



Bài báo nghiên cứu

TỔNG HỢP VẬT LIỆU Al-MOF MANG NHÓM SULFONIC ACID VÀ ỨNG DỤNG HẤP PHỤ PHẨM NHUỘM METHYLENE BLUE TRONG MÔI TRƯỜNG NƯỚC

Nguyễn Văn Mỹ*, Huỳnh Mỹ Nhi, Nguyễn Thị Mỹ Duyên, Kiều Vân Thương,
Nguyễn Anh Thanh Loan, Nguyễn Vũ Minh Khang, Nguyễn Minh Thái

Trường Đại học Sư phạm Thành phố Hồ Chí Minh, Việt Nam

*Tác giả liên hệ: Nguyễn Văn Mỹ – Email: mynv@hcmue.edu.vn

Ngày nhận bài: 06-9-2024; ngày nhận bài sửa: 26-11-2024; ngày duyệt đăng: 11-12-2024

TÓM TẮT

Trong nghiên cứu này, chúng tôi đã tổng hợp thành công vật liệu MOFs mang tâm kim loại Al với tên gọi là BUT-8(Al) (BUT: Beijing University of Technology) trên cơ sở kết hợp giữa linker 4,8-disulfonaphthalene-2,6-dicarboxylic và muối Al^{3+} bằng phương pháp nhiệt dung môi. Đặc biệt, dung lượng hấp phụ Methylene Blue (MB) cực đại của vật liệu BUT-8(Al) được xác nhận khoảng $1699,2 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ tại $\text{pH} = 8$, giá trị này là cao hơn nhiều khi so sánh với các nghiên cứu được công bố trước đó. Quá trình hấp phụ MB của vật liệu BUT-8(Al) tuân theo mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir và động học biểu kiến bậc 2, chứng tỏ quá trình này là hấp phụ hoá học. Hơn nữa, độ bền cấu trúc của vật liệu BUT-8(Al) được giữ nguyên sau quá trình hấp phụ MB với hiệu suất hấp phụ được duy trì khoảng 92% sau bảy chu kỳ tái sử dụng. Các kết quả thực nghiệm trên xác nhận vật liệu BUT-8(Al) có tiềm năng lớn trong ứng dụng làm chất hấp phụ hiệu quả phẩm nhuộm MB độc hại trong môi trường nước thải.

Từ khóa: Al-MOFs; phẩm nhuộm hữu cơ; methylene blue; hấp phụ; xử lý nước thải

1. Giới thiệu

Sự phát triển nhanh chóng của nền kinh tế và nhiều ngành công nghiệp đã làm cho tình trạng ô nhiễm nguồn nước ngày càng trở nên nghiêm trọng. Trong đó, các phẩm nhuộm hữu cơ như Methylene Blue (MB), Methylene Orange... được sử dụng phổ biến trong công nghiệp nhuộm màu vải, sợi bông, mực viết... đã phát thải trực tiếp vào nguồn nước tự nhiên và gây ra một số bệnh về mắt, đường tiêu hóa và có thể dẫn đến các bệnh ung thư nếu tiếp xúc trực tiếp hoặc phơi nhiễm trong thời gian dài. Vì vậy, việc xử lý các phẩm nhuộm hữu cơ độc hại trong nước là rất cần thiết (Yagub et al., 2014). Trong hơn hai thập kỉ qua, nhiều phương pháp xử lý ô nhiễm phẩm nhuộm hữu cơ đã được nghiên cứu trên nhiều loại vật liệu,

Cite this article as: Nguyen Van My, Huynh My Nhi, Nguyen Thi My Duyen, Kieu Van Thuong, Nguyen Anh Thanh Loan, Nguyen Vu Minh Khang, & Nguyen Minh Thai (2024). Synthese of aluminium-based metal-organic framework with sulfonic group and application in the adsorption of methylene blue dye from aqueous medium. *Ho Chi Minh City University of Education Journal of Science*, 21(12), 2201-2213.

bao gồm các phương pháp như tách màng, điện hoá và kẹo tụ (Dharupaneedi et al., 2019; Mohan et al., 2007; Ritigala et al., 2021). Các phương pháp này đều gặp nhiều khó khăn để sử dụng rộng rãi do trở ngại về chi phí cao, khả năng xử lý với hiệu suất thấp và thời gian xử lý dài. Ngoài các phương pháp trên, hấp phụ là phương pháp được các nhà khoa học tập trung nghiên cứu vì sử dụng đơn giản, ít tốn kém và có thể xử lý phẩm nhuộm hữu cơ với nồng độ cao ngay cả ở nhiệt độ phòng. Tuy nhiên, các phẩm nhuộm hữu cơ thường có kích thước phân tử lớn nên hầu hết không phù hợp với kích thước lỗ xốp của các vật liệu truyền thống, dẫn đến nhiều thách thức trong việc cải tiến vật liệu có kích thước không gian xốp phù hợp để hấp phụ hiệu quả các phẩm nhuộm hữu cơ. Trong những năm gần đây, nhiều công trình nghiên cứu đã phát triển vật liệu khung hữu cơ kim loại (MOFs) có độ xốp cao đã mang đến khả năng hấp phụ hiệu quả các phẩm nhuộm hữu cơ. Vật liệu MOFs với các tính chất vượt trội bao gồm thể tích lỗ xốp lớn, diện tích bề mặt riêng cao, độ ổn định hoá học cao trong môi trường nước, khung cấu trúc với khả năng thiết kế và điều chỉnh linh hoạt. Vì vậy, MOFs đã được ứng dụng trong nhiều lĩnh vực như hấp phụ/tích trữ khí, xúc tác, tải thuốc, chuyển hoá năng lượng bền vững và xử lý môi trường (Li et al., 2024). Một trong những lĩnh vực đó, việc ứng dụng vật liệu MOFs để xử lý môi trường không khí và nước bị ô nhiễm đã thu hút nhiều sự quan tâm nghiên cứu của các nhà khoa học (Saleem et al., 2016; Kumar et al., 2016). Theo xu hướng phát triển và cải tiến, các nhóm vật liệu MOFs mới mang tâm kim loại Al với độ bền cao trong các môi trường khác nhau, đặc biệt là môi trường nước đã được tổng hợp (Fan et al., 2023). Từ những lí do đó, chúng tôi mong đợi việc sử dụng vật liệu MOFs mang tâm kim loại Al có độ bền nước cao và được biến tính bởi các nhóm sulfonic mang điện tích âm sẽ tương tác tĩnh điện hiệu quả với ion MB⁺ trong nước, dẫn đến dung lượng hấp phụ MB của vật liệu Al-MOFs được tăng cường và đáp ứng được yêu cầu về xử lý nước thải trong các điều kiện thực tế. Bên cạnh đó, việc tổng hợp vật liệu Al-MOFs chứa các nhóm SO₃H với hiệu suất tổng hợp cao và dễ dàng điều chế với quy mô lớn sẽ mở ra nhiều hướng nghiên cứu trong tương lai về tổng hợp vật liệu MOFs mới mang cầu nối hữu cơ được biến tính bởi các nhóm chức.

Xuất phát từ tình hình trên, chúng tôi đề xuất một kế hoạch nghiên cứu góp phần giảm thiểu tác nhân hữu cơ gây độc hại trong môi trường nước trên cơ sở kết hợp các yếu tố sau: (i) Tổng hợp vật liệu khung hữu cơ kim loại Al-MOFs với độ bền nhiệt và độ bền hoá học cao mang các nhóm sulfonic; (ii) Ứng dụng vật liệu Al-MOFs tổng hợp được để xử lý phẩm nhuộm hữu cơ MB độc hại trong môi trường nước thông qua cơ chế hấp phụ.

2. Thực nghiệm

2.1. Tổng hợp vật liệu BUT-8(Al)

Vật liệu BUT-8(Al) được tổng hợp theo quy trình đã được công bố (Yang et al., 2017): Cho 0,19 g muối Al(NO₃)₃·9H₂O (98%, China) và 0,19 g linker H₄SNDC vào vial dung tích 20 mL có chứa sẵn 15 mL dimethylformamide (DMF, 99%, China). Hỗn hợp được đánh siêu âm trong 15 phút để tan hoàn toàn rồi cho vào bình Teflon. Thêm vào lần lượt 2 mL trifluoroacetic acid (99%, Merck), 5 mL DMF và lắc đều. Hỗn hợp được cho vào autoclave

và gia nhiệt ở nhiệt độ 150 °C trong 72 giờ. Sau đó, hỗn hợp được làm nguội đến nhiệt độ phòng và li tâm thu lấy chất rắn. Rửa sản phẩm rắn bằng cách ngâm với dung môi DMF nhiều lần để loại bỏ các chất chưa phản ứng. Tiếp theo, sản phẩm được trao đổi trong hệ dung môi EtOH/HCl (v/v = 1:1, pH = 1) và được rửa bằng nước cất đến pH = 7. Cuối cùng, chất rắn được li tâm và hoạt hóa ở nhiệt độ 120 °C dưới điều kiện chân không trong 24 giờ để thu được vật liệu BUT-8(Al) màu trắng (0,12 g).

2.2. Khảo sát khả năng hấp phụ phẩm nhuộm MB của vật liệu BUT-8(Al)

- **Ảnh hưởng của pH:** Cho vào bình cầu (100 mL) 10 mg vật liệu BUT-8(Al) và 20 mL dung dịch MB (độ tinh khiết >98%) với nồng độ đầu $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ với pH thay đổi từ 2 đến 12 được điều chỉnh bằng dung dịch NaOH 0,1M hoặc HCl 0,1M. Hỗn hợp được khuấy trong 24 giờ với tốc độ 400 vòng/phút, rồi li tâm lấy dung dịch và xác định nồng độ MB sau hấp phụ bằng phương pháp trắc quang (UV-Vis) ở bước sóng 664 nm dựa theo đường chuẩn đã xây dựng. Dung lượng hấp phụ ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) tại thời điểm cân bằng (q_e) và phần trăm hấp phụ (H%) được xác định qua các công thức sau:

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

$$H\% = \frac{(C_o - C_e) \times 100\%}{C_o} \quad (2)$$

Trong đó C_o và C_e ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) lần lượt là nồng độ MB ban đầu và tại thời điểm cân bằng. V (mL) và m (mg) là thể tích dung dịch MB và khối lượng vật liệu. q_e ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) và H% lần lượt là dung lượng hấp phụ MB tại thời điểm cân bằng và hiệu suất hấp phụ MB.

- **Động học hấp phụ:** Thêm 10 mg vật liệu BUT-8(Al) (lượng chất hấp phụ tối ưu đã được xác định) vào 10 mL dung dịch MB với nồng độ đầu $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ tại pH = 8 và khuấy với tốc độ 400 vòng/phút ở nhiệt độ phòng. Sau các khoảng thời gian 5, 10, 15, 30, 45 và 60 phút, hỗn hợp được li tâm, lấy phần dung dịch và xác định nồng độ MB sau hấp phụ. Mô hình động học hấp phụ biểu kiến bậc 1 (3) và biểu kiến bậc 2 (4) được sử dụng trong báo cáo này.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_f t \quad (3)$$

$$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{K_s q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (4)$$

Trong đó, q_e và q_t ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) lần lượt là dung lượng hấp phụ MB tại các khoảng thời gian t và cân bằng. K_f (min^{-1}) và K_s ($\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$) lần lượt là hằng số tốc độ phản ứng biểu kiến bậc 1 và 2.

- **Mô hình đẳng nhiệt hấp phụ:** Thêm 10 mg vật liệu BUT-8(Al) vào 100 mL dung dịch MB với nồng độ đầu thay đổi từ 50 đến $700 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ tại pH = 8. Hỗn hợp được khuấy với tốc độ 400 vòng/phút trong 24 giờ tại nhiệt độ phòng, rồi xác định nồng độ MB sau hấp phụ tương tự như trên. Các mô hình hấp phụ Langmuir (5), Freundlich (6) và Temkin (7) được sử dụng để khảo sát đẳng nhiệt hấp phụ MB của vật liệu BUT-8(Al).

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{C_e}{q_m} \tag{5}$$

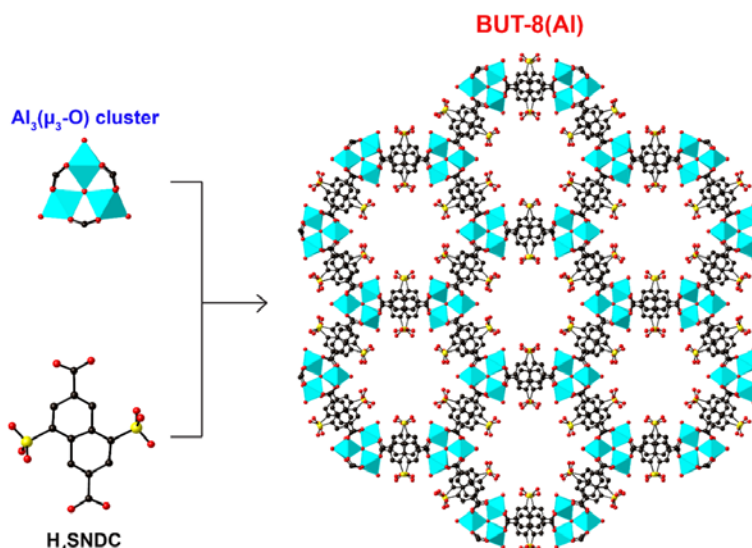
$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \tag{6}$$

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln(C_e K_T) \tag{7}$$

Trong đó, C_e ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) là nồng độ MB tại thời điểm cân bằng. q_e và q_t ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) lần lượt là dung lượng hấp phụ MB tại các khoảng thời gian t và cân bằng. K_L ($\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$), K_F ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot(\text{L}\cdot\text{g}^{-1})^{1/n}$) và K_T ($\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$) lần lượt là những hằng số ứng với các mô hình hấp phụ Langmuir, Freundlich và Temkin.

3. Kết quả và thảo luận

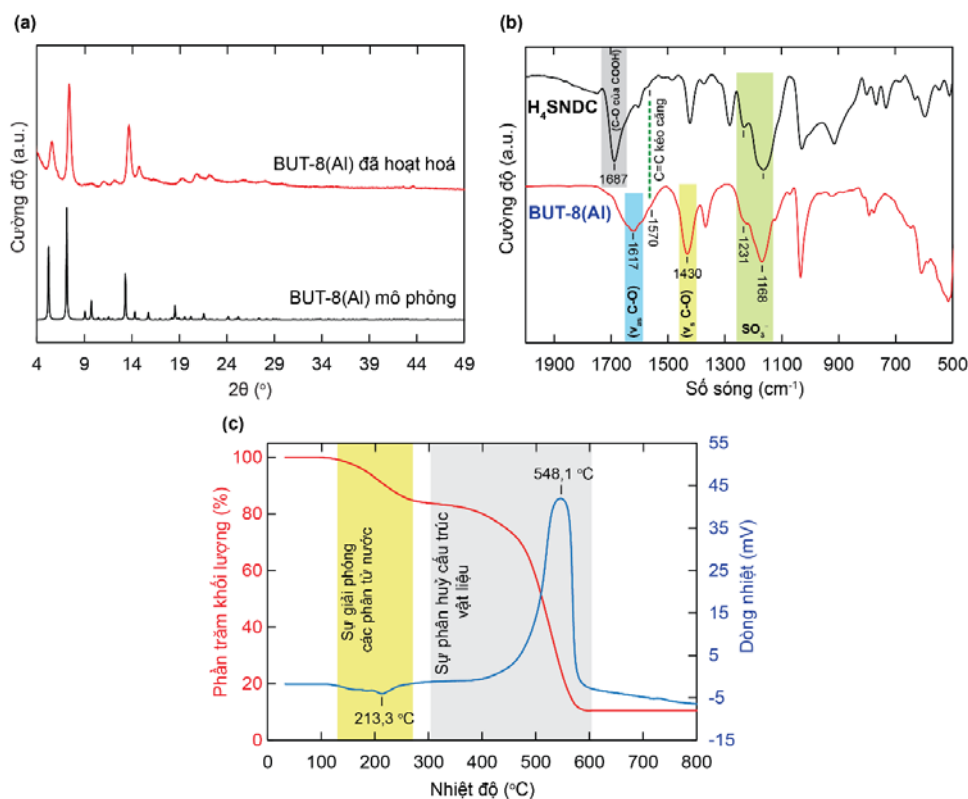
3.1. Đặc trưng cấu trúc của vật liệu BUT-8(Al)



Hình 1. Cấu trúc của vật liệu BUT-8(Al).

Màu sắc nguyên tử: Zr (màu xanh nhạt); C (màu đen); O (màu đỏ) và S (màu vàng)

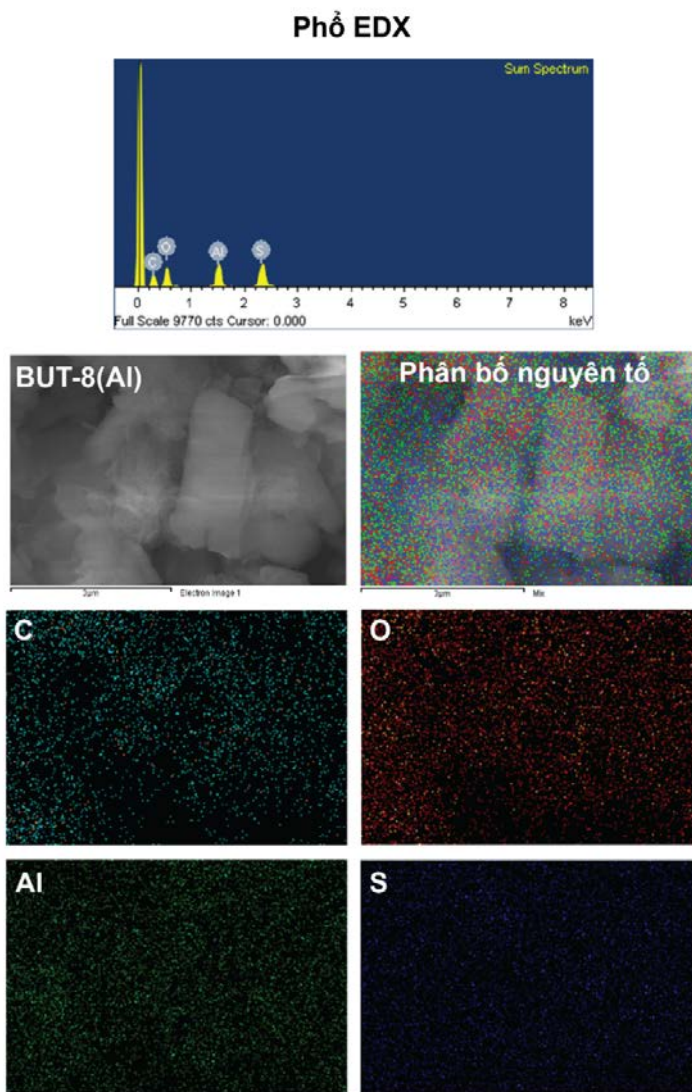
Từ Hình 1, chúng ta có thể nhận thấy cấu trúc của vật liệu BUT-8(Al) chứa các cụm cluster $\text{Al}_3(\mu_3\text{-O})$ liên kết với sáu phối tử xung quanh tạo nên khung cấu trúc ba chiều với các kênh xốp một chiều, giúp hình thành các đơn vị cấu trúc đa diện với đường kính lỗ xốp là 12,4 Å. Vật liệu BUT-8(Al) mang các nhóm sulfonate ($-\text{SO}_3^-$) phân bố dày đặc bên trong cấu trúc, giúp hỗ trợ hiệu quả cho quá trình hấp phụ phẩm nhuộm MB (tồn tại dạng cation MB^+ ở giá trị pH thích hợp) thông qua tương tác tĩnh điện. Bên cạnh đó, đường kính lỗ xốp của BUT-8(Al) là phù hợp cho sự hấp phụ và khuếch tán của các phân tử MB (với kích thước: $3,9 \times 6,3 \times 16,2$ Å) vào bên trong cấu trúc MOFs. Ở đây, việc mở rộng quy trình tổng hợp vật liệu BUT-8(Al) trong công trình này với quy mô lượng lớn và công nghiệp được thực hiện dễ dàng. Điều này đáp ứng được hiệu quả kinh tế cao khi ứng dụng vật liệu để xử lý nước thải bị ô nhiễm nặng bởi các phẩm nhuộm hữu cơ trong điều kiện thực tế.



Hình 2. Giản đồ PXRD của BUT-8(Al) hoạt hoá (màu đỏ) so với cấu trúc mô phỏng (màu đen) (a); Phổ FT-IR của linker H₄SNDC (màu đen) và vật liệu BUT-8(Al) (màu đỏ) (b); Đường cong TGA (màu đỏ) và DSC (màu xanh) của vật liệu BUT-8(Al)

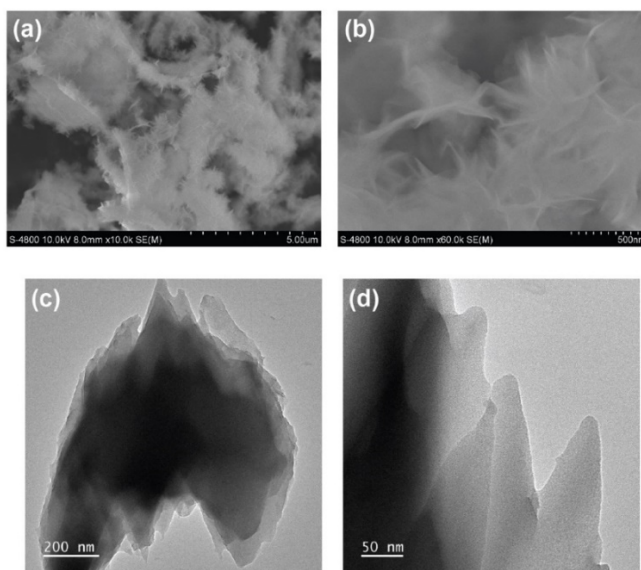
Hình 2a chỉ ra các tín hiệu nhiễu xạ từ giản đồ PXRD của vật liệu có độ phù hợp cao với dữ liệu giản đồ mô phỏng cấu trúc của vật liệu BUT-8(Al) đã được báo cáo trước đó (Yang et al., 2017; Eltawei et al., 2020), cho thấy vật liệu BUT-8(Al) đã được tổng hợp thành công, mang cấu trúc tương đồng với cấu trúc mô phỏng và sở hữu độ đơn pha cao. Bên cạnh đó, các dao động của nhóm chức sulfonate trong linker H₄SNDC và BUT-8(Al) xuất hiện ở các dải số sóng lần lượt là 1168 cm⁻¹ và 1231 cm⁻¹ (Hình 2b). Các tín hiệu ở các số sóng 1430 cm⁻¹ và 1617 cm⁻¹ được quy kết cho sự xuất hiện của dao động C-O đối xứng và C-O bất đối xứng tương ứng trong vật liệu BUT-8(Al). Trong khi đó, tín hiệu dao động ở 1687 cm⁻¹ trong linker H₄SNDC được quy kết cho dao động của nhóm C-O trong nhóm chức carboxylic acid. Đồng thời, tín hiệu dao động hoá trị của liên kết C=C trong vòng benzene ở số sóng 1570 cm⁻¹ xuất hiện trong cả hai mẫu vật liệu BUT-8(Al) và H₄SNDC. Độ bền nhiệt của vật liệu BUT-8(Al) được phân tích thông qua phương pháp phân tích nhiệt trọng lượng (TGA) kết hợp với phương pháp quét vi sai (DSC) trong điều kiện không khí (80% N₂, 20% O₂) với tốc độ gia nhiệt 10 °C/phút (Hình 2c). Kết quả cho thấy độ giảm khối lượng khoảng 18,8% trong khoảng nhiệt độ phòng đến dưới 300 °C, được quy kết cho sự giải phóng các phân tử nước trên bề mặt và bên trong cấu trúc vật liệu, tương ứng với đỉnh tín hiệu thu nhiệt lớn nhất tại 213,3 °C. Tiếp theo, độ giảm khối lượng đáng kể khoảng 70,8% của mẫu

vật liệu trong khoảng 300-800 °C được quy kết cho sự phá huỷ cấu trúc khung hữu cơ ở nhiệt độ cao và tương ứng với đỉnh tín hiệu toả nhiệt lớn nhất tại nhiệt độ 548,1 °C. Các kết quả trên cho thấy độ bền nhiệt của vật liệu BUT-8(Al) được xác nhận khoảng 300 °C và thích hợp cho ứng dụng hấp phụ phẩm nhuộm hữu cơ trong môi trường nước thực tế.



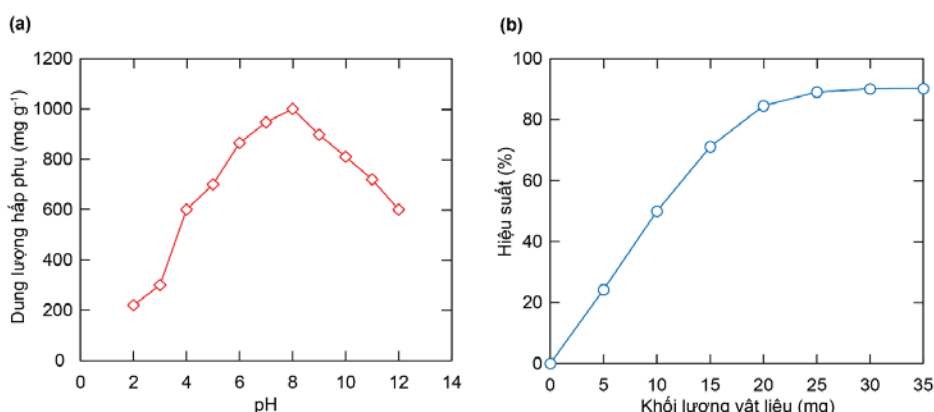
Hình 3. Phổ EDX-mapping của vật liệu BUT-8(Al) với các nguyên tố C, O, Al và S phân bố đầy đủ trên bề mặt của vật liệu

Hơn nữa, kết quả phổ EDX-mapping của mẫu vật liệu BUT-8(Al) cho thấy sự hiện diện đầy đủ các nguyên tố C, O, Al và S (Hình 3). Hình thái học bề mặt của vật liệu BUT-8(Al) (SEM và TEM) cho thấy vật liệu BUT-8(Al) tổng hợp được có dạng khối và các lớp xếp chồng lên nhau với sự phân bố kích thước hạt chưa đồng đều. Điều này có thể được giải thích là do các hạt BUT-8(Al) có xu hướng kết tụ lại trong suốt quá trình tổng hợp dẫn đến hình thái của hạt vật liệu là chưa đồng đều (Hình 4).



Hình 4. Ảnh SEM (a và b) và TEM (c và d) của vật liệu BUT-8(Al)

3.2. Ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ MB



Hình 5. (a) Ảnh hưởng của pH đến dung lượng hấp phụ MB của BUT-8(Al);

(b) Ảnh hưởng của lượng vật liệu đến dung lượng hấp phụ MB của BUT-8(Al)

Sự thay đổi dung lượng hấp phụ MB của BUT-8(Al) theo pH của dung dịch được thể hiện rõ ở Hình 5a. Theo đó, dung lượng hấp phụ MB tăng dần theo pH, được giải thích là do tương tác tĩnh điện hiệu quả giữa nhóm $-SO_3^-$ với các cation MB^+ . Theo nghiên cứu đã công bố (Bui et al., 2021), phân tử MB tồn tại chủ yếu ở dạng cation khi ở trong môi trường pH > 4 còn ở môi trường pH thấp hơn thì tồn tại chủ yếu ở dạng phân tử trung hoà. Ở đây, tỉ lệ dạng cation MB^+ càng cao thì số lượng tương tác tĩnh điện giữa MB^+ và $-SO_3^-$ càng nhiều, dẫn đến quá trình hấp phụ được hỗ trợ thuận lợi và dung lượng hấp phụ tăng. Tuy nhiên, khi pH quá cao (từ 9 đến 12), nồng độ các ion Na^+ và OH^- chiếm ưu thế sẽ tham gia vào quá trình cạnh tranh tương tác với nhóm sulfonate trong vật liệu BUT-8(Al), làm dung lượng hấp phụ MB giảm xuống. Vì vậy, giá trị pH tối ưu cho quá trình hấp phụ MB là 8, được lựa chọn để thực hiện cho các khảo sát tiếp theo trong nghiên cứu này.

3.3. Ảnh hưởng của lượng vật liệu đến khả năng hấp phụ MB

Kết quả khảo sát ảnh hưởng của lượng vật liệu đến khả năng hấp phụ MB (Hình 5b) được ghi nhận với hiệu suất hấp phụ tăng lên khi lượng vật liệu BUT-8(Al) tăng dần và đạt hiệu suất cực đại khoảng 92% tương ứng với lượng vật liệu là 25 mg. Vì vậy, lượng vật liệu 25 mg được chọn là lượng chất hấp phụ hiệu quả cho các thực nghiệm tiếp theo.

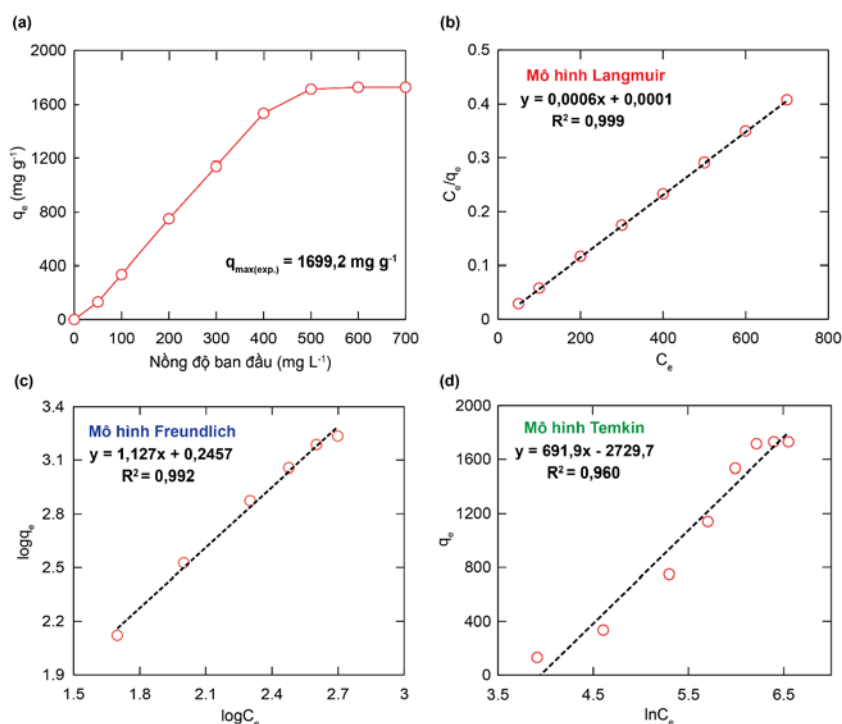
3.4. Mô hình hấp phụ đẳng nhiệt

Để hiểu rõ bản chất của quá trình hấp phụ MB của vật liệu BUT-8(Al), các mô hình đẳng nhiệt hấp phụ được xây dựng để mô tả rõ nét sự tương tác giữa các cation MB⁺ và vật liệu hấp phụ. Cùng với sự thay đổi nồng độ MB từ 50 đến 700 mg·L⁻¹, dung lượng hấp phụ của MB tăng lên khi nồng độ đầu của MB càng lớn. Kết quả từ Hình 6a cho thấy dung lượng hấp phụ MB tối đa (q_m) là 1699,2 mg·g⁻¹. Giai đoạn này các tâm hấp phụ có sẵn trên bề mặt và các kênh lỗ xốp của vật liệu đã tương tác hiệu quả với các cation MB⁺. Điều này có thể khẳng định rằng dung lượng cực đại của quá trình hấp phụ MB bị ảnh hưởng chủ yếu bởi các vùng hoạt động trên bề mặt và trong các kênh xốp của vật liệu BUT-8(Al).

Bảng 1. Các tham số của các mô hình đẳng nhiệt hấp phụ

Mô hình đẳng nhiệt hấp phụ	Các thông số	Giá trị
Langmuir	q_m (mg·g ⁻¹) theo lí thuyết	1666,7
	K_L (L·mg ⁻¹)	6,02
	R²	0,999
Freundlich	1/n	1,127
	K_F (mg·g ⁻¹ (L·g ⁻¹) ^{1/n})	1,761
	R²	0,992
Temkin	b	3,720
	K_T (L·mg ⁻¹)	0,019
	R²	0,960

Các mô hình hấp phụ đẳng nhiệt theo lí thuyết như Langmuir, Freundlich và Temkin được sử dụng để tìm hiểu rõ hơn bản chất của quá trình hấp phụ ion MB⁺. Thông số của ba mô hình đẳng nhiệt trên được thể hiện ở bảng 1, cho thấy các mô hình đẳng nhiệt Langmuir, Freundlich và Temkin đều có hệ số tin cậy R² cao lần lượt là 0,999; 0,992 và 0,960. Bên cạnh đó, các thông số cân bằng K_L đối với hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir và giá trị 1/n đối với hấp phụ đẳng nhiệt Freundlich đều nằm trong khoảng cho phép nên có thể cho rằng quá trình hấp phụ MB tuân theo mô hình đẳng nhiệt Langmuir vừa tuân theo mô hình đẳng nhiệt Freundlich. Tuy nhiên, đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir phù hợp hơn so với Freundlich vì hệ số tin cậy R² lớn hơn. Điều này chứng tỏ quá trình hấp phụ MB của vật liệu BUT-8(Al) có các tâm hấp phụ khá đồng nhất và hiện tượng hấp phụ đơn lớp chiếm ưu thế hơn so với hấp phụ đa lớp (Bui et al., 2021). Từ mô hình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir, dung lượng hấp phụ MB cực đại của BUT-8(Al) tính theo lí thuyết là 1666,7 mg·g⁻¹, kết quả này là phù hợp cao với giá trị thực nghiệm (1699,2 mg·g⁻¹).



Hình 6. (a) Đường đẳng nhiệt hấp phụ MB của BUT-8(Al); Dữ liệu hấp phụ theo mô hình hấp phụ đẳng nhiệt: Langmuir (b); Freundlich (c) và Temkin (d)

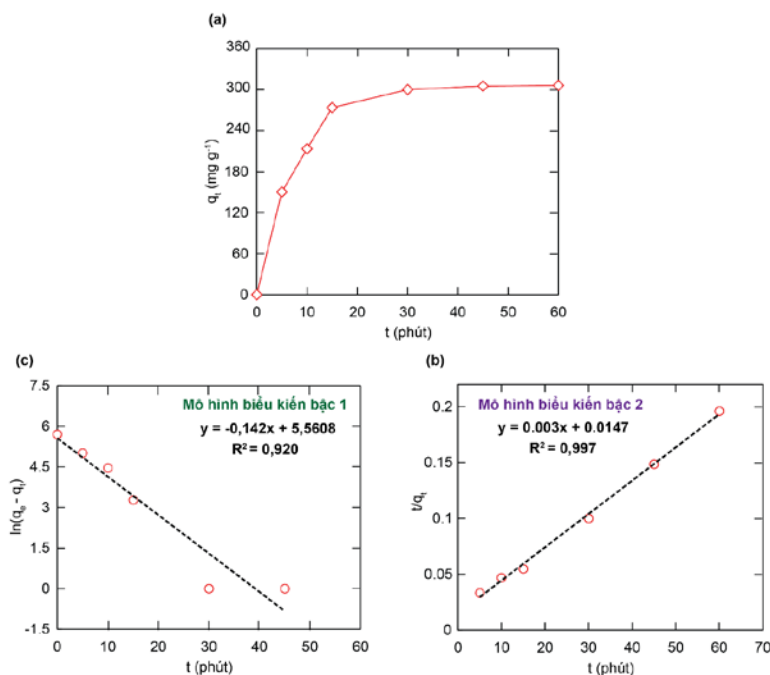
3.5. Động học quá trình hấp phụ MB

Kết quả nghiên cứu động học hấp phụ cho thấy dung lượng hấp phụ tăng nhanh theo thời gian và đạt cân bằng sau 30 phút (Hình 7a). Do đó, các mô hình động học biểu kiến bậc 1 và biểu kiến bậc 2 được sử dụng để mô tả quá trình hấp phụ MB của vật liệu BUT-8(Al).

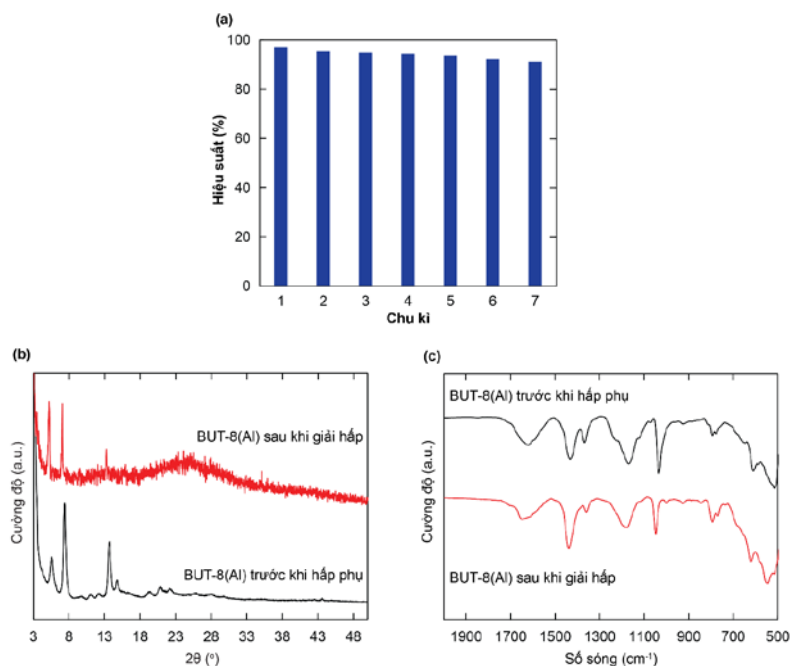
Bảng 2. Các tham số động học của phương trình động học biểu kiến

Mô hình đẳng nhiệt hấp phụ	Các thông số	Giá trị
Biểu kiến bậc 1	$q_{e,exp}$ (mg·g ⁻¹)	309,1
	$q_{e,cal}$ (mg·g ⁻¹)	260,1
	K_f (min ⁻¹)	0,142
	R^2	0,920
Biểu kiến bậc 2	$q_{e,cal}$ (mg·g ⁻¹)	333,3
	$K_s \times 10^{-4}$ (g·mg ⁻¹ ·min ⁻¹)	6,120
	R^2	0,997

Dung lượng hấp phụ MB cực đại theo lí thuyết của vật liệu BUT-8(Al) (333,3 mg·g⁻¹) có độ tương thích cao với giá trị thực nghiệm (309,1 mg·g⁻¹) cùng với hệ số tin cậy $R^2 = 0,997$, chứng tỏ quá trình hấp phụ MB phù hợp với mô hình động học biểu kiến bậc 2 (Bảng 2). Theo đó, quá trình hấp phụ MB vào vật liệu BUT-8(Al) mang bản chất hấp phụ hoá học thông qua quá trình trao đổi điện tử giữa các nhóm sulfonate trong cấu trúc MOFs với ion MB⁺ tồn tại trong điều kiện này (Tong et al., 2013).



Hình 7. Đường động học hấp phụ MB của BUT-8(Al) (a); Dữ liệu được đưa vào mô hình động học biểu kiến bậc 1 (b) và động học biểu kiến bậc 2 (c)



Hình 8. Khả năng tái sử dụng vật liệu BUT-8(Al) (a); Giảm đồ PXRD của vật liệu BUT-8(Al) trước (màu đen) và sau khi giải hấp MB (màu đỏ) (b); Phổ FT-IR của vật liệu BUT-8(Al) trước (màu đen) và sau giải hấp MB (màu đỏ) (c)

3.6. Khả năng tái sử dụng và độ bền cấu trúc của vật liệu sau quá trình hấp phụ MB

Dựa vào Hình 8a, chúng ta có thể quan sát được hiệu suất hấp phụ đạt 92% sau bảy chu kỳ liên tiếp tái sử dụng. Hơn nữa, độ bền của vật liệu BUT-8(Al) đã được xác nhận thông

qua các phương pháp phân tích như PXRD và FT-IR. Theo Hình 8b-8c, giản đồ PXRD và phổ FT-IR của BUT-8(Al) trước khi hấp phụ và sau khi giải hấp MB có sự phù hợp cao, chứng tỏ cấu trúc vật liệu vẫn giữ nguyên sau quá trình giải hấp. Những kết quả này cho thấy vật liệu BUT-8(Al) có tiềm năng lớn trong việc loại bỏ phẩm nhuộm hữu cơ MB độc hại trong nước thải.

3.7. So sánh khả năng hấp phụ MB với các vật liệu khác

Khi so sánh với dung lượng hấp phụ MB cực đại của các vật liệu MOFs được công bố trước đó, vật liệu BUT-8(Al) được ghi nhận dung lượng hấp phụ MB (1699,2 mg·g⁻¹) cao hơn nhiều so với các vật liệu đã nghiên cứu (Bảng 3) ở khía cạnh về hiệu quả kinh tế và khả năng ứng dụng như: hiệu suất tổng hợp vật liệu cao, khối lượng vật liệu sử dụng ít, khả năng tái sử dụng cao và phù hợp với điều kiện thực tế của nước thải (pH và nồng độ MB cao). Kết quả nổi bật này được giải thích trên cơ sở tương tác tĩnh điện hiệu quả giữa các cation MB⁺ với nhóm chức sulfonate tích điện âm tồn tại bên trong cấu trúc của vật liệu BUT-8(Al).

Bảng 3. Dung lượng hấp phụ MB cực đại của vật liệu BUT-8(Al) khi so sánh với các vật liệu MOFs khác

Vật liệu MOFs	Dung lượng hấp phụ (mg·g ⁻¹)	Tài liệu tham khảo
UiO-66/MIL-101(Fe)-GOCOOH	448,7	(Eltawei et al., 2020)
Amino-MIL-101(Al)	762,0	(Haque et al., 2014)
NH ₂ - MIL-125	405,6	(Haque et al., 2014)
VNU-17	579,6	(Bui et al., 2021)
MIL-88B-NO ₂ /CA-2 aerogel	721,0	(Zhao et al., 2023)
MIL-100(Fe)/Cell	384,6	(Abbasi et al., 2024)
BUT-8(Al)	1699,2	Công trình này

4. Kết luận

Vật liệu BUT-8(Al) đã được tổng hợp thành công bằng phương pháp nhiệt dung môi, chứa các nhóm sulfonic phân bố dày đặc bên trong cấu trúc vật liệu, thích hợp để loại bỏ hiệu quả phẩm nhuộm hữu cơ MB trong môi trường nước thông qua cơ chế hấp phụ. Đặc biệt, dung lượng hấp phụ phẩm nhuộm MB của vật liệu BUT-8(Al) đạt giá trị cực đại khoảng 1699,2 mg·g⁻¹ tại pH = 8. Giá trị dung lượng hấp phụ này là cao hơn nhiều so với các vật liệu MOFs được công bố trước đó. Quá trình hấp phụ MB bởi vật liệu BUT-8(Al) tuân theo mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir và mô hình động học biểu kiến bậc 2. Chứng tỏ sự hấp phụ MB vào vật liệu BUT-8(Al) là một quá trình hấp phụ hoá học thông qua tương tác tĩnh điện hiệu quả giữa những hợp phần sulfonic tích điện âm trong cấu trúc với các cation MB⁺. Hơn nữa, hiệu suất hấp phụ MB vào vật liệu BUT-8(Al) được duy trì khoảng 92% sau bảy chu kì tái sử dụng và độ bền cấu trúc của vật liệu vẫn giữ nguyên sau quá trình giải hấp phụ. Từ các kết quả nghiên cứu đã được thực hiện, vật liệu BUT-8(Al) cho thấy tiềm năng lớn để làm chất hấp phụ hiệu quả các phẩm nhuộm hữu cơ độc hại trong môi trường nước thải với dung lượng hấp phụ lớn, khả năng tái sử dụng cao và phù hợp với điều kiện pH của nước thải thực tế.

❖ **Tuyên bố về quyền lợi:** Các tác giả xác nhận hoàn toàn không có xung đột về quyền lợi.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- Abbasi, S., Nezafat, Z., Javanshir, S., & Aghabarari, B. (2024). Bionanocomposite MIL-100 (Fe)/Cellulose as a high-performance adsorbent for the adsorption of methylene blue. *Scientific Reports*, *14*(1), Article 14497. <https://doi.org/10.1038/s41598-024-65531-1>
- Bui, T. T. M., Nguyen, L. T., Pham, N. P. Q., Tran, C. C., Nguyen, H. N., Nguyen, T. A., & Nguyen, M. V. (2021). A new approach for ultra-high adsorption of cationic methylene blue in a Zr-sulfonic-based metal-organic framework. *RSC Advances*, *11*, 36626-36635. <https://doi.org/10.1039/D1RA06405C>
- Chen, D., Feng, P. F., & Wei, F. H. (2019). Preparation of Fe (III)-MOFs by microwave-assisted ball for efficiently removing organic dyes in aqueous solutions under natural light. *Chemical Engineering and Processing-process Intensification*, *135*, 63-67. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2018.11.013>
- Dharupaneedi, S. P., Nataraj, S. K., Nadagouda, M., Reddy, K. R., Shukla, S. S., & Aminabhavi, T. M. (2019). Membrane-based separation of potential emerging pollutants. *Separation and Purification Technology*, *210*, 850-866. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.09.003>
- Eltaweil, A. S., Abd El-Monaem, E. M., El-Subruti, G. M., Abd El-Latif, M. M., & Omer, A. M. (2020). Fabrication of UiO-66/MIL-101(Fe) binary MOF/carboxylated-GO composite for adsorptive removal of methylene blue dye from aqueous solutions. *RSC Advances*, *10*(32), 19008-19019. <https://doi.org/10.1039/D0RA02424D>
- Fan W., Wang K.-Y., Welton C., Feng L., Wang X., Liu X., Li Y., Kang Z., Zhou H.-C., Wang R., Sun D. (2023), Aluminum metal-organic frameworks: From structures to applications. *Coordination Chemistry Reviews*, *489*, 215175. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2023.215175>
- Haque, E., Lo, V., Minett, A. I., Harris, A. T., & Church, T. L. (2014). Dichotomous adsorption behaviour of dyes on an amino-functionalised metal-organic framework, amino-MIL-101(Al). *Journal of Materials Chemistry A*, *2*(1), 193-203. <https://doi.org/10.1039/C3TA13589F>
- Kumar, P., Kim, K.-H., Kwonb, E. E., & Szulejko, E. J. (2016). Metal-organic frameworks for the control and management of air quality: advances and future direction. *Journal of Materials Chemistry A*, *4*, 345-361. <https://doi.org/10.1039/C5TA07068F>
- Li, D., Yadav, A., Zhou, H., Roy, K., Thanasekaran, P., & Lee, C. (2024). Advances and applications of metal-organic frameworks (MOFs) in emerging technologies: a comprehensive review, *Global Challenges*, *8*(2), 2300244. <https://doi.org/10.1002/gch2.202300244>
- Mohan, N., Balasubramanian, N., & Basha, C. A. (2007). Electrochemical oxidation of textile wastewater and its reuse. *Journal of hazardous materials*, *147*(1-2), 644-651. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.01.063>

- Ritigala, T., Demissie, H., Chen, Y., Zheng, J., Zheng, L., Zhu, J., Fan, H., Li, J., Wang, D., Weragoda, S. K., Weerasooriya, R., & Wei, Y. (2021). Optimized pre-treatment of high strength food waste digestate by high content aluminum-nanocluster based magnetic coagulation. *Journal of Environmental Sciences*, 104, 430-443. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2020.12.027>
- Saleem, H., Rafique, U., & Davies, R. P. (2016). Investigations on post-synthetically modified UiO-66-NH₂ for the adsorptive removal of heavy metal ions from aqueous solution. *Microporous and Mesoporous Materials*, 221, 238-244. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2015.09.043>
- Yang, F., Xu, G., Dou, Y., Wang, B., Zhang, H., Wu, H., Zhou, W., Li, J. R., & Chen, B. (2017). A flexible metal-organic framework with a high density of sulfonic acid sites for proton conduction. *Nature Energy*, 2(11), 877-883. <https://doi.org/10.1038/s41560-017-0018-7>
- Yagub, M. T., Sen, T. K., Afroze, S., & Ang, H. M. (2014). Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review. *Advances in Colloid and Interface Science*, 209, 172-184. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2014.04.002>
- Zhang, M., Chen, Y. P., Bosch, M., Gentle III, T., Wang, K., Feng, D., Wang, Z. U., & Zhou, H. C. (2014). Symmetry-guided synthesis of highly porous metal-organic frameworks with fluorite topology. *Angewandte Chemie*, 126(3), 834-837. <https://doi.org/10.1002/anie.201307340>
- Zhao, S., Li, Y., Wang, M., Chen, B., Zhang, Y., Sun, Y., Chen, K., Du, Q., Pi, X., Wang, Y., Jing, Z., & Jin, Y. (2023). Efficient adsorption of methylene blue in water by nitro-functionalized metal-organic skeleton-calcium alginate composite aerogel. *International Journal of Biological Macromolecules*, 253, Article 126458. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.126458>

SYNTHESIS OF ALUMINIUM-BASED METAL-ORGANIC FRAMEWORK WITH SULFONIC GROUP AND APPLICATION IN THE ADSORPTION OF METHYLENE BLUE DYE FROM AQUEOUS MEDIUM

*Nguyen Van My**, *Huynh My Nhi*, *Nguyen Thi My Duyen*, *Kieu Van Thuong*,
Nguyen Anh Thanh Loan, *Nguyen Vu Minh Khang*, *Nguyen Minh Thai*

Ho Chi Minh City University of Education, Vietnam

**Corresponding author: Nguyen Van My – Email: mynv@hcmue.edu.vn*

Received: September 06, 2024; Revised: November 26, 2024; Accepted: December 11, 2024

ABSTRACT

In this work, a sulfonic-functionalized Al-based metal-organic framework, namely BUT-8(Al) (BUT: Beijing University of Technology), was successfully fabricated from combining between 4,8-disulfonaphthalene-2,6-dicarboxylic linker and Al³⁺ salt via the solvothermal method. In particular, the maximum Methylene Blue (MB) adsorption capacity onto BUT-8(Al) is 1699.2 mg·g⁻¹ at pH = 8, much higher than previously published MOF materials. Also, the obtained data of the MB removal is fitted with Langmuir isotherm and pseudo-second-order models, revealing that the MB uptake over BUT-8(Al) is a chemical adsorption. Interestingly, the structural robustness of BUT-8(Al) is retained after adsorption, with the uptake performance of MB by about 92% over seven recycles. These findings indicate that BUT-8(Al) could be an effective absorbent in removing MB dye from wastewater.

Keywords: Al-MOFs; Organic dyes; Methylene Blue; Adsorption; Wastewater treatment