

SYNTHESIS AND EVALUATION OF RHODAMINE B ADSORPTION CAPACITY OF ALUMINUM TEREPHTHALATE METAL-ORGANIC FRAMEWORK MATERIAL

Pham Dinh Du

Thu Dau Mot University

ARTICLE INFO	ABSTRACT
<p>Received: 04/9/2024</p> <p>Revised: 29/10/2024</p> <p>Published: 30/10/2024</p>	<p>In this paper, aluminum terephthalate metal-organic framework material, also known as MIL-53(Al), was synthesized with solvothermal method and employed as an adsorbent for the removal of rhodamine B from aqueous solution. The influence of as-synthesized MIL-53(Al) treated temperature to remove unreacted terephthalic acid molecules was investigated. The material was characterized by using X-ray diffraction, thermogravimetry analysis, Fourier-transform infrared spectroscopy, scanning electron microscopy, and nitrogen adsorption-desorption isotherms. The results show that as-synthesized MIL-53(Al) comprises the shape of rice grains with a length of about 0.3 μm and exhibits a large specific surface area (1028.3 m^2/g). Calcination to remove remaining terephthalic acid molecules in the framework increases the crystallinity, but significantly reduces the specific surface area of the material. The metal-organic framework structure still persists in a treated temperature of 450 $^{\circ}\text{C}$. The adsorption capacity of MIL-53(Al) to remove rhodamine B from aqueous solution was also evaluated via Freundlich and Langmuir isotherm models. The Freundlich model showed better fit to the adsorption data than the Langmuir model. The maximum adsorption capacity determined by the Langmuir model is 17.04 mg/g.</p>
<p>KEYWORDS</p> <p>Aluminum terephthalate MIL-53(Al) Structural properties Adsorption Rhodamine B</p>	

TỔNG HỢP VÀ ĐÁNH GIÁ KHẢ NĂNG HẤP PHỤ RHODAMINE B CỦA VẬT LIỆU KHUNG HỮU CƠ-KIM LOẠI NHÔM TEREPHTHALATE

Phạm Đình Dũ

Trường Đại học Thủ Dầu Một

THÔNG TIN BÀI BÁO	TÓM TẮT
<p>Ngày nhận bài: 04/9/2024</p> <p>Ngày hoàn thiện: 29/10/2024</p> <p>Ngày đăng: 30/10/2024</p>	<p>Trong bài báo này, vật liệu khung hữu cơ-kim loại nhôm terephthalate, còn gọi là MIL-53(Al), đã được tổng hợp bằng phương pháp nhiệt dung môi và được sử dụng làm chất hấp phụ để loại bỏ rhodamine B trong dung dịch nước. Ảnh hưởng của nhiệt độ xử lý vật liệu để loại bỏ các phân tử terephthalic acid không tham gia phản ứng đã được khảo sát. Vật liệu được đặc trưng bằng cách sử dụng phương pháp nhiễu xạ tia X, phân tích nhiệt trọng lượng, phổ hồng ngoại biến đổi Fourier, hiển vi điện tử quét và đẳng nhiệt hấp phụ-khử hấp phụ nitrogen. Kết quả cho thấy rằng MIL-53(Al) mới tổng hợp có hình dạng hạt gạo với chiều dài khoảng 0,3 μm và diện tích bề mặt riêng lớn (1028,3 m^2/g). Việc nung để loại bỏ các phân tử terephthalic acid còn mắc kẹt lại trong khung mạng làm tăng độ tinh thể, nhưng lại làm giảm đáng kể diện tích bề mặt riêng của vật liệu. Cấu trúc khung hữu cơ-kim loại vẫn duy trì ở nhiệt độ xử lý tại 450 $^{\circ}\text{C}$. Khả năng hấp phụ để loại bỏ rhodamine B trong dung dịch nước của MIL-53(Al) cũng được đánh giá thông qua mô hình đẳng nhiệt Freundlich và Langmuir. Mô hình Freundlich biểu hiện sự tương thích với dữ liệu hấp phụ hơn mô hình Langmuir. Dung lượng hấp phụ cực đại xác định theo mô hình Langmuir là 17,04 mg/g.</p>
<p>TỪ KHÓA</p> <p>Nhôm terephthalate MIL-53(Al) Tính chất cấu trúc Hấp phụ Rhodamine B</p>	

DOI: <https://doi.org/10.34238/tnu-jst.11052>

Email: dupd@tdmu.edu.vn

<http://jst.tnu.edu.vn>

159

Email: jst@tnu.edu.vn

1. Giới thiệu

Gần đây, vật liệu khung hữu cơ-kim loại (metal-organic frameworks, MOFs) được nhiều nhà khoa học quan tâm. MOFs là các nano rắn xốp được tạo ra từ các ion kim loại (hoặc các trung tâm lai vô cơ) liên kết với các cầu nối hữu cơ (organic linker), các cầu nối này lớn hơn nhiều so với cầu nối oxy trong các chất rắn vô cơ xốp, như các zeolite. Do đó, MOFs có kích thước mao quản lớn (từ 0,3 đến 3,5 nm), diện tích bề mặt cao (từ 100 đến 6000 m²/g) và khối lượng riêng thấp hơn (từ 1,00 đến 0,20 cm³/g) so với các vật liệu vô cơ xốp [1]. Trong số các MOFs, MIL-53(M^{III}) (MIL: Materials of Institute Lavoisier; M^{III} = Fe, Al, Cr, Sc, Ga, In,...) có công thức M^{III}(OH)·(O₂C-C₆H₄-CO₂)·H₂O, có tính linh hoạt hóa học lớn, độ bền hóa học và độ bền nhiệt cao [2] – [4]. MIL-53(Al) là một trong các MIL được quan tâm nhất vì hiệu ứng “hít thở” (breathing) [5], và được khảo sát rộng rãi trong lĩnh vực phân tách và lưu trữ khí [6], [7]. Dung lượng lưu trữ hydrogen của MIL-53(Al) có thể đạt đến 3,8% trọng lượng [3], kết quả vượt trội này có thể là do sự khôi phục lại cấu trúc ban đầu ngay lập tức sau khi đun nóng. Đặc biệt, MIL-53(Al) còn có tiềm năng trong lĩnh vực thu hồi, cũng như tách khí CO₂ [6], [8], một loại khí gây ô nhiễm môi trường trong một số ngành công nghiệp. Ngoài ra, MIL-53 còn có khả năng ứng dụng trong lĩnh vực xúc tác và hấp phụ [2], [4], [9]. Tuy nhiên, số lượng công trình công bố về việc ứng dụng vật liệu MIL-53(Al) trong lĩnh vực hấp phụ để xử lý thuốc nhuộm trong dung dịch nước vẫn chưa nhiều.

Trong quá trình tổng hợp MIL-53(Al), các cầu nối hữu cơ (phân tử terephthalic acid) không tham gia phản ứng thường bị mắc kẹt lại bên trong vật liệu làm bít các mao quản của cấu trúc vật liệu. Do đó, MIL-53(Al) mới tổng hợp thường được xử lý bằng cách nung trong khoảng nhiệt độ từ 275 đến 420 °C để tạo ra khung mạng mở với cấu trúc nano xốp được gọi là MIL-53 *ht* (Al) [5]. Trong nghiên cứu này, vật liệu MIL-53(Al) được tổng hợp bằng phương pháp nhiệt dung môi. Nhiệt độ nung để loại bỏ các phân tử terephthalic acid tự do ra khỏi cấu trúc của MIL-53(Al) mới tổng hợp (gồm 280, 350 và 450 °C) đã được khảo sát để xác định nhiệt độ xử lý thích hợp mà không ảnh hưởng đến cấu trúc của vật liệu.

Rhodamine B (RB) là một thuốc nhuộm cơ bản, màu đỏ trong lớp Xanthene và rất dễ hòa tan trong nước. Thuốc nhuộm Xanthene nằm trong số những thuốc nhuộm tổng hợp lâu đời nhất và được sử dụng nhiều nhất. Thuốc nhuộm Xanthene có xu hướng huỳnh quang, tạo ra màu sắc tươi sáng, từ vàng hồng đến đỏ xanh. RB được sử dụng rộng rãi làm thuốc nhuộm trong hàng dệt may, thực phẩm, thuốc (cho động vật) và trong việc nhuộm các mẫu sinh học. Nó cũng là một chất đánh dấu huỳnh quang cho nước. Việc thải bỏ thuốc nhuộm này không đúng cách sẽ ngăn ánh sáng mặt trời xuyên qua nước, dẫn đến các vấn đề nghiêm trọng về môi trường và gây độc, gây ung thư cho các sinh vật sống. Do đó, việc loại bỏ nó khỏi nước thải là điều cần thiết [10]. Khả năng hấp phụ để loại bỏ RB ra khỏi dung dịch nước của MIL-53(Al) cũng sẽ được báo cáo trong bài báo này.

2. Phương pháp nghiên cứu

2.1. Tổng hợp MIL-53(Al)

Quy trình tổng hợp MIL-53(Al) được tham khảo từ các tài liệu [2], [5], [9]. Hỗn hợp gồm 14,685 g AlCl₃ (Merck, Germany), 9,13 g terephthalic acid (> 99%, Acros, Belgium) và 180 mL N,N-dimethylformamide (≥ 99,5%, Fisher) được cho vào bình Teflon có bọc thép (PPL Lined Hydrothermal Autoclave, dung tích 200 mL, Yuhua, China) và đặt trong tủ sấy ở nhiệt độ 120 °C trong 3 ngày. Sau đó, lọc, lấy sản phẩm rắn rửa với methanol (99,9%, Fisher, Korea), sấy khô, thu được MIL-53(Al) mới tổng hợp, kí hiệu MIL-53-120.

Nung trong không khí mẫu MIL-53(Al) mới tổng hợp bằng lò nung LHTC 03/15 (C550) Nabertherm ở các nhiệt độ khác nhau (gồm 280, 350 và 450 °C) trong 8 giờ để loại bỏ các phân tử terephthalic acid còn mắc kẹt bên trong các mao quản của vật liệu. Các mẫu thu được kí hiệu tương ứng là MIL-53-280, MIL-53-350 và MIL-53-450.

Nhiều xạ tia X (XRD) thu được trên máy D8 Advance (Bruker, Germany). Ảnh hiển vi điện tử quét thu được bằng SEM S-4800. Phân tích nhiệt (TG) được thực hiện trên máy Labsys TG/dTG SETARAM. Phổ hồng ngoại biến đổi Fourier được ghi bằng máy Jasco FT/IR-4600 (Japan), mẫu được phân tán trên nền KBr. Đẳng nhiệt hấp phụ-khử hấp phụ nitrogen ở 77 K được thực hiện trên máy Tristar 3000, các mẫu được xử lý nhiệt với N₂ ở 200 °C trong 5 giờ trước khi đo.

2.2. Nghiên cứu hấp phụ

Hiệu suất loại bỏ RB khỏi dung dịch nước của vật liệu được thực hiện bằng cách lấy 0,1 g vật liệu cho vào bình tam giác chứa 50 mL dung dịch RB 10 mg/L, tiến hành lắc bằng máy lắc ở nhiệt độ môi trường (29 ± 2 °C) trong 2 giờ để đạt cân bằng hấp phụ-khử hấp phụ. Sau đó, lọc để loại bỏ chất hấp phụ, nồng độ RB còn lại trong dung dịch được xác định bằng phương pháp UV-Vis trên máy Jasco V-770 (Japan) tại λ_{max} = 554 nm.

Giá trị dung lượng hấp phụ ở thời điểm cân bằng, q_e (mg/g), được tính theo phương trình (1).

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

Trong đó: C_o và C_e (mg/L) là nồng độ RB trong dung dịch ban đầu và lúc cân bằng, V (L) và m (g) là thể tích dung dịch và khối lượng vật liệu dùng cho mỗi lần hấp phụ.

Đẳng nhiệt hấp phụ được thực hiện tương tự như trên với nồng độ RB ban đầu dao động trong khoảng 5–25 mg/L ($V = 0,1$ L; $m = 0,1$ g). Hai mô hình đẳng nhiệt hấp phụ, gồm Freundlich (2) và Langmuir (3) [11], được sử dụng để phân tích các dữ liệu đẳng nhiệt hấp phụ.

$$q_e = K_F \times C_e^{1/n} \quad (2)$$

$$q_e = \frac{q_m \times K_L \times C_e}{1 + K_L \times C_e} \quad (3)$$

Trong đó, K_F (mg^(1-1/n) · L^{1/n} · g⁻¹) là hằng số Freundlich và n là cường độ hấp phụ; K_L (L/g) là hằng số Langmuir và q_m (mg/g) là dung lượng hấp phụ đơn lớp Langmuir.

Các tham số đẳng nhiệt được xác định bằng phương pháp hồi qui phi tuyến bằng cách sử dụng công cụ Solver trong Microsoft Excel với hàm Root-mean-square error (RMSE) được mô tả theo phương trình (4) [11].

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (q_{e,tn} - q_{e,tt})_i^2} \quad (4)$$

Trong đó, $q_{e,tn}$ và $q_{e,tt}$ tương ứng là giá trị thực nghiệm và tính toán từ mô hình; N là số lượng dữ liệu. Mô hình có giá trị RMSE thấp hơn thì được cho là phù hợp hơn với dữ liệu thực nghiệm.

3. Kết quả và bàn luận

3.1. Tính chất hóa lý đặc trưng của vật liệu

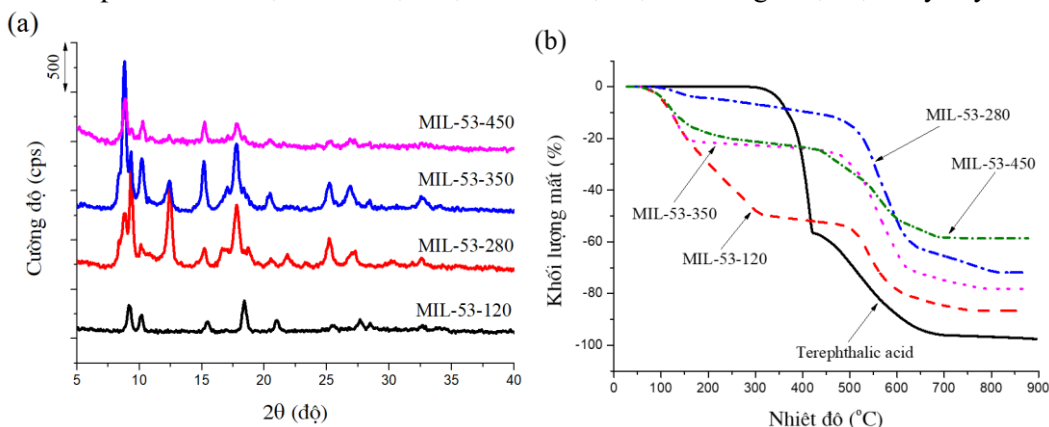
Giản đồ XRD của mẫu MIL-53-120 (Hình 1a) xuất hiện các đỉnh nhiễu xạ ở 9,1; 10,2; 15,3; 18,3; 20,9; 25,5; 27,6° đặc trưng cho vật liệu MIL-53(Al) [9], [12], [13]. Các đỉnh này được lập chỉ mục theo giản đồ XRD mô phỏng của MIL-53as (Al) từ cơ sở dữ liệu CCDC220475. Điều đó chứng tỏ cấu trúc MIL-53 đã được hình thành. Cường độ của các đỉnh này tăng đáng kể khi nung vật liệu ở 280 hay 350 °C, chỉ ra rằng cấu trúc mao quản của vật liệu trở nên trật tự hơn. Nguyên nhân của vấn đề này có thể được giải thích là do các phân tử terephthalic acid tự do đã được loại bỏ khỏi vật liệu, và liên kết trong khung mạng trở nên chặt chẽ hơn. Khi xử lý vật liệu ở 450 °C thì cường độ của các đỉnh trên có giảm nhẹ, điều này cho thấy có một phần cấu trúc khung mạng của vật liệu bị sụp đổ. Ngoài ra, không xuất hiện đỉnh nhiễu xạ của Al trên giản đồ XRD của các mẫu MIL-53(Al) có lẽ là do Al tồn tại ở dạng đơn nguyên tử.

Đường cong TG của terephthalic acid cho thấy có hai sự mất khối lượng (Hình 1b). Sự mất khối lượng thứ nhất (56%) xảy ra ở nhiệt độ khoảng 412 °C và sự mất khối lượng thứ hai (40%)

xảy ra trong khoảng nhiệt độ 400–700 °C. Các sự mất khối lượng này được cho là do sự phân hủy và cháy của terephthalic acid.

Mẫu MIL-53-120 cũng có 2 sự mất khối lượng tương ứng là 51% và 34%. Sự mất khối lượng thứ nhất (ở nhiệt độ < 500 °C) có lẽ là do sự phân hủy của các phân tử terephthalic acid liên kết yếu trên bề mặt của vật liệu, hoặc gắn bên trong các mao quản. Sự mất khối lượng thứ hai (ở nhiệt độ > 500 °C) là do sự phân hủy của các cầu nối terephthalic acid trong khung mạng của vật liệu MIL-53(Al), và vật liệu MIL-53 chuyển thành Al₂O₃ vô định hình [5]. Điều này chỉ ra rằng MIL-53(Al) khá bền nhiệt, có thể đạt đến 500 °C.

Để loại bỏ các dạng terephthalic acid không tham gia phản ứng, nhiều tác giả đã xử lý MIL-53(Al) mới tổng hợp bằng cách nung ở 280–330 °C trong khoảng thời gian dài, thậm chí đến 3 ngày [2], [5]. Trong nghiên cứu này, căn cứ vào kết quả phân tích nhiệt của terephthalic acid và MIL-53(Al) mới tổng hợp (Hình 1b), mẫu MIL-53-120 được tiến hành xử lý ở nhiệt độ 280, 350 hoặc 450 °C trong 8 giờ để loại bỏ các phân tử terephthalic acid tự do. Đường cong TG của các mẫu MIL-53(Al) đã được xử lý nhiệt ở 280–450 °C cho thấy có hai sự mất khối lượng. Sự mất khối lượng thứ nhất (8–22%) xảy ra chủ yếu ở 118–130 °C, là do sự giải hấp của các phân tử nước hấp phụ tự do. Sự mất khối lượng thứ hai (36–63%) xảy ra ở 554–563 °C, là do sự phân hủy của các cầu nối terephthalic acid trong khung mạng của vật liệu. Điều này chứng tỏ rằng các phân tử terephthalic acid tự do đã được loại bỏ khỏi vật liệu ở những nhiệt độ xử lý này.



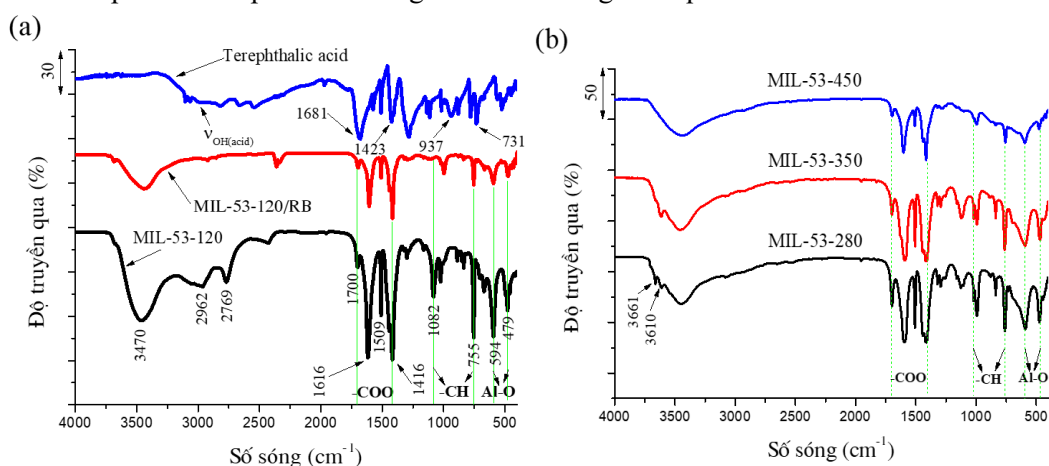
Hình 1. Giản đồ XRD (a) và TG (b) của các mẫu MIL-53(Al) và terephthalic acid

Phổ FT-IR của terephthalic acid và mẫu MIL-53-120 được trình bày ở Hình 2a. Đối với terephthalic acid, đỉnh hấp thụ tại 1681 cm⁻¹ đặc trưng cho dao động hóa trị của nhóm C=O, đỉnh hấp thụ tại 1423 và 937 cm⁻¹ đặc trưng cho dao động biến dạng O–H của nhóm carboxyl (COOH), còn đỉnh hấp thụ tại 731 cm⁻¹ đặc trưng cho dao động hóa trị của liên kết C–H trong vòng thơm [14]. Đối với mẫu MIL-53-120, các dải hấp thụ trong vùng số sóng thấp 479–594 cm⁻¹ là do sự hiện diện của Al–O trong MIL-53(Al) [20]. Các dải hấp thụ ở 1616, 1509 và 1416 cm⁻¹ tương ứng với dao động hóa trị phản đối xứng và đối xứng của nhóm –COO [5], [12]. Dải hấp thụ yếu quan sát thấy tại 1700 cm⁻¹ được cho là dao động hóa trị của nhóm C=O của các phân tử terephthalic acid tự do được gắn bên trong các cấu trúc mao quản dưới dạng đã được proton hóa (–CO₂H) [5]. Các dải hấp thụ nằm trong vùng 3470–2500 cm⁻¹ là đặc trưng cho nước hấp phụ tự do, dao động hóa trị của nhóm O–H trong –COOH và các nhánh Al–OH [15]. Điều đó minh chứng cho sự tồn tại của nhóm CO₂⁻ liên kết cộng hóa trị với nhôm bên trong vật liệu.

Đối với các mẫu MIL-53(Al) đã được xử lý ở 280, 350 hoặc 450 °C (Hình 2b), các dải hấp thụ đặc trưng cho vật liệu MIL-53(Al) vẫn còn quan sát thấy trên phổ FT-IR chứng tỏ rằng cấu trúc khung hữu cơ-kim loại vẫn còn tồn tại. Kết quả này cũng phù hợp với kết quả TG trình bày ở Hình 1b. Sự xuất hiện các đỉnh hấp thụ tại 3661–3610 cm⁻¹ trên mẫu MIL-53-280 và mẫu MIL-53-350 được cho là dao động hóa trị của O–H trong các nhóm hydroxyl bắc cầu với các ion Al³⁺

trong khung mạng MIL-53(Al) [15]. Điều này chỉ ra rằng khoảng nhiệt độ thích hợp để xử lý MIL-53(Al) mới tổng hợp là 280–350 °C để loại bỏ các phân tử terephthalic acid bị mắc kẹt lại trong cấu trúc của vật liệu.

Diện tích bề mặt riêng của mẫu MIL-53(Al) mới tổng hợp khá cao, $S_{\text{BET}} = 1028,3 \text{ m}^2/\text{g}$, tương đương với một số công bố khác về vật liệu MIL-53(Al) [4], [5]. Ở đây, việc xử lý mẫu trước khi đo (xử lý nhiệt với N_2 ở 200 °C) có thể đã làm khai thông các vi mao quản trong cấu trúc vật liệu. Các mẫu MIL-53(Al) nung ở 280–450 °C có diện tích bề mặt riêng dao động trong khoảng 341,7–344,8 m^2/g (Bảng 1), thấp hơn đáng kể so với khi mới tổng hợp (mặc dù có độ tinh thể cao hơn (Hình 1a)). Nguyên nhân có thể là do sự nung đã làm giảm hàm lượng các vi mao quản được tạo ra do các phân tử terephthalic acid gắn kết bên trong mao quản.



Hình 2. Phổ FT-IR: a) Terephthalic acid, mẫu MIL-53-120 trước và sau hấp phụ RB, b) Các mẫu MIL-53(Al) đã được xử lý ở 280, 350 hoặc 450 °C

Bảng 1. Tính chất xốp và dung lượng hấp phụ RB của các mẫu MIL-53(Al)

Mẫu	Diện tích bề mặt riêng (m^2/g)	Diện tích vi mao quản (m^2/g)	Diện tích bề mặt bên ngoài (m^2/g)	Thể tích vi mao quản (cm^3/g)	q_e (mg/g) [*]
MIL-53-120	1028,3	981,5	46,8	0,445507	4,7
MIL-53-280	341,9	307,2	34,7	0,139263	3,3
MIL-53-350	341,7	305,5	36,2	0,138490	3,2
MIL-53-450	344,8	196,6	148,2	0,087708	4,4

(*Điều kiện thí nghiệm: $C_o = 10 \text{ mg}/\text{L}$; $V = 0,05 \text{ L}$; $m = 0,1 \text{ g}$)

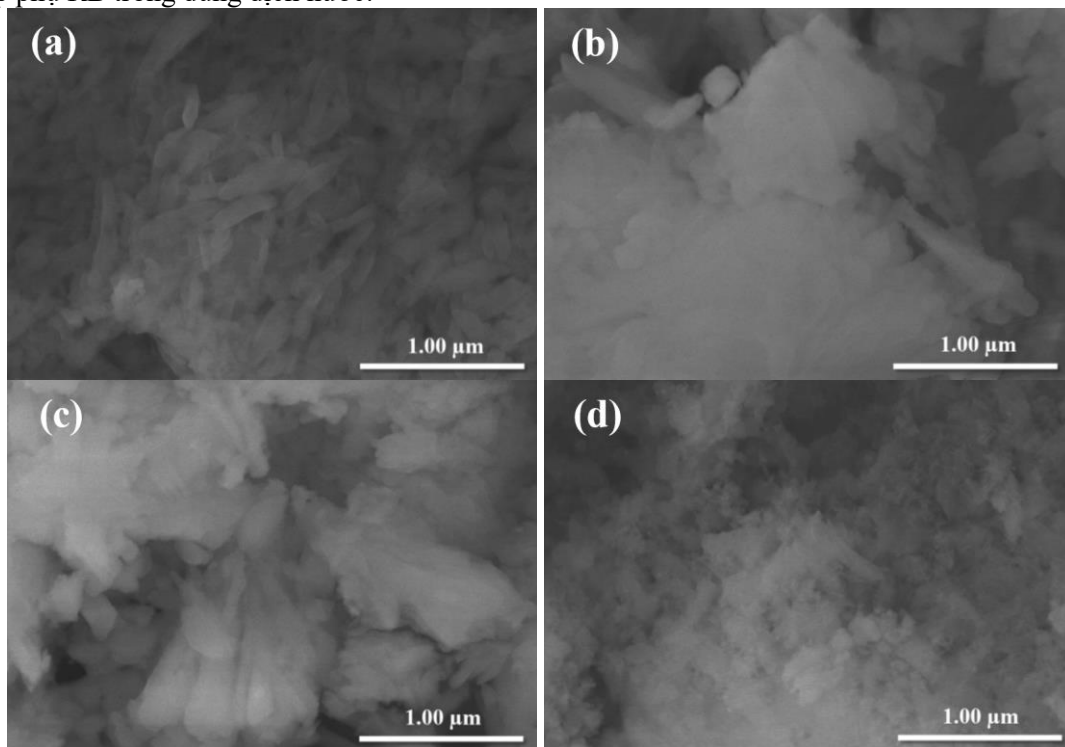
Ảnh SEM của mẫu MIL-53(Al) mới tổng hợp và sau xử lý nhiệt được trình bày ở Hình 3. Hình 3a cho thấy hình thái của MIL-53(Al) mới tổng hợp có dạng giống như những hạt gạo với chiều dài khoảng 0,3 μm . Khi xử lý vật liệu ở 280 °C hoặc 350 °C thì chúng kết tụ lại với nhau tạo thành các khối lớn hơn (Hình 3b và c). Ngược lại, vật liệu bị vỡ vụn và trở nên toí xốp hơn khi xử lý ở 450 °C (Hình 3d). Kết quả này hoàn toàn phù hợp với nhiễu xạ XRD thu được ở Hình 1a.

3.2. Hấp phụ rhodamine B trên MIL-53(Al)

Khả năng hấp phụ của các mẫu vật liệu được đánh giá thông qua hiệu quả loại bỏ RB trong dung dịch nước. Kết quả cho thấy các mẫu MIL-53(Al) đều có khả năng hấp phụ RB, dung lượng hấp phụ đạt được 3,2–4,7 mg/g (Bảng 1). Các mẫu MIL-53(Al) đã được xử lý nhiệt có dung lượng hấp phụ thấp hơn so với mẫu mới tổng hợp. Trong đó, MIL-53-450 có dung lượng hấp phụ cao hơn so với MIL-53-280 và MIL-53-350. Nguyên nhân có thể là do mẫu này có các mao quản đã được khơi thông và thích hợp cho sự khuếch tán các phân tử RB vào bên trong cấu trúc của vật liệu, nên làm tăng khả năng hấp phụ. Dung lượng hấp phụ của MIL-53-120 cao nhất (4,7

mg/g) có thể là do có diện tích bề mặt riêng lớn, cũng có thể là do mẫu này còn chứa các phân tử terephthalic acid gắn trên bề mặt mao quản có khả năng tạo liên kết với phân tử RB.

Mẫu MIL-53-120 sau hấp phụ RB cũng được đặc trưng bằng phổ FT-IR (kí hiệu MIL-53-120/RB trình bày trong Hình 2a). Có thể thấy rằng các dải hấp thụ đặc trưng của vật liệu MIL-53(AI) hầu như không thay đổi. Nhưng so sánh với phổ FT-IR của mẫu MIL-53-120 ban đầu cho thấy cường độ của các đỉnh hấp thụ giảm đi nhiều. Nguyên nhân được cho là do sự tương tác giữa RB với các nhóm chức trên bề mặt vật liệu. Trong đó, các dải hấp thụ nằm trong vùng $3470\text{--}2500\text{ cm}^{-1}$ giảm đáng kể, chỉ quan sát thấy đỉnh hấp thụ tù và mạnh ở khoảng 3441 cm^{-1} đặc trưng cho nước hấp phụ tự do. Điều này chỉ ra rằng có sự liên kết giữa các nhóm --COOH tự do của terephthalic acid và RB. Mẫu MIL-53-120 tiếp tục được sử dụng để khảo sát đẳng nhiệt hấp phụ RB trong dung dịch nước.



Hình 3. Ảnh SEM của MIL-53-120 (a) và mẫu MIL-53(AI) đã được xử lý ở các nhiệt độ khác nhau: b) 280 °C, c) 350 °C, d) 450 °C

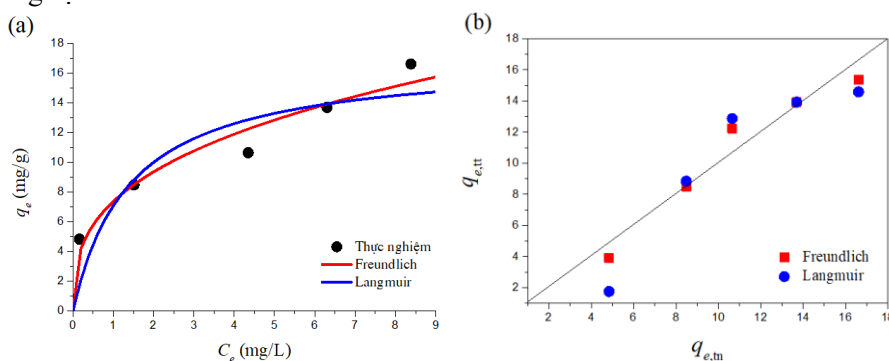
Các tham số đẳng nhiệt của quá trình hấp phụ RB trên MIL-53-120 được trình bày ở Bảng 2. Kết quả cho thấy rằng mô hình Freundlich thích hợp hơn mô hình Langmuir để mô tả quá trình hấp phụ, do có giá trị RMSE thấp hơn và các điểm thực nghiệm cũng gần với đường lý thuyết hơn (Hình 4a). Hình 4b mô tả mối quan hệ giữa dung lượng hấp phụ tính toán từ mô hình Langmuir và Freundlich, và dữ liệu hấp phụ thực nghiệm. Sự phù hợp xảy ra khi các điểm nằm trên đường chéo ($x = y$). Có thể thấy rằng mô hình Freundlich có độ phân tán thấp hơn mô hình Langmuir, nghĩa là có khoảng cách nhỏ hơn giữa dự đoán của mô hình này và dữ liệu thực nghiệm.

Mô hình đẳng nhiệt Freundlich được áp dụng dựa trên cơ sở hấp phụ đa lớp trên bề mặt không đồng nhất, trong khi đó, mô hình đẳng nhiệt Langmuir đã được sử dụng rộng rãi để mô tả quá trình hấp phụ xảy ra trên bề mặt đồng nhất bằng sự hấp phụ đơn lớp với số lượng hữu hạn các vị trí giống hệt nhau [16]. Điều này chỉ ra rằng quá trình hấp phụ RB trên MIL-53(AI) xảy ra khá phức tạp, có thể tương tác theo nhiều lớp.

Bảng 2. Các tham số đẳng nhiệt của quá trình hấp phụ RB trên MIL-53-120

Mô hình	K_F hoặc K_L	n hoặc q_m	RMSE
Freundlich	7,37	2,89	0,999
Langmuir	0,71	17,04	1,934

Dung lượng hấp phụ cực đại đơn lớp xác định theo mô hình Langmuir phi tuyến của vật liệu MIL-53(Al) đối với RB là $q_m = 17,04$ mg/g (Bảng 2). So sánh dung lượng hấp phụ giữa MIL-53(Al) với các chất hấp phụ khác đối với RB được trình bày ở Bảng 3. Rõ ràng rằng vật liệu MIL-53(Al) có khả năng lớn hơn so với một số chất hấp phụ khác đối với sự hấp phụ để loại bỏ RB khỏi dung dịch nước.

**Hình 4.** Mô phỏng đường đẳng nhiệt hấp phụ xác định bằng phương pháp phi tuyến (a), và mối liên hệ giữa dung lượng hấp phụ thực nghiệm và tính toán (b) của sự hấp phụ RB trên MIL-53-120**Bảng 3.** So sánh dung lượng hấp phụ cực đại của các chất hấp phụ khác nhau đối với RB

Chất hấp phụ	Dung lượng hấp phụ (mg/g)	TLTK	Chất hấp phụ	Dung lượng hấp phụ (mg/g)	TLTK
MCM-41	1,56	[10]	Chalcedonite	2,701	[17]
MCM-41 nung	1,74	[10]	Cát Devonian	0,349	[17]
3A zeolite	0,74	[10]	Kaolin	7,76	[18]
MCM-22 zeolite	1,11	[10]	kaolin-sodium bentonite	11,26	[18]
Zeolite	6,964	[17]	kaolin-organic bentonite	12,68	[18]
Halloysite	4,252	[17]	MIL-53(Al)	17,04	Của NC này

4. Kết luận

MIL-53(Al) mới tổng hợp có hình dạng như những hạt gạo với chiều dài khoảng 0,3 μm và diện tích bề mặt riêng lớn (1028,3 m^2/g). Nhiệt độ nung thích hợp để loại bỏ các phân tử terephthalic acid còn mắc kẹt lại bên trong mao quản của vật liệu là khoảng 280–350 $^{\circ}\text{C}$. Diện tích bề mặt riêng của vật liệu thu được sau quá trình xử lý nhiệt là khoảng 341,7–344,8 m^2/g . MIL-53(Al) có khả năng ứng dụng làm chất hấp phụ để loại bỏ rhodamine B khỏi dung dịch nước. Quá trình hấp phụ tuân theo mô hình đẳng nhiệt Freundlich và dung lượng hấp phụ tối đa xác định theo mô hình Langmuir là 17,04 mg/g. Đồng thời, MIL-53(Al) khá bền nhiệt, cấu trúc của vật liệu vẫn tồn tại ở nhiệt độ nung 450 $^{\circ}\text{C}$, do đó, vật liệu này có tiềm năng ứng dụng trong hấp phụ xử lý môi trường.

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/ REFERENCES

- [1] G. Férey, "Hybrid porous solids: past, present, future," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 37, pp. 191-214, 2008, doi: 10.1039/B618320B.
- [2] J. J. Du, Y. P. Yuan, J. X. Sun, *et al.*, "New photocatalysts based on MIL-53 metal-organic frameworks for the decolorization of methylene blue dye," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 190, pp. 945-951, 2011, doi: 10.1016/j.jhazmat.2011.04.029.
- [3] G. Férey, M. Latroche, C. Serre, *et al.*, "Hydrogen adsorption in the nanoporous metal-benzenedicarboxylate $M(OH)(O_2C-C_6H_4-CO_2)$ ($M = Al^{3+}, Cr^{3+}$), MIL-53," *Chem. Commun.*, vol. 37, pp. 2976-2977, 2003, doi: 10.1039/B308903G.
- [4] D. V. Patil, P. B. S. Rallapalli, G. P. Dangi, *et al.*, "MIL-53(Al): An Efficient Adsorbent for the Removal of Nitrobenzene from Aqueous Solutions," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 50, pp. 10516-10524, 2011, doi: 10.1021/ie200429f.
- [5] T. Loiseau, C. Serre, C. Huguenard, *et al.*, "A Rationale for the Large Breathing of the Porous Aluminum Terephthalate (MIL-53) Upon Hydration," *Chem. Eur. J.*, vol. 10, pp. 1373-1382, 2004, doi: 10.1002/chem.200305413.
- [6] J. Liu, B. Li, V. Martins, *et al.*, "Enhancing CO_2 Adsorption in MIL-53(Al) through Pressure-Temperature Modulation: Insights from Guest-Host Interactions," *J. Phys. Chem. C*, vol. 128, no. 19, pp. 8007-8015, 2024, doi: 10.1021/acs.jpcc.3c06789.
- [7] H. N. Wamba, N. Singh, S. Dalakoti, *et al.*, "Al-based Isoreticular Metal-Organic Frameworks with MIL-53 Topology as Effective Adsorbents in Methane Purification," *Chemistry Europe*, vol. 8, no. 4, 2023, doi: 10.1002/slct.202204476.
- [8] H. Kulak, H. M. Polat, S. Kavak, *et al.*, "Improving CO_2 Separation Performance of MIL-53(Al) by Incorporating 1-n-Butyl-3-Methylimidazolium Methyl Sulfate," *Energy Technol (Weinh)*, vol. 7, no. 7, p. 1900157, 2019, doi: 10.1002/ente.201900157.
- [9] E. Rahmani and M. Rahmani, "Al-based MIL-53 Metal Organic Framework (MOF) as the New Catalyst for Friedel-Crafts Alkylation of Benzene," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 57, no. 1, pp. 169-178, 2018, doi: 10.1021/acs.iecr.7b04206.
- [10] T. R. B. Barros, T. S. B. Barbosa, T. L. A. Barbosa, *et al.*, "Adsorption of Rhodamine-B (RhB) and Regeneration of MCM-41 Mesoporous Silica," *Catalysis Research*, vol. 3, no. 1, 2023, doi: 10.21926/cr.2301010.
- [11] M. Jafarnejad, M. D. Asli, F. A. Taromi, *et al.*, "Preparation of cast chitosan/polyether sulfone/ Fe_3O_4 modified with mercapto and amine groups as a novel nanohybrid adsorbent for heavy metal removal from single and binary aqueous systems," *Research on Chemical Intermediates*, vol. 47, pp. 5321-5351, 2021, doi: 10.1007/s11164-021-04582-9.
- [12] J. F. Liu, J. C. Mu, R. X. Qin, *et al.*, "Pd nanoparticles immobilized on MIL-53(Al) as highly effective bifunctional catalysts for oxidation of liquid methanol to methyl formate," *Petroleum Science*, vol. 16, pp. 901-911, 2019, doi: 10.1007/s12182-019-0334-6.
- [13] C. M. Moran, J. N. Joshi, R. M. Marti, *et al.*, "Structured Growth of Metal-Organic Framework MIL-53(Al) from Solid Aluminum Carbide Precursor," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 140, no. 29, pp. 9148-9153, 2018, doi: 10.1021/jacs.8b04369.
- [14] Y. Wang, K. Kretschmer, J. Zhang, *et al.*, "Organic sodium terephthalate@graphene hybrid anode materials for sodium-ion batteries," *RSC Advances*, vol. 6, pp. 57098-57102, 2016, doi: 10.1039/C6RA11809G.
- [15] V. I. Isaeva, M. D. Vedenyapina, S. A. Kulaishin, *et al.*, "Adsorption of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid in an aqueous medium on nanoscale MIL-53(Al) type materials," *Dalton Trans.*, vol. 48, pp. 15091-15104, 2019, doi: 10.1039/C9DT03037A.
- [16] A. Khamwicht, W. Dechapanya, and W. Dechapanya, "Adsorption kinetics and isotherms of binary metal ion aqueous solution using untreated venus shell," *Heliyon*, vol. 8, p. e09610, 2022, doi: 10.1016/j.heliyon.2022.e09610.
- [17] K. Kuśmierk, J. Fronczyk, and A. Świątkowski, "Adsorptive Removal of Rhodamine B Dye from Aqueous Solutions Using Mineral Materials as Low-Cost Adsorbents," *Water Air Soil. Pollut.*, vol. 234, p. 531, 2023, doi: 10.1007/s11270-023-06511-5.
- [18] H. He, K. Chai, T. Wu, *et al.*, "Adsorption of Rhodamine B from Simulated Waste Water onto Kaolin-Bentonite Composites," *Materials*, vol. 15, p. 4058, 2022, doi: 10.3390/ma15124058.