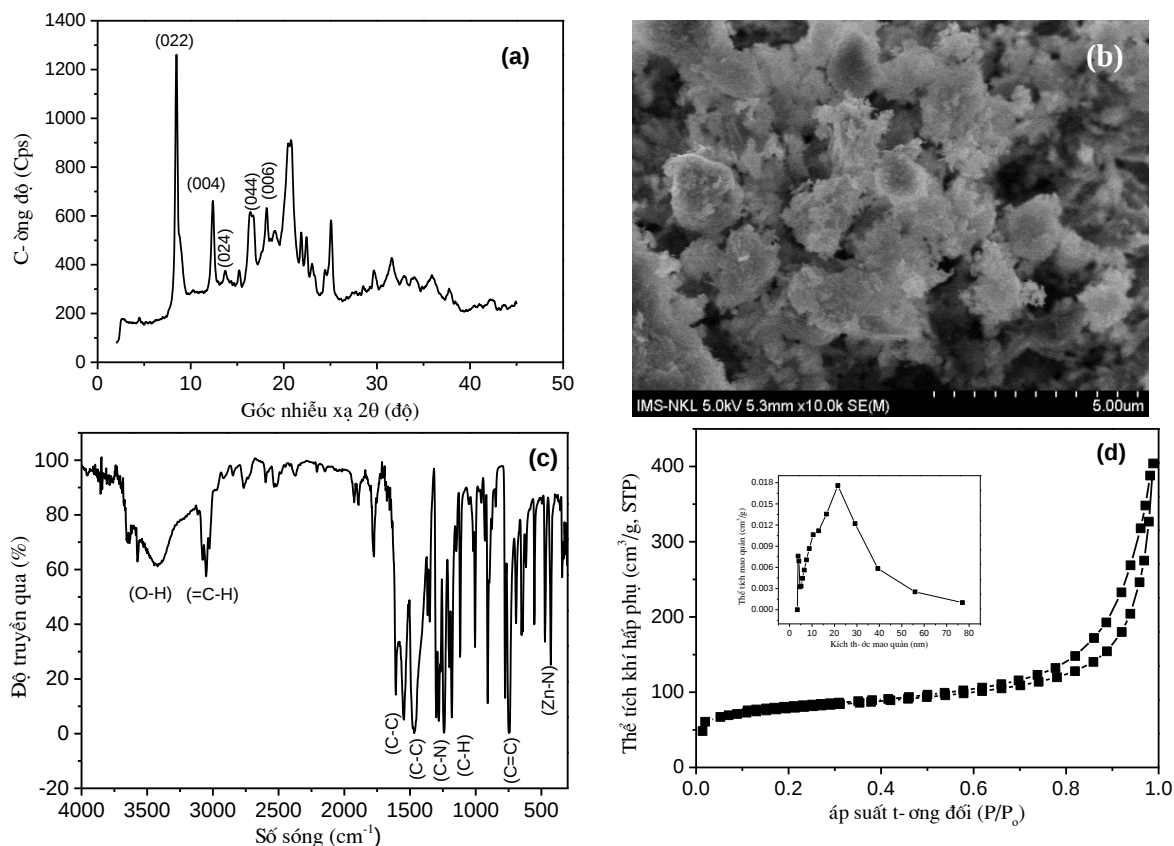
Điểm đẳng điện (pH_{zpc}) của vật liệu được xác định theo qui trình: Cho 50 mL dung dịch KCl 0,05 M vào bình nón nút nhám dung tích 100 mL. Điều chỉnh pH của dung dịch theo yêu cầu bằng HCl 0,05 M hoặc NaOH 0,05 M, ghi giá trị pH đạt được (pH_o). Lấy 0,15 gam vật liệu cho vào bình và nhanh chóng đẩy nút lại. Hỗn hợp được lắc sau những khoảng thời gian nhất định đến khi đạt cân bằng (sau 24 giờ), xác định giá trị pH cuối (pH_c). Xây dựng đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc của $\Delta pH = pH_o - pH_c$ theo pH_o . Điểm cắt của đồ thị tại $\Delta pH = 0$ cho giá trị điểm đẳng điện của vật liệu.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Vật liệu CuZIF-11 với các tỉ lệ mol Cu:Zn khác nhau đã được chúng tôi nghiên cứu tổng hợp, đặc trưng tính chất và đánh giá sơ bộ hoạt tính trước đây [8]. Kết quả nghiên cứu trước đây cho thấy rằng, sự phân tán ion Cu^{2+} vào vật liệu ZIF-11 đã làm tăng kích thước mao quản của vật liệu biến tính. Điều này có thể là do sự có

mặt của ion Cu^{2+} đã làm giảm một phần độ trật tự cấu trúc, làm vỡ các vi mao quản của vật liệu ZIF-11. Bên cạnh đó, sự có mặt của ion Cu^{2+} cũng tạo thêm các tâm hấp phụ mới đối với RhB (do có khả năng tạo phức). Vì thế mà sự hấp phụ RhB của vật liệu CuZIF-11 đã được cải thiện đáng kể so với ZIF-11. Trong số các mẫu vật liệu CuZIF-11 với các tỉ lệ mol Cu:Zn khác nhau, mẫu CuZIF-11 với tỉ lệ mol Cu:Zn = 3:7 có DLHP RhB cao nhất. Vì thế, trong phần này, mẫu CuZIF-11 với tỉ lệ mol Cu:Zn = 3:7 được lựa chọn để nghiên cứu động học, đẳng nhiệt và nhiệt động học quá trình hấp phụ RhB.

Vật liệu CuZIF-11 tổng hợp được xác định đặc điểm cấu trúc bằng các phương pháp XRD, SEM, FTIR và BET. Kết quả đặc trưng chỉ ra rằng, về cơ bản vật liệu CuZIF-11 vẫn duy trì cấu trúc và hình dạng của ZIF-11, tuy nhiên, độ trật tự cấu trúc giảm đi thể hiện ở kết quả XRD (Hình 1a) và kết quả SEM (Hình 1b) [8]. Kết quả XRD ở Hình 1a cho thấy vật liệu CuZIF-11 xuất hiện một số peak đặc trưng tương tự vật liệu ZIF-11 ở các mặt phản xạ (022), (004), (024), (044) và (006). Ảnh SEM của vật liệu tổng hợp gồm các khối đa diện, nhưng không duy trì cấu trúc 12 mặt như của ZIF-11 mà bị biến dạng, trông như những khối đa diện đang bị phá vỡ thành các hạt cầu nhỏ hơn. Phổ FTIR trình bày ở Hình 1c thể hiện các peak liên quan đến dao động của các liên kết chính trong vật liệu CuZIF-11. Cụ thể, liên kết Zn(Cu)-N (peak ở số sóng 428 và 472 cm^{-1}), liên kết C=C (peak ở số sóng 748 cm^{-1}), liên kết C-H (peak ở số sóng 1182 cm^{-1}), liên kết C-N (peak ở số sóng 1240 cm^{-1}) và liên kết C-C (các peak ở số sóng 1465 và 1610 cm^{-1}) [8]. Vật liệu tổng hợp có diện tích bề mặt riêng khá cao là 269,2 m^2/g , kích thước mao quản lớn hơn ZIF-11, đạt 1,82 nm như chỉ ra ở kết quả BET (Hình 1d) [8].



Hình 1. Phổ XRD (a), ảnh SEM (b), phổ FTIR (c), đẳng nhiệt hấp phụ-khử hấp phụ nitrogen và phân bố mao quản (d) của vật liệu CuZIF-11.

3.1. Động học của quá trình hấp phụ

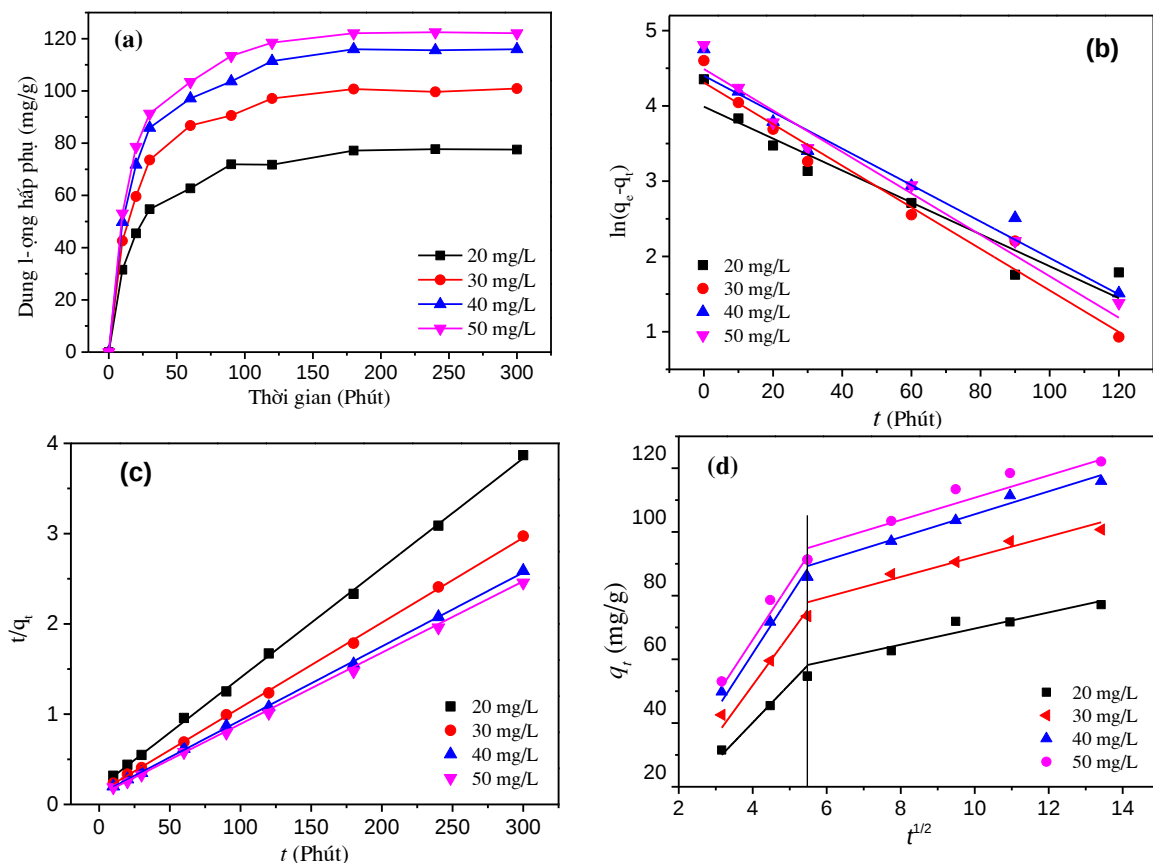
Nghiên cứu động học của quá trình hấp phụ nhằm cung cấp thông tin về việc lựa chọn các điều kiện tối ưu cho quá trình. Các thông số động học được sử dụng để nghiên cứu tốc độ hấp phụ, cung cấp thông tin chi tiết để thiết kế các quá trình hấp phụ tối ưu. Hình 2a trình bày DLHP RhB lên vật liệu CuZIF-11 phụ thuộc vào thời gian ứng với các dung dịch RhB có nồng độ đầu khác nhau tại 303 K. Kết quả ở Hình 2a cho thấy rằng, DLHP tăng khi nồng độ đầu của RhB tăng và quá trình hấp phụ xảy ra nhanh trong khoảng 60 phút đầu (đạt 85% so với DLHP cân bằng), sau đó tăng chậm từ 60 đến 120 phút và gần như đạt cân bằng sau 120 phút. Quá trình hấp phụ xảy ra nhanh cũng cho thấy sự tiếp cận dễ dàng của các phân tử RhB với các tâm hấp phụ trên bề mặt

hoặc là các mao quản của vật liệu. Điều này gián tiếp cho thấy số lượng tâm hấp phụ và sự phân bố tâm hấp phụ trên bề mặt cũng như sự đồng nhất các kênh mao quản của vật liệu CuZIF-11 là rất cao.

Có nhiều mô hình khác nhau để khảo sát động học của quá trình hấp phụ. Trong thí nghiệm này, mô hình động học biểu kiến bậc 1, bậc 2 và mô hình khuếch tán bên trong hạt đã được sử dụng. Từ số liệu thực nghiệm DLHP RhB phụ thuộc vào thời gian ứng với các dung dịch RhB có nồng độ đầu khác nhau (Hình 2a), hồi qui tuyến tính $\ln(q_e - q_t)$ theo t dựa vào phương trình (2) đối với mô hình biểu kiến bậc 1, (t/q_t) theo t dựa vào phương trình (3) đối với mô hình biểu kiến bậc 2 và q_t theo $t^{1/2}$ dựa vào phương trình (4) đối với mô hình khuếch tán, thu được các đồ thị động học tương ứng ở các Hình 2b, 2c và 2d. Từ giá

trị độ dốc và đoạn cắt với trục tung của các đường tuyến tính, tính được các hằng số tốc độ k_1 , k_2 và k_d . Mức độ tuyến tính của các giá trị thực nghiệm theo từng mô

hình được đánh giá qua hệ số xác định R^2 . Kết quả các tham số động học và hằng số xác định được trình bày ở Bảng 1.



Hình 2. DLHP theo thời gian ở các nồng độ RhB ban đầu khác nhau (a); Đồ thị động học biểu kiến bậc 1 (b), bậc 2 (c) và đồ thị động học khuếch tán (d) của quá trình hấp phụ RhB lên CuZIF-11.

Từ kết quả Bảng 1 có thể thấy rằng, các hệ số xác định R^2 của mô hình động học biểu kiến bậc 1 và bậc 2 đều lớn. Tuy nhiên, hệ số xác định của mô hình động học bậc 2 ($R^2 = 0,9993-0,9995$) lớn hơn so với bậc 1 ($R^2 = 0,9466-0,9711$) và gần với đơn vị. Ngoài ra, giá trị DLHP cân bằng tính theo phương trình động học bậc 2 (q_2) và giá trị DLHP cân bằng tính từ nồng độ đầu và nồng độ cân bằng (q_{exp}) không khác nhau nhiều, trong khi kết quả này đối với mô hình động học bậc 1 (q_1) lại khác nhau nhiều. Từ đó có thể cho rằng, mô hình động học biểu kiến bậc 2 mô tả quá trình hấp phụ RhB lên vật liệu

CuZIF-11 phù hợp hơn so với mô hình biểu kiến bậc 1. Kết quả này cũng phù hợp với các công trình nghiên cứu hấp phụ phẩm nhuộm trước đây [9-11]. Kết quả ở Bảng 1 cũng cho thấy, giá trị k_2 không phải là hằng số đối với nồng độ mà có xu hướng giảm nhẹ khi nồng độ đầu của RhB tăng. Điều này cho thấy rằng, quá trình hấp phụ RhB lên CuZIF-11 là một quá trình phức tạp và chịu ảnh hưởng của nhiều yếu tố, đặc biệt là cấu trúc của chất hấp phụ. Như đã biết, vật liệu hấp phụ CuZIF-11 là một loại vật liệu mao quản [8] nên quá trình hấp phụ không chỉ xảy ra đối với bề mặt ngoài mà cả đối với

bề mặt bên trong mao quản. Vì thế, sự hấp phụ còn phụ thuộc vào quá trình khuếch tán bên trong mao quản. Điều này phù hợp với kết quả nghiên cứu động học khuếch tán như được trình bày ở Hình 2d. Theo mô hình động học khuếch tán của Weber và Morris [3, 11], sự hấp phụ sẽ được điều khiển bởi quá trình khuếch tán nếu đồ thị q_t theo $t^{1/2}$ là tuyến tính và nếu đồ thị đó đi qua gốc tọa độ thì giai đoạn khuếch tán bên trong hạt quyết định tốc độ quá trình hấp phụ. Kết quả thu được ở

Hình 2d cho thấy đồ thị $q_t = f(t^{1/2})$ là một đồ thị đa tuyến tính (gồm 2 giai đoạn) nên sự hấp phụ RhB lên vật liệu CuZIF-11 được điều khiển bởi quá trình khuếch tán. Trong đó, giai đoạn (I) có hệ số xác định R^2 lớn và điểm cắt trục tung gần với gốc tọa độ nên có thể cho rằng giai đoạn này được kiểm soát bởi quá trình khuếch tán bên trong hạt. Đối với giai đoạn (II), điểm cắt trục tung xa gốc tọa độ nên giai đoạn này có thể được kiểm soát bởi tốc độ khuếch tán bên ngoài [3].

Bảng 1. Một số tham số của các mô hình động học mô tả sự hấp phụ RhB trên CuZIF-11.

Động học bậc 1					Động học bậc 2		
C_o (mg/L)	R^2	$k_1 \cdot 10^2$ (ph ⁻¹)	q_1 (mg/g)	q_{exp} (mg/g)	R^2	$k_2 \cdot 10^4$ (g/mg.ph)	q_2 (mg/g)
20	0,9571	2,45	60,58	77,72	0,9993	7,9	81,97
30	0,9561	2,76	74,41	100,72	0,9993	6,7	106,38
40	0,9466	2,42	81,52	115,76	0,9995	6,0	121,95
50	0,9714	2,75	89,13	119,93	0,9995	6,2	126,58

Động học khuếch tán			
C_o (mg/L)	k_d (mg/g.ph ^{1/2})	b (mg/g)	R^2
20	10,048 (I)/2,8343 (II)	-0,0146 (I)/40,956 (II)	0,9983 (I)/0,9272(II)
30	13,363 (I)/3,3820 (II)	0,1712 (I)/57,901 (II)	0,9997 (I)/0,9397(II)
40	15,630 (I)/3,8738 (II)	0,8292 (I)/66,313 (II)	0,9977 (I)/0,9713 (II)
50	16,660 (I)/3,9884 (II)	1,5239 (I)/72,191 (II)	0,9866 (I)/0,9378 (II)

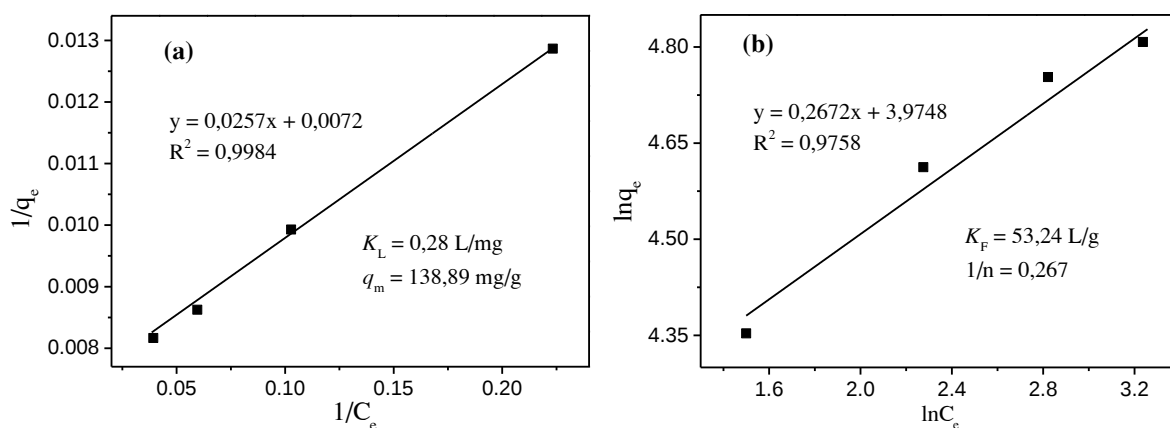
3.2. Ảnh hưởng của nhiệt độ đến quá trình hấp phụ

Ảnh hưởng của nhiệt độ là một khía cạnh quan trọng trong nghiên cứu hấp phụ. Cơ chế và hoạt động của chất hấp phụ có thể được nghiên cứu bằng các mô hình này. Ảnh hưởng của quá trình hấp phụ RhB lên vật liệu CuZIF-11 được đánh giá qua hai mô hình hấp phụ phổ biến là mô hình đẳng nhiệt Langmuir và Freundlich với các dạng tuyến tính được biểu diễn ở phương trình (5) và (6). Đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc của $1/q_e$ vào $1/C_e$ đối với mô hình Langmuir theo phương trình (5) được trình bày ở Hình 3a, và đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc của $\ln q_e$ vào $\ln C_e$ đối

với mô hình Freundlich theo phương trình (6) được trình bày ở Hình 3b. Từ các giá trị độ dốc và đoạn cắt của trục tung sẽ tính được các giá trị tham số của các phương trình đẳng nhiệt (Hình 3). Thay giá trị K_L và C_o vào (7) sẽ tính được các thông số cân bằng R_L . Kết quả ở Hình 3 cho thấy, đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir và Freundlich đều có hệ số xác định R^2 rất cao ($> 0,97$), ngoài ra, các thông số cân bằng (R_L) đối với đẳng nhiệt Langmuir tính được là 0,151; 0,107; 0,082 và 0,067 tương ứng với các nồng độ từ 20 – 50 mg/L nằm trong phạm vi $0 < R_L < 1$ và giá trị $1/n = 0,267$ đối với mô hình Freundlich

nằm trong khoảng 0–1 [1], nên có thể cho rằng quá trình hấp phụ RhB vừa tuân theo mô hình đẳng nhiệt Langmuir vừa tuân theo mô hình đẳng nhiệt Freundlich. Tuy nhiên, mô hình đẳng nhiệt Langmuir phù hợp hơn so với mô hình đẳng nhiệt Freundlich khi hệ số xác định của nó cao hơn (0,9984 so với 0,9758). Như vậy, quá trình hấp phụ RhB lên CuZIF-11 là hấp phụ hoá học và hấp phụ đơn lớp. Kết quả này cũng tương tự kết quả nghiên cứu hấp phụ RhB trước đây trên các vật liệu khác nhau [12–14]. Kết quả ở Hình 3 cũng cho thấy dung lượng hấp phụ cực đại đối với RhB đạt giá trị cao là 138,89 mg/g ở 303 K. Giá trị DLHP RhB của vật liệu CuZIF-11 trong nghiên cứu này lớn hơn so với vật liệu của một số tác giả khác như nanocomposite GRO-Ni (47,62 mg/g) [12], carbon hoạt tính từ đường trắng [9], khoáng sét montmorillonite (38,27 mg/g) [14]. Mặc dù sự so sánh chỉ có tính tương đối do điều kiện nghiên cứu khác nhau, nhưng điều này cũng cho thấy triển vọng hấp phụ phẩm nhuộm RhB của vật liệu CuZIF-11.

3.3. Ảnh hưởng của nhiệt độ



Hình 3. Đồ thị đẳng nhiệt Langmuir (a) và Freundlich (b) hấp phụ RhB trên vật liệu CuZIF-11

Giả sử quá trình hấp phụ RhB lên CuZIF-11 là một quá trình thuận nghịch. Lúc này, hằng số cân bằng K_C được tính từ nồng độ

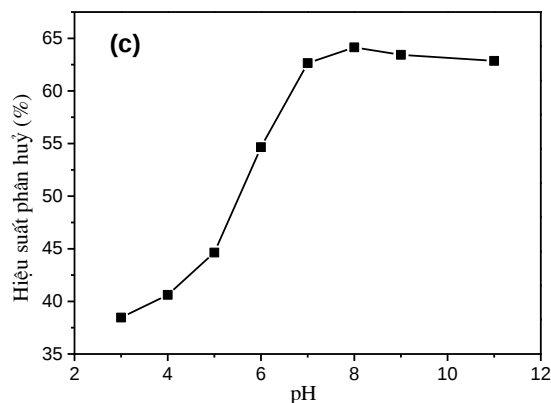
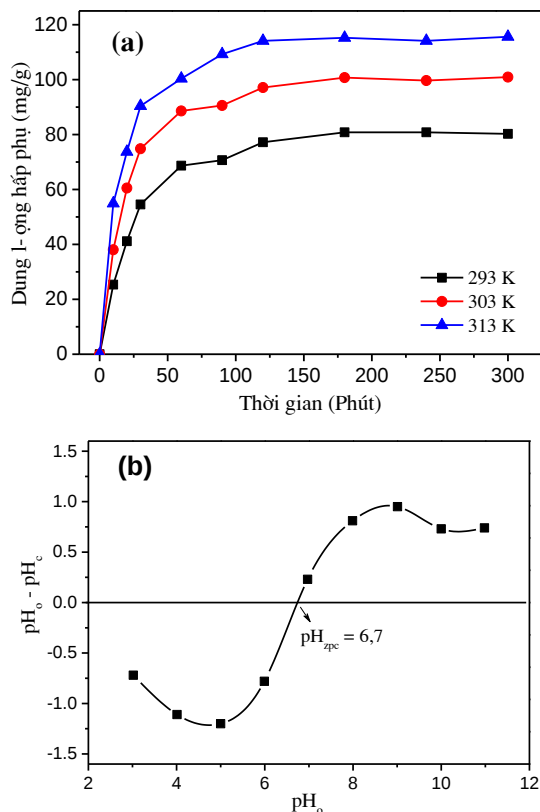
Quá trình hấp phụ cần năng lượng để cung cấp động năng cho chất bị hấp phụ cũng như tương tác của nó với các tâm hấp phụ trong quá trình gắn lên bề mặt chất hấp phụ. Vì thế, việc tăng nhiệt độ trong giới hạn nào đó sẽ thuận lợi cho quá trình hấp phụ. Trong nghiên cứu này, nhiệt độ được khảo sát từ 293 K đến 313 K với nồng độ dung dịch RhB ban đầu là 30 mg/L. Trong phạm vi nhiệt độ này, DLHP RhB tăng theo nhiệt độ như kết quả chỉ ra ở Hình 4a. Theo kết quả nghiên cứu động học ở trên, quá trình hấp phụ RhB trên vật liệu CuZIF-11 tuân theo mô hình động học bậc 2 và giả thiết hằng số tốc độ k_2 phụ thuộc vào nhiệt độ theo phương trình Arrhenius thì: $\ln k_2 = -\frac{E_a}{RT} + \ln A$

Hồi qui tuyến tính $\ln k_2$ theo $1/T$ thu được đường tuyến tính với hệ số xác định lớn ($R^2 = 0,995$). Từ độ dốc của đường tuyến tính, chúng tôi tính được năng lượng hoạt hoá của quá trình hấp phụ $E_a = 10,461 \text{ kJ/mol}$. Với giá trị E_a khá lớn có thể cho rằng quá trình hấp phụ RhB lên CuZIF-11 mang bản chất hoá học vì quá trình hấp phụ vật lý cho E_a rất nhỏ (≈ 0) [15].

phẩm nhuộm ban đầu và nồng độ lúc cân bằng theo công thức (9). Hồi qui tuyến tính $\ln K_C$ theo $1/T$ dựa vào phương trình

(8) thu được đường tuyến tính với hệ số xác định lớn ($R^2 = 0,9995$). Từ giá trị độ dốc và đoạn cắt trục tung của đường tuyến tính, chúng tôi tính được các thông số nhiệt động của quá trình hấp phụ như sau: Giá trị ΔG° bằng $-399,14$; $-1832,81$ và $-3163,28$ kJ/mol tương ứng với các nhiệt độ 293, 303 và 313 K; ΔH° bằng $40,112$ kJ/mol. Kết quả này cho thấy rằng, quá trình hấp phụ là tự diễn biến ($\Delta G^\circ < 0$), khi tăng nhiệt độ từ 293 K đến 313 K, giá trị ΔG° càng giảm (càng âm) nên quá trình hấp phụ càng dễ xảy ra, ΔH° dương và có giá trị khá lớn, tức là quá trình hấp phụ thu nhiệt nên DLHP tăng theo nhiệt độ, phù hợp với ΔG° . Giá trị $\Delta H^\circ = 40,112$ kJ/mol cho thấy rằng quá trình hấp phụ RhB lên CuZIF-11 là hấp phụ hoá học.

3.4. Ảnh hưởng của pH và cơ chế hấp phụ



Hình 4. DLHP RhB theo thời gian ở các nhiệt độ khác nhau (a); Điểm đẳng điện của vật liệu CuZIF-11 (b) và Hiệu suất hấp phụ RhB ở các pH khác nhau (c).

Sự thay đổi pH sẽ ảnh hưởng đến điện tích bề mặt của chất hấp phụ CuZIF-11 cũng như dạng tồn tại của RhB, vì thế, giá trị pH của dung dịch nước đóng vai trò quan trọng trong quá trình hấp phụ phẩm nhuộm. Từ đó, tác động của pH lên quá trình hấp phụ RhB của CuZIF-11 đã được nghiên cứu. Để đánh giá ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ RhB của vật liệu CuZIF-11, các dung dịch RhB 30 mg/L được điều chỉnh trong phạm vi pH 3,0–11,0 bằng cách thêm dung dịch HCl 0,1 N hoặc NaOH 0,1 N.

Bên cạnh đó, điểm đẳng điện của vật liệu hấp phụ CuZIF-11 cũng được xác định. Kết quả điểm đẳng điện của vật liệu CuZIF-11 tổng hợp xác định được là 6,7 (Hình 4b). Như vậy, nếu dung dịch có pH < 6,7, bề mặt vật liệu sẽ tích điện dương vì lúc đó bề mặt vật liệu sẽ bị proton hoá do dung dịch thừa ion H^+ , ngược lại ở môi trường có pH > 6,7 bề mặt vật liệu sẽ tích điện âm vì lúc này ion OH^- của dung dịch sẽ lấy ion H^+ của bề mặt vật liệu.

Hình 4c trình bày hiệu suất hấp phụ RhB của CuZIF-11 ở các pH khác nhau. Khi tăng pH từ 3 đến 8, hiệu suất hấp phụ RhB tăng, tức là khả năng hấp phụ tăng. Tuy nhiên, khi tiếp tục tăng pH từ 8 lên 11, hiệu suất có xu hướng giảm nhẹ. Kết

quả này có thể giải thích như sau: Phẩm nhuộm RhB tồn tại ở dạng cation là chủ yếu khi pH thấp. Trong khi đó ở pH thấp ($\text{pH} < 6,7$), bề mặt vật liệu CuZIF-11 cũng tích điện dương nên làm giảm khả năng hấp phụ cation RhB^+ . Khi pH tăng lên RhB chuyển dần sang dạng lưỡng tính nên khả năng hấp phụ tăng lên, nhất là khi pH tiến đến pH_{pzc} . Tuy nhiên, khi pH cao ($\text{pH} > 8$) bề mặt vật liệu lúc này tích điện âm nên khả năng hấp phụ RhB giảm vì lúc này RhB cũng chuyển dần sang tích điện âm. Kết quả này tương tự như kết quả của các tác giả [2, 3, 14]. Ngoài yếu tố tương tác tĩnh điện, theo Shang Wei và cộng sự [1], trong vật liệu ZIFs có các vòng benzimidazole trong khi RhB có các vòng thơm nên có thể xảy ra sự tương tác π - π stacking trong quá trình hấp phụ RhB lên vật liệu CuZIF-11. Bên cạnh đó, như đã trình bày ở trên, sự có mặt của ion Cu^{2+} cũng tạo thành các tâm hấp phụ mới do có khả năng tạo phức với các phân tử RhB.

4. KẾT LUẬN

Vật liệu biến tính CuZIF-11 thể hiện hoạt tính hấp phụ cao đối với RhB từ dung dịch nước. Lượng chất bị hấp phụ có thể đạt 138,89 mg/g ở 303 K. Quá trình hấp phụ tuân theo phương trình động học biểu kiến bậc 2 và đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir. Quá trình hấp phụ RhB lên vật liệu CuZIF-11 có bản chất hóa học với năng lượng hoạt hóa khá cao ($E_a = 10,46$ kcal/mol) và hiệu ứng nhiệt khá lớn ($\Delta H^\circ = 40,112$ kJ/mol). Khả năng hấp phụ thay đổi theo pH và vùng hấp phụ cao ở pH 7-9. Từ các kết quả đó, có thể thấy rằng, vật liệu biến tính CuZIF-11 là vật liệu có triển vọng trong hấp phụ để xử lý các chất ô nhiễm hữu cơ trong nước.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Đại học Huế trong nhiệm vụ mã số DHH2024-03-191.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Wei S., Wu J., Chen P., Fu B., Zhu X., and Chen M.(2022). Integration of phosphotungstic acid into zeolitic imidazole framework-67 for efficient methylene blue adsorption. *ACS Omega*, 7, 9900-9908.
- [2]. Rodrigues D. P. A., Rodrigues M. G. F., Tomaz P. F. and Barbosa T. L. A. (2020). Zeolitic Imidazolate Framework-8 Nanoparticles for Rhodamine B Adsorption. *Current Nanomaterials*, 5, 1-0.
- [3]. Zhao Y., Yang H., Sun J., Zhang Y., and Xia S. (2021). Enhanced Adsorption of Rhodamine B on Modified Oil-Based Drill Cutting Ash: Characterization, Adsorption Kinetics, and Adsorption Isotherm. *ACS Omega*, 6, 17086-17094.
- [4]. Nazir M. A., Khan N. A., Cheng C., Shah S. S. A., Najam T., Arshad M., Sharif A., Akhtar S., Rehman A. U. (2020). Surface induced growth of ZIF-67 at Co-layered double hydroxide: Removal of methylene blue and methyl orange from water. *Appl. Clay Sci.*, 190, 105564.
- [5]. Feng Y., Li Y., Xu M., Liu S., Yao J. (2016). Fast adsorption of methyl blue on zeolitic imidazolate framework-8 and its adsorption mechanism. *RSC Advances*, 6, 109608-12.
- [6]. Rachid L., Benamar B., Farida M. (2022). Removal of Methyl Orange from Aqueous Solution Using Zeolitic Imidazolate Framework-11: Adsorption Isotherms, Kinetics and Error Analysis. *Iran. J. Chem. Chem. Eng.*, 41(6), 1985-1999.
- [7]. Chandra R., Anantharaman G. (2022). Treating waste by waste: Remediation of methylene blue using core-shell MI@ZIF-11 nanocomposites from waste toner powder, *Process Safety and Environmental Protection*, 168, 189–204.
- [8]. Nguyễn Thị Anh Thư, Đỗ Thị Ngọc Cẩm, Hoàng Văn Đức (2024). Nghiên cứu biến tính vật liệu lai hữu cơ vô cơ ZIF-11 bằng ion Cu^{2+} và đánh giá hoạt tính hấp phụ. *Tạp chí*

phân tích Hóa, Lý và Sinh học, **30(2A)**, 108-115.

[9]. Xiao W., Garba Z. N., Sun S., Lawan I., Wang L., Lin M., Yuan Z. (2020). Preparation and evaluation of an effective activated carbon from white sugar for the adsorption of rhodamine B dye. *Journal of Cleaner Production*, **253**, 119989.

[10]. Kuśmierek K., Fronczyk J., Świątkowski A. (2023), Adsorptive Removal of Rhodamine B Dye from Aqueous Solutions Using Mineral Materials as Low-Cost Adsorbents, *Water Air Soil Pollut*, **234:531**.

[11]. Hassan N., Shahat A., El-Didamony A., El-Desouky M. G., El-Bindary A. A. (2019). Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic studies of adsorption of cationic dyes from aqueous solution using ZIF-8, *Mor. J. Chem.*, **7(4)**, 624-635.

[12]. Jinendra U., Bilehal D., Nagabhushana B. M., Kumar A. P. (2021). Adsorptive removal of Rhodamine B dye from aqueous solution by using graphene-based nickel nanocomposite. *Heliyon*, **7**, e06851.

[13]. Thakur A., Kaur H. (2017), Response surface optimization of Rhodamine B dye removal using paper industry waste as adsorbent, *Int J Ind Chem*. **8**, 175–186.

[14]. Selvam P. P., Preethi S., Basakaralingam P., Thinakaran N., Sivasamy A., Sivanesan S. (2008). Removal of rhodamine B from aqueous solution by adsorption onto sodium montmorillonite, *Journal of Hazardous Materials*, **155**, 39-44.

[15]. Nguyễn Hữu Phú (1998). Giáo trình hấp phụ và xúc tác trên bề mặt vật liệu vô cơ mao quản, NXB KH & KT Hà Nội.