



DOI:10.22144/ctu.jvn.2023.032

NGHIÊN CỨU SỬ DỤNG VẬT LIỆU Cu/ZIF LÀM XÚC TÁC XỬ LÝ MALACHITE GREEN VỚI SỰ CÓ MẶT CỦA HYDROGEN PEROXIDE

Phạm Trần Bảo Nghi¹, Trần Bá Huy², Hồ Ngọc Tri Tân³ và Đặng Huỳnh Giao^{3*}

¹Sinh viên Trường Bách khoa, Trường Đại học Cần Thơ

²Học viên cao học Trường Bách khoa, Trường Đại học Cần Thơ

³Trường Bách khoa, Trường Đại học Cần Thơ

*Người chịu trách nhiệm về bài viết: Đặng Huỳnh Giao (email: dhgiao@ctu.edu.vn)

Thông tin chung:

Ngày nhận bài: 06/10/2022

Ngày nhận bài sửa: 22/10/2022

Ngày duyệt đăng: 28/10/2022

Title:

Using Cu/ZIF-67 as a potential catalyst for the treatment of Malachite green in the presence of hydrogen peroxide

Từ khóa:

Cu/ZIF-67, hydrogen peroxide, khung cơ-kim có cấu trúc tương tự zeolite, malachite green, xúc tác

Keywords:

Catalyst, Cu/ZIF-67, hydrogen peroxide, malachite green, zeolitic imidazole frameworks

ABSTRACT

This study aims to synthesize a kind of bimetallic Cu/Co zeolitic imidazole frameworks (Cu/ZIF-67) and evaluate the material's catalytic activity. Cu/ZIF-67 has been successfully synthesized in ethanol solvent by ultrasound method. The synthesized material was analyzed by several advanced analytics methods. The material has a high surface area, with a Brunauer-Emmett-Teller (BET) surface area of 1241.8 m².g⁻¹, a polyhedral structure, and relatively uniform particle size. In this study, the synthesized Cu/ZIF-67 was used as a potential catalyst for the treatment of malachite green in the presence of hydrogen peroxide. The results showed that malachite green decomposition efficiency was more than 98% at H₂O₂ concentration of 0.06 M, Cu/ZIF-67 catalyst concentration of 50 mg/L, and the initial malachite green concentration of 50 mg/L for 30 minutes at room temperature.

TÓM TẮT

Nghiên cứu này nhằm tổng hợp vật liệu khung lưỡng kim Cu/ZIF-67 và đánh giá khả năng xúc tác của nó. Cu/ZIF-67 được tổng hợp thành công trong dung môi ethanol bằng sóng siêu âm. Vật liệu được phân tích tính chất đặc trưng bằng các phương pháp phân tích hiện đại. Kết quả cho thấy vật liệu có cấu trúc đa diện với kích thước tinh thể đồng đều cùng diện tích bề mặt riêng lớn với diện tích bề mặt Brunauer-Emmett-Teller (BET) là 1241,8 m².g⁻¹. Bên cạnh đó, vật liệu được đánh giá khả năng xúc tác xử lý malachite green với sự có mặt của hydrogen peroxide. Kết quả cho thấy rằng hiệu suất xử lý malachite green đạt đến hơn 98% với nồng độ H₂O₂ là 0,06 M, lượng Cu/ZIF-67 sử dụng là 50 mg/L, nồng độ malachite green ban đầu là 50 mg/L, được xử lý trong 30 phút ở nhiệt độ phòng.

1. GIỚI THIỆU

Trong những năm gần đây, với sự phát triển của nhiều ngành công nghiệp đã gây ra ảnh hưởng đặc biệt nghiêm trọng đến môi trường, đặc biệt là ô nhiễm nguồn nước. Một trong những lý do dẫn đến

vấn đề này là sự phát triển của ngành công nghiệp nhuộm đã thải một lượng lớn phẩm nhuộm ra ngoài môi trường mà chưa qua giai đoạn xử lý thích hợp. Phần tồn dư của những phẩm nhuộm này không chỉ gây ra tác hại lớn đến nguồn nước mà còn ảnh hưởng đến sức khỏe con người.

Malachite green (MG) là một hợp chất hữu cơ có dạng tinh thể màu xanh lá, tan tốt trong nước và có công thức phân tử là $C_{23}H_{25}N_2Cl$. MG được sử dụng rộng rãi trong ngành công nghiệp nhuộm và trong lĩnh vực nuôi trồng thủy sản như một chất kháng khuẩn hiệu quả (Culp & Beland, 1996). Tuy nhiên, một lượng lớn MG tồn dư trong nước sẽ gây ảnh hưởng nghiêm trọng đến nguồn nước và có khả năng gây ung thư đối với con người. Vì vậy, việc xử lý MG còn tồn dư trong nước là một vấn đề cấp thiết cần được tiến hành. Trên thực tế có rất nhiều phương pháp được áp dụng để xử lý MG có trong nước thải như sử dụng màng lọc (Xu et al., 2018) hay phương pháp keo tụ (Golob et al., 2005), nhưng những phương pháp này đều không đạt được hiệu quả cũng như chi phí thực hiện đắt đỏ. Bên cạnh đó, phương pháp hấp phụ là một trong những phương pháp được áp dụng rộng rãi. Đã có nhiều nghiên cứu áp dụng phương pháp hấp phụ và cho thấy phương pháp này có thể tiến hành trong điều kiện đơn giản, dễ thực hiện, đồng thời có thể thu hồi và tái sử dụng. Tuy nhiên, phương pháp hấp phụ có nhược điểm là nó chỉ có thể hấp phụ MG vào trong các lỗ xốp của vật liệu hấp phụ mà không hoàn toàn phân hủy chất nhuộm bên trong nước thải này. Chính vì vậy, nhiều nghiên cứu đã tiến hành khảo sát các khả năng phân hủy MG trong nước thải. Có nhiều vật liệu đã được áp dụng như xử lý hoặc xúc tác xử lý loại hợp chất này ví dụ như vật liệu nano sắt (Wu et al., 2015), vật liệu nano oxide kim loại ZnO (Saikia et al., 2015) và TiO_2 (Ma et al., 2018). Mặc dù vậy nhưng những loại vật liệu này vẫn chưa đạt được hiệu quả triệt để khi xử lý MG. Chính vì thế nên việc tìm ra một loại vật liệu có thể xử lý MG trong nước thải với hiệu suất cao là cấp thiết.

Trong những năm gần đây, nhóm vật liệu khung hữu cơ kim loại (metal organic frameworks – MOFs) đang phát triển nhanh chóng với những tiềm năng trong việc hấp phụ và xúc tác. Là một phân lớp trong nhóm vật liệu MOFs, vật liệu ZIFs (zeolitic imidazole frameworks) cũng được nghiên cứu và ứng dụng rộng rãi với sự xuất hiện của các tâm kim loại mới và các đặc tính nổi trội như diện tích bề mặt lớn, độ bền nhiệt và độ bền hóa học cao. Nhóm vật liệu này đã có những phát triển mạnh mẽ trong lĩnh vực xúc tác với hoạt tính xúc tác cao. Đã có nhiều nghiên cứu tổng hợp vật liệu lưỡng kim bằng cách pha tạp thêm ion kim loại khác vào khung vật liệu ban đầu, kết quả cho thấy những vật liệu pha tạp này có hoạt tính xúc tác tăng đáng kể so với vật liệu ZIFs thông thường (Budi et al., 2021). Một nghiên cứu khác cũng chứng tỏ hoạt tính xúc tác nổi trội của vật liệu khi pha tạp thêm ion kim loại khác, cụ thể là vật

liệu Ag/ZnCo-ZIFs đã được tổng hợp thành công và thể hiện hoạt tính xúc tác hiệu quả trong xử lý CR và MG với hiệu suất lần lượt là 94% và 98% (Dang et al., 2020). Bên cạnh đó, nhóm nghiên cứu nhận thấy vật liệu Cu/ZIF-67 với sự có mặt của hai tâm ion kim loại là đồng và cobalt có thể làm tăng hoạt tính xúc tác của vật liệu. Ma và nhóm nghiên cứu đã tổng hợp thành công vật liệu Cu/ZIF-67 bằng phương pháp nhiệt dung môi, cụ thể hỗn hợp hai muối kim loại và ligand sẽ được khuấy trong dung môi ở 80°C trong 8 giờ, tiếp đó sẽ được để lắng trong 24 giờ để hình thành tinh thể và rửa lại nhiều lần để loại bỏ tạp chất, sau cùng sẽ được sấy ở 70°C để thu được vật liệu Cu/ZIF-67 (Ma et al., 2015). Cũng đã có nghiên cứu tổng hợp thành công và khảo sát ảnh hưởng của vật liệu khung lưỡng kim Cu/ZIF-67 trong xúc tác xử lý methyl da cam và đạt được hiệu quả cao (Yang et al., 2012).

Có thể thấy, vật liệu khung lưỡng kim đã thể hiện những ưu điểm nổi trội trong lĩnh vực xúc tác dựa vào các nghiên cứu trước đó. Tuy nhiên, những vật liệu này yêu cầu quy trình tổng hợp khá phức tạp và tiêu tốn nhiều thời gian cũng như năng lượng hơn so với vật liệu ZIFs thông thường. Vì lẽ đó, nhóm nghiên cứu mong muốn tìm ra một phương pháp tổng hợp đơn giản hơn cho vật liệu Cu/ZIF-67 bằng cách sử dụng sóng siêu âm và đồng thời khảo sát hoạt tính xúc tác của vật liệu này trong xử lý chất hữu cơ bền được sử dụng rộng rãi là MG với sự hiện diện của H_2O_2 .

2. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Hóa chất

2-methylimidazole (2-MIm $C_6H_4N_2$, 99%) của Acros, $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (99%), $Cu(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (99%), C_2H_5OH (EtOH) (99,5%), Malachite Green của Xilong - Trung Quốc.

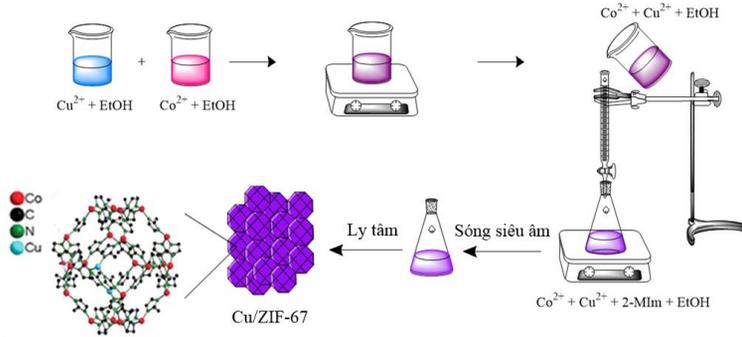
2.2. Tổng hợp vật liệu Cu/ZIF-67

Vật liệu Cu/ZIF-67 được tổng hợp theo quy trình được thể hiện trong Hình 1.

Đầu tiên, hai muối kim loại $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (0,582 g, 0,02 mol) và $Cu(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (0,483 g, 0,02 mol) được hòa tan lần lượt trong 10 mL dung môi EtOH. Đồng thời, hòa tan ligand 2-MIm (1,3136 g, 0,16 mol) trong 20 mL dung môi EtOH. Tiếp theo, cho từ từ dung dịch $Cu(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ vào dung dịch $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ và khuấy từ trong 15 phút để tạo thành hỗn hợp đồng nhất. Sau đó cho từ từ hỗn hợp trên vào dung dịch ligand 2-MIm thông qua buret, hỗn hợp sẽ được khuấy từ ở nhiệt độ phòng, áp suất khí quyển. Lúc này sẽ hình thành chất rắn màu tím trong dung dịch. Tiếp đó, hỗn hợp sẽ

được đánh siêu âm trong 30 phút và để lắng ở nhiệt độ phòng trong 24 giờ. Tinh thể vật liệu sẽ thu được thông qua ly tâm và rửa với dung môi EtOH (3 x 10

mL) trong 4 ngày. Cuối cùng, mẫu sẽ được sấy ở 60°C để thu được tinh thể Cu/ZIF-67.



Hình 1. Quy trình tổng hợp vật liệu Cu/ZIF-67 với sự hỗ trợ của sóng siêu âm

2.3. Phân tích tính chất đặc trưng

Trong nghiên cứu này, phương pháp phân tích nhiễu xạ tia X (XRD, thiết bị D8 Advance, Bruker – Mỹ) được dùng để xác định cấu trúc tinh thể vật liệu; phương pháp phổ tán xạ năng lượng tia X (EDX) được dùng để xác định thành phần nguyên tố có trong vật liệu; phổ hồng ngoại (FTIR, thiết bị TENSOR27, Bruker – Mỹ) được áp dụng để xác định các nhóm chức có trong vật liệu; hình ảnh bề mặt vật liệu được xác định bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM, thiết bị Hitach S-4800); diện tích bề mặt riêng của vật liệu được xác định thông qua phương pháp Brunauer-Emmett-Teller (BET); phương pháp nhiệt trọng lượng (TGA, thiết bị TGA-Q500) để xác định độ bền nhiệt của vật liệu.

2.4. Khảo sát khả năng xúc tác của vật liệu Cu/ZIF-67

Vật liệu Cu/ZIF-67 sau tổng hợp sẽ được dùng để đánh giá khả năng xúc tác trong phản ứng xử lý MG với sự hiện diện của H₂O₂. Một khối lượng vật liệu xác định được phân tán vào trong 10 mL dung dịch MG với các mức nồng độ khác nhau, sau đó thêm H₂O₂ vào hỗn hợp và khuấy đều đến khi kết

thúc thời gian khảo sát. Dung dịch sau phản ứng sẽ được lọc lại và đo độ hấp phụ quang bằng thiết bị UV-Vis để tính toán nồng độ còn lại của MG sau khi xử lý. Các yếu tố ảnh hưởng đến khả năng xử lý MG được khảo sát lần lượt là lượng vật liệu Cu/ZIF-67 sử dụng (mg/L), nồng độ dung dịch H₂O₂ (M), nồng độ ban đầu của MG (mg/L) và thời gian phản ứng (phút).

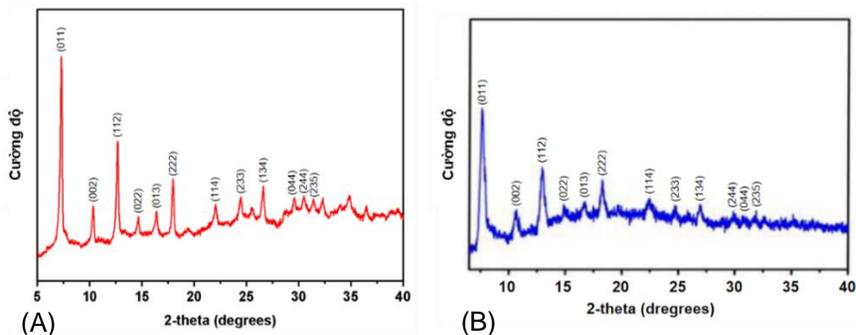
3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Tổng hợp vật liệu Cu/ZIF-67

Vật liệu Cu/ZIF-67 đã được tổng hợp thành công bằng sóng siêu âm trong dung môi EtOH. Vật liệu sau tổng hợp được phân tích các tính chất đặc trưng bằng các phương pháp phân tích hiện đại như PXRD, FTIR, EDX, SEM, BET và TGA.

3.1.1. XRD

Kết quả nhiễu xạ tia X của vật liệu Cu/ZIF-67 được tổng hợp bằng sóng siêu âm cho thấy sự tương đồng với kết quả của vật liệu Cu/ZIF-67 được tổng hợp theo phương pháp truyền thống (Ma et al., 2015).

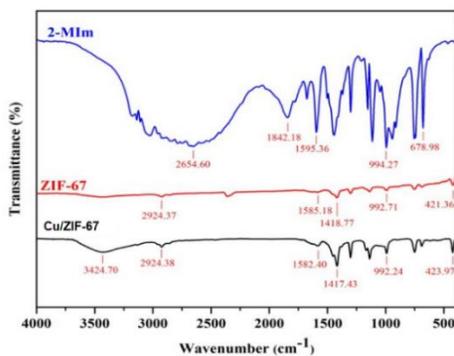


Hình 2. Nhiễu xạ XRD của vật liệu Cu/ZIF-67 tổng hợp bằng: (A) sóng siêu âm, (B) phương pháp truyền thống

Cụ thể, giản đồ PXRD cho thấy các peak đặc trưng của vật liệu xuất hiện ở các góc $2\theta = 7,4^\circ, 10,4^\circ, 12,8^\circ, 16,5^\circ, 18,1^\circ, 24,5^\circ, 25,6^\circ, 26,7^\circ, 29,7^\circ, 30,8^\circ$ và $31,5^\circ$ tương ứng với các mặt (011), (002), (112), (022), (013), (222), (114), (233), (134), (044), (244) và (235). Hình 2 thể hiện kết quả nhiễu xạ tia X của vật liệu được tổng hợp bằng hai phương pháp. Từ đó có thể kết luận rằng vật liệu Cu/ZIF-67 tổng hợp bằng sóng siêu âm đã được tổng hợp thành công với thời gian tổng hợp ngắn hơn, độ tinh thể của vật liệu cao hơn so với phương pháp truyền thống.

3.1.2. FTIR

Vật liệu sau tổng hợp sẽ được phân tích phổ hồng ngoại FTIR để xác định các nhóm chức chính có trong vật liệu, đồng thời so sánh với phổ hồng ngoại của ZIF-67 và 2-MIm. Kết quả từ Hình 3 cho thấy phổ hồng ngoại của Cu/ZIF-67 có nhiều điểm tương đồng với kết quả của ZIF-67, tuy nhiên có điểm khác biệt khi so sánh với 2-MIm.



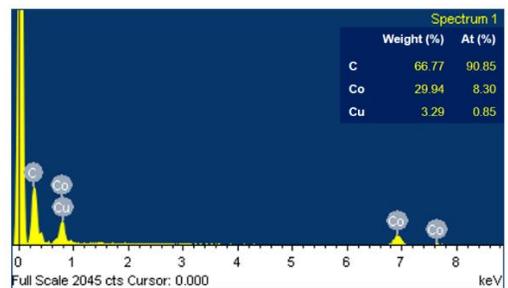
Hình 3. Giản đồ FTIR của vật liệu Cu/ZIF-67, ZIF-67 và ligand 2-MIm

Ở khoảng dao động từ $600-1500\text{ cm}^{-1}$, cả ba mẫu đều cho thấy điểm tương đồng, tuy vẫn có sự khác biệt trong cường độ các peak do các dao động của vòng imidazole. Cụ thể, dao động ở vị trí liên kết N-H ở khoảng $1842,18\text{ cm}^{-1}$ xuất hiện trong phổ hồng ngoại của 2-MIm, nhưng không tồn tại ở hai phổ ZIF-67 và Cu/ZIF-67. Điều này chứng tỏ các nhóm N-H trong ligand đã bị khử khi tạo thành phối tử với các ion kim loại (Zhang et al., 2020). Bên cạnh đó, ở peak $1595,36\text{ cm}^{-1}$ của 2-MIm là dao động của liên kết C=N, tương ứng với các vị trí peak $1585,18\text{ cm}^{-1}$ và $1582,40\text{ cm}^{-1}$ của ZIF-67 và Cu/ZIF-67. Kết quả phổ hồng ngoại của ZIF-67 và Cu/ZIF-67 đều cho thấy sự xuất hiện của peak ở vị trí $2924,3\text{ cm}^{-1}$, điều này có thể giải thích là do dao động kéo giãn của liên kết C-H có trong các chuỗi và vòng thơm của 2-MIm. Ngoài ra, tương ứng với vị trí các peak $421,36\text{ cm}^{-1}$ và $423,97\text{ cm}^{-1}$ của ZIF-67 và Cu/ZIF-67 là dao động thuộc về liên kết giữa kim loại và N. Điều này

chứng tỏ vật liệu Cu/ZIF-67 đã được tổng hợp thành công với cấu trúc tinh thể mong muốn (Gholinejad et al., 2020).

3.1.3. EDX

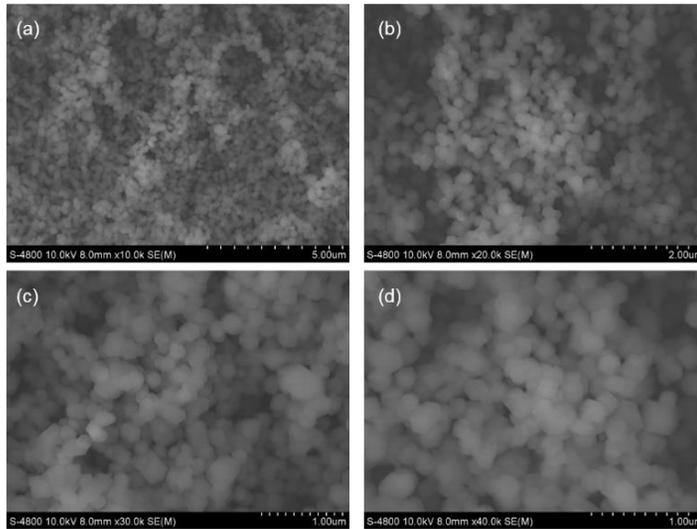
Vật liệu Cu/ZIF-67 được phân tích thành phần nguyên tố thông qua phương pháp phân tích phổ EDX, kết quả được thể hiện ở Hình 4. Phổ EDX của vật liệu cho thấy thành phần nguyên tố của Cu/ZIF-67 hiện diện đầy đủ các nguyên tố có trong các chất tạo thành nó, bao gồm C, N, Co, Cu. Trong đó, Co và Cu đóng vai trò là tâm kim loại liên kết với các nguyên tử N của ligand 2-Mim. Ngoài ra, dựa vào kết quả phân tích, ta có thể thấy được hàm lượng nguyên tố Cu trong vật liệu chỉ có 0,85%, điều này là do sự pha tạp của Cu trên khung vật liệu là hoàn toàn ngẫu nhiên (Yang et al., 2012). Có thể thấy đối với phương pháp tổng hợp có sự hỗ trợ của sóng siêu âm, cả hai kim loại Cu và Co đều có vai trò tạo thành khung cấu trúc của vật liệu Cu/ZIF-67.



Hình 4. Phổ EDX của vật liệu Cu/ZIF-67

3.1.4. SEM và BET

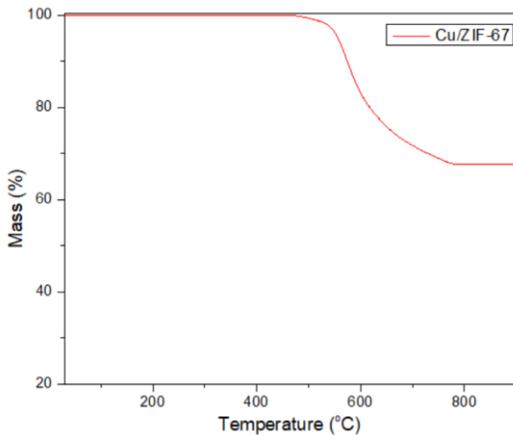
Cấu trúc bề mặt vật liệu cũng như diện tích bề mặt riêng và cấu trúc lỗ xốp của Cu/ZIF-67 sẽ được phân tích thông qua kính hiển vi điện tử quét (SEM) và phương pháp Brunauer – Emmett – Teller (BET). Hình 5 là hình ảnh từ kính hiển vi điện tử quét với các mức phóng đại khác nhau. Kết quả cho thấy bề mặt vật liệu Cu/ZIF-67 bằng phẳng, tinh thể hình thành có cấu trúc đa diện với kích thước đồng đều. Bên cạnh đó, vật liệu Cu/ZIF-67 có diện tích bề mặt riêng BET và diện tích bề mặt riêng Langmuir lần lượt là $1241,8\text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ và $1846,8\text{ m}^2.\text{g}^{-1}$. Có thể thấy, vật liệu được tổng hợp có diện tích bề mặt riêng lớn. Mặc dù diện tích bề mặt riêng của vật liệu trong nghiên cứu này thấp hơn so với nghiên cứu trước đó nhưng sự chênh lệch này không đáng kể (Yang et al., 2012). Trong khi đó, phương pháp tổng hợp trong nghiên cứu này vẫn có nhiều ưu điểm hơn khi so với phương pháp đã được công bố như rút ngắn thời gian, tiết kiệm năng lượng cũng như giảm thiểu vấn đề ô nhiễm môi trường.



Hình 5. Kết quả SEM của vật liệu Cu/ZIF-67 với các mức phóng đại khác nhau : (a) x10000, (b) x20000, (c) x30000 và (d) x40000

3.1.5. TGA

Một tính chất khác không kém phần quan trọng của vật liệu khung cơ kim là khả năng chịu nhiệt của vật liệu. Vì vậy, độ bền nhiệt của vật liệu đã được xác định thông qua phương pháp nhiệt trọng lượng (TGA) trong khoảng nhiệt độ từ 30-800°C.



Hình 6. Giải đồ TGA của vật liệu Cu/ZIF-67

Kết quả từ giải đồ TGA ở Hình 6 cho thấy vật liệu Cu-ZIF/67 có khả năng chịu nhiệt tốt và ổn định trong khoảng nhiệt độ tương đối rộng. Cụ thể, trong khoảng từ 30 đến 520°C, vật liệu chỉ mất khoảng 1-2% khối lượng do sự bay hơi của các tạp chất, dung môi EtOH còn dư và các phân tử khí hoặc 2-MIm chưa phản ứng hết (Lin & Lee, 2016). Khi tiếp tục tăng nhiệt độ từ 520 đến 800°C, khối lượng vật liệu giảm mạnh đến 31,1% do sự phân hủy dần của các cầu nối hữu cơ 2-MIm (Lin & Chang, 2015). Sau khi

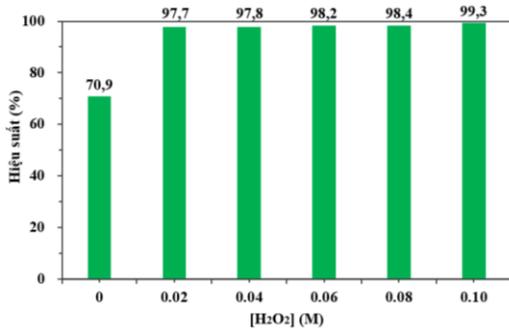
các cầu nối hữu cơ phân hủy hoàn toàn, có thể kết luận rằng cấu trúc của vật liệu đã bị phá hủy, vật liệu không còn giữ được những tính chất đặc trưng của vật liệu ZIFs. Ở nhiệt độ 800°C, khối lượng vật liệu Cu/ZIF-67 còn lại khoảng 67,6% . Dựa vào kết quả trên, có thể kết luận rằng vật liệu khung lưỡng kim Cu/ZIF-67 được tổng hợp bằng phương pháp có hỗ trợ sóng siêu âm vẫn đảm bảo được độ bền nhiệt cao ở khoảng 580°C và vượt trội hơn cả nghiên cứu trước đây với độ bền nhiệt của vật liệu chỉ vào khoảng 360°C (Gholinejad et al., 2020).

3.2. Khả năng xúc tác của vật liệu Cu/ZIF-67 trong xử lý MG có sự hiện diện của H₂O₂

3.2.1. Ảnh hưởng của nồng độ H₂O₂

Trong thí nghiệm khảo sát khả năng xúc tác của vật liệu Cu/ZIF-67 trong xử lý MG, H₂O₂ được xem là nhân tố khảo sát chính ảnh hưởng đến hiệu suất xử lý. Theo lý thuyết, lượng H₂O₂ càng nhiều sẽ tạo ra càng nhiều gốc tự do •OH, từ đó giúp làm tăng hiệu suất xử lý.

Để chứng minh tính xác thực của giả thiết này, thí nghiệm khảo sát ảnh hưởng của nồng độ H₂O₂ đã được tiến hành với các yếu tố cố định bao gồm giá trị pH ~ 7 (là giá trị pH của MG khi hòa tan trong nước cất), lượng xúc tác Cu/ZIF-67 sử dụng là 100 mg/L, nồng độ MG ban đầu là 50 mg/L và thời gian tiến hành khảo sát là 30 phút ở nhiệt độ phòng. Các mức nồng độ H₂O₂ được khảo sát lần lượt là 0 M, 0,02 M, 0,04 M, 0,06 M, 0,08 M và 0,10 M. Kết quả khảo sát được thể hiện ở Hình 7.

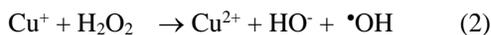
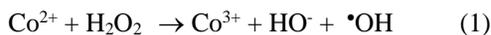


Hình 7. Ảnh hưởng của nồng độ H₂O₂ đến hiệu suất phản ứng

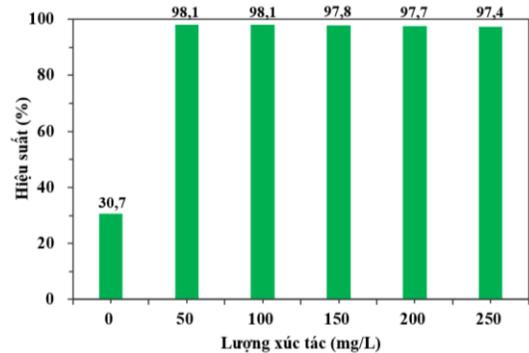
Kết quả từ Hình 7 cho thấy, khi tăng nồng độ H₂O₂, hiệu suất của quá trình xử lý MG cũng có xu hướng tăng dần. Cụ thể, ở mức nồng độ H₂O₂ là 0,02 M, hiệu suất xử lý đạt được là 97,9%. Khi tiếp tục tăng nồng độ H₂O₂ từ 0,04 M đến 0,06 M, hiệu suất xử lý đã tăng đến 98,2% và gần như đạt cân bằng khi tăng nồng độ lên đến 0,08 M và 0,10 M. Bên cạnh đó, hiệu suất xử lý MG khi không có sự hiện diện của H₂O₂ (0 M) là 70,9%, điều này có thể giải thích là do khung lưỡng kim Cu/ZIF-67 có diện tích bề mặt riêng lớn và có khả năng hấp phụ các hợp chất hữu cơ. Tuy nhiên, nghiên cứu mong muốn có thể xử lý MG thành những chất lành tính, ít độc hại chứ không chỉ đơn thuần hấp phụ trên bề mặt vật liệu. Vì lẽ đó, H₂O₂ đã được thêm vào trong quá trình xử lý để phân hủy MG. Trong thí nghiệm này, nồng độ H₂O₂ tối ưu được nhóm nghiên cứu chọn để áp dụng cho những khảo sát tiếp theo là 0.06 M.

3.2.2. Ảnh hưởng của xúc tác

Trong nghiên cứu này, Cu/ZIF-67 là vật liệu xúc tác chính hỗ trợ tạo thành gốc tự do •OH và thúc đẩy quá trình xử lý MG (phương trình 1, 2). Vì vậy, vật liệu xúc tác Cu/ZIF-67 cũng là một yếu tố quan trọng ảnh hưởng đến hiệu suất xử lý MG được khảo sát trong nghiên cứu này.



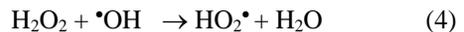
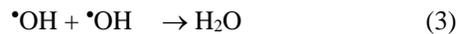
Khảo sát được tiến hành với các yếu tố cố định bao gồm nồng độ H₂O₂ là 0,06 M, nồng độ MG ban đầu là 50 mg/L, pH ~ 7 (là giá trị pH của MG khi hòa tan trong nước cất), quá trình xử lý được tiến hành trong 30 phút ở nhiệt độ phòng. Các mức xúc tác Cu/ZIF-67 được khảo sát lần lượt là 0 mg/L, 50 mg/L, 100 mg/L, 150 mg/L, 200 mg/L và 250 mg/L. Kết quả của quá trình xử lý được thể hiện trên Hình 8.



Hình 8. Ảnh hưởng của lượng vật liệu xúc tác Cu/ZIF-67 đến hiệu suất phản ứng

Dựa vào Hình 8, đối với mẫu xử lý không có xúc tác, kết quả cho thấy hiệu suất xử lý sau 30 phút đạt được khá thấp, chỉ vào khoảng 30,7%. Dù cho không có sự hiện diện của xúc tác nhưng do H₂O₂ là một hợp chất tương đối kém bền và tự phân hủy dưới điều kiện khuấy dẫn đến có thể xử lý một phần nhỏ MG. Tuy nhiên rất kém so với khi có mặt xúc tác Cu/ZIF-67.

Có thể thấy được với lượng xúc tác là 50 mg/L và 100 mg/L, quá trình phân hủy MG có hiệu suất đạt được đến 98,1%. Tuy nhiên, khi tiếp tục tăng lượng vật liệu xúc tác lên thì hiệu suất xử lý có xu hướng giảm nhẹ, đặc biệt là khi tăng từ 150 mg/L đến 250 mg/L thì hiệu suất giảm còn xấp xỉ 97%. Điều này có thể là do lượng xúc tác càng nhiều sẽ càng thúc đẩy việc tạo ra càng nhiều gốc tự do •OH. Tuy các gốc tự do •OH này có khả năng oxi hóa mạnh nhưng lại không có tính chọn lọc, vì vậy nó dễ dàng tấn công hầu hết các phân tử kể cả chính nó và H₂O₂ (phương trình 3, 4), từ đó làm giảm nồng độ H₂O₂ dẫn đến làm giảm hiệu suất chung (Singh et al., 2016).

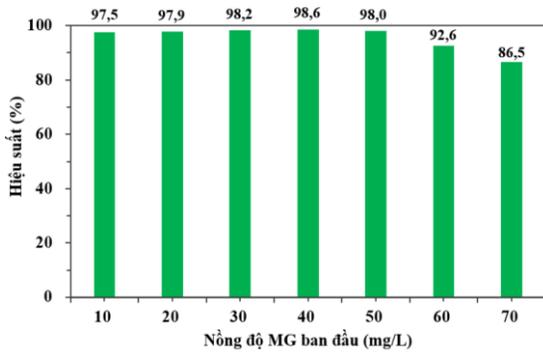


Chính vì thế, lượng xúc tác dư là không cần thiết cho quá trình này. Vì vậy, nhóm nghiên cứu chọn lượng xúc tác là 50 mg/L là mức tối ưu để áp dụng cho các khảo sát tiếp theo.

3.2.3. Ảnh hưởng của nồng độ MG ban đầu

Trên thực tế, nồng độ MG trong nước thải không phải là một con số cố định, vì vậy nồng độ MG ban đầu với các giá trị khác nhau là yếu tố cần được khảo sát trong quá trình xử lý MG. Trong thí nghiệm này, các yếu tố được cố định lần lượt là pH ~ 7 (là giá trị pH của MG khi hòa tan trong nước cất), lượng xúc

tác Cu/ZIF-67 sử dụng là 50 mg/L, nồng độ H₂O₂ là 0,06 M, thời gian xử lý là 30 phút ở nhiệt độ phòng. Hình 9 cho thấy ảnh hưởng của nồng độ MG ban đầu đến hiệu suất phản ứng xử lý MG.

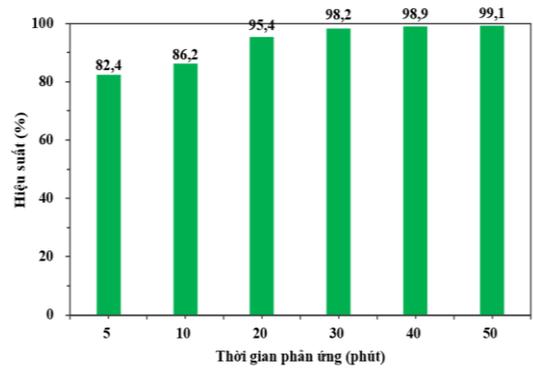


Hình 9. Ảnh hưởng của nồng độ MG ban đầu đến hiệu suất phản ứng

Dựa vào Hình 9, có thể thấy rằng trong phản ứng xử lý MG với sự hiện diện của H₂O₂, Cu/ZIF-67 đã thể hiện được khả năng xúc tác của mình. Nhìn chung, hiệu suất xử lý MG giảm dần khi tăng dần nồng độ MG. Cụ thể, với nồng độ MG ban đầu thấp nhất là 10 mg/L và cao nhất là 70 mg/L, hiệu suất xử lý đạt được lần lượt là 97,5% và 86,5%. Về mặt lý thuyết, khi tăng nồng độ MG thì khả năng tiếp xúc giữa các tâm hoạt động và gốc tự do [•]OH càng tăng, dẫn đến hiệu suất xử lý sẽ cao. Tuy nhiên, trong thực tế sự tiếp xúc này cũng cần có thời gian, còn ở trong thí nghiệm này, thời gian xử lý được cố định ở 30 phút là không đủ để xử lý hết MG ở nồng độ cao như 60 mg/L và 70 mg/L, vì vậy hiệu suất xử lý ở hai mức nồng độ này giảm so với các mức trước đó. Bên cạnh đó, trong khoảng thời gian khảo sát là 30 phút, MG với nồng độ ban đầu là 50 mg/L được xử lý gần như triệt để với hiệu suất xử lý đạt 98% và không có khác biệt đáng kể so với các mức nồng độ thấp hơn. Vì vậy, qua thí nghiệm khảo sát này thì nồng độ MG ban đầu được chọn cho khảo sát tiếp theo là 50 mg/L.

3.2.4. Ảnh hưởng của thời gian phản ứng

Yếu tố cuối cùng được khảo sát trong các thí nghiệm xác định khả năng xúc tác của vật liệu Cu/ZIF-67 trong xử lý MG là thời gian phản ứng. Cụ thể, các yếu tố cố định trong thí nghiệm này là pH ~ 7 (là giá trị pH của MG khi hòa tan trong nước cất), lượng xúc tác Cu/ZIF-67 sử dụng là 50 mg/L, nồng độ H₂O₂ là 0,06 M, nồng độ MG ban đầu là 50 mg/L và quá trình xử lý được thực hiện ở nhiệt độ phòng. Các mức thời gian được khảo sát lần lượt là 5, 10, 20, 30, 40 và 50 phút. Kết quả khảo sát được thể hiện ở Hình 10.



Hình 10. Ảnh hưởng của thời gian phản ứng đến hiệu suất phản ứng

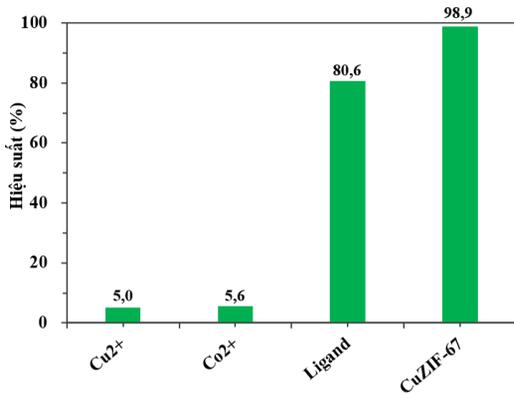
Từ Hình 10 có thể thấy được thời gian phản ứng càng dài thì hiệu suất phản ứng càng cao. Đặc biệt, hiệu suất phản ứng tăng nhanh ở 20 phút đầu từ 82% lên đến 95%. Tiếp đó, hiệu suất phản ứng đã tăng đến 98,2% ở 30 phút và gần như đạt cân bằng ở các mốc thời gian tiếp theo. Điều này có thể giải thích vì khi thời gian phản ứng tăng, xúc tác Cu/ZIF-67 sẽ có nhiều thời gian tác kích H₂O₂ sản sinh gốc tự do [•]OH, và các gốc tự do này được tiếp xúc với MG trong khoảng thời gian dài. Từ đó, việc xử lý MG được triệt để hơn, đồng thời làm tăng hiệu suất quá trình xử lý. Thông qua khảo sát này, thời gian phản ứng tối ưu để xử lý MG được chọn là 30 phút vì ở mức thời gian này hiệu suất đạt được khá cao (>98%) và gần như cân bằng.

Tóm lại, điều kiện tối ưu để xử lý MG với xúc tác Cu/ZIF-67 cụ thể là nồng độ H₂O₂ sử dụng là 0,06 M, lượng xúc tác Cu/ZIF-67 là 50 mg/L, nồng độ MG ban đầu là 50 mg/L, phản ứng xử lý được tiến hành trong 30 phút ở nhiệt độ phòng.

3.2.5. So sánh với các chất xúc tác khác

Sau khi xác định được điều kiện tối ưu để vật liệu Cu/ZIF-67 có thể xúc tác xử lý MG, nhóm nghiên cứu sẽ tiến hành so sánh khả năng xúc tác của vật liệu Cu/ZIF-67 với nhóm các chất xúc tác đồng thể và dị thể khác.

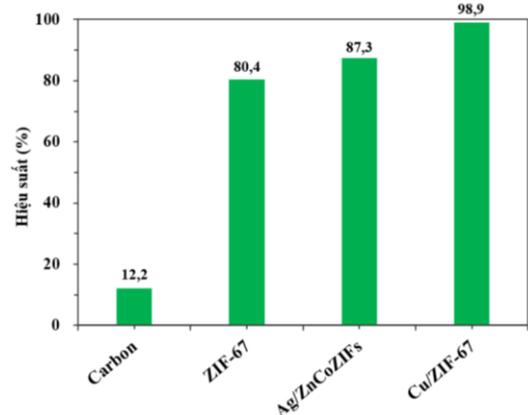
Đối với các chất xúc tác đồng thể, nghiên cứu lựa chọn sử dụng các hợp chất là nguyên liệu tổng hợp nên vật liệu Cu/ZIF-67 bao gồm 2-MIm, Co(NO₃)₂.6H₂O và Cu(NO₃)₂.6H₂O. Cụ thể, thí nghiệm khảo sát được thực hiện bằng cách thay thế xúc tác Cu/ZIF-67 trong hệ phản ứng thành các chất xúc tác đồng thể nêu trên và tiến hành xử lý MG theo điều kiện tối ưu đã chọn. Kết quả cụ thể được thể hiện ở Hình 11.



Hình 11. Hiệu suất xử lý MG của Cu/ZIF-67 cùng với các xúc tác đồng thể khác

Dựa vào kết quả trong hình trên, ta có thể thấy được cả ba loại xúc tác đồng thể được dùng trong khảo sát đều có khả năng xử lý MG, tuy nhiên hiệu suất đạt được đều thấp hơn khi so sánh với xúc tác Cu/ZIF-67. Cụ thể, hiệu suất xử lý MG của muối đồng và muối cobalt đạt được đều rất thấp, lần lượt là 5% và 5,6%, và mặc dù hiệu suất xử lý của ligand đạt được đến 80,6% thì vẫn thấp hơn hiệu suất khi dùng xúc tác Cu/ZIF-67. Trên thực tế, do hai muối đồng nitrate và cobalt nitrate cùng ligand 2-MIm là tiền chất để tạo nên vật liệu khung cơ kim Cu/ZIF-67, với ion Co và Cu là các nút mạng được nối với nhau thông qua cầu nối hữu cơ 2-MIm nên ba loại xúc tác này vẫn có thể phần nào xử lý được MG. Cụ thể, khi phản ứng xảy ra với sự có mặt của H₂O₂ và chịu ảnh hưởng của tốc độ khuấy, các ion có trong muối có thể tự phân ly và tấn công những phân tử hữu cơ, ở đây là các phân tử MG. Tuy nhiên, hiệu suất phản ứng không chỉ phụ thuộc vào tương tác giữa các ion kim loại với phân tử hữu cơ hay tốc độ khuấy mà còn chịu ảnh hưởng từ cường độ ánh sáng. Ngoài ra, vì có sự hiện diện của H₂O₂ là một chất hóa học kém bền, nó có thể tự phân hủy thành các gốc tự do hydroxyl dưới tác động của lực khuấy từ và ánh sáng, các gốc tự do $\cdot\text{OH}$ sẽ tấn công các phân tử MG và xử lý chúng. Nhìn chung, ba loại xúc tác đồng thể là muối cobalt nitrate, muối đồng nitrate và ligand 2-MIm có thể xử lý MG với sự hiện diện của H₂O₂ nhưng hiệu suất đạt được không quá cao, đặc biệt là khi so sánh với xúc tác dị thể Cu/ZIF-67.

Đối với khảo sát so sánh khả năng xúc tác của Cu/ZIF-67 với các chất xúc tác dị thể, nghiên cứu đã chọn ba loại xúc tác dị thể lần lượt là than hoạt tính, vật liệu ZIF-67 và vật liệu Ag/ZnCo-ZIFs. Kết quả so sánh được thể hiện trên Hình 12.



Hình 12. Hiệu suất xử lý MG của Cu/ZIF-67 cùng với các xúc tác dị thể khác

Kết quả trên cho thấy vật liệu Cu/ZIF-67 vẫn cho hiệu suất xử lý đạt được là cao nhất (98,9%). Hai loại xúc tác ZIF-67 và Ag/ZnCo-ZIFs cũng đạt được hiệu suất khá cao, lần lượt là 80,4% và 87,3, vẫn khá thấp so với vật liệu Cu/ZIF-67. Tuy nhiên, đối với vật liệu xúc tác là than hoạt tính thì hiệu suất xử lý khá thấp, chỉ có 12,2%. Mặc dù carbon hoạt tính được biết đến là một vật liệu có cấu trúc rỗng xốp với diện tích bề mặt riêng lớn nên có khả năng hấp phụ tốt và xử lý các chất nhuộm hữu cơ. Tuy nhiên, vì carbon là chất có độ âm điện lớn, không có khả năng nhường điện tử cho H₂O₂, vì thế hạn chế việc tạo thành gốc tự do hydroxyl. Vì lẽ đó, khi sử dụng vật liệu xúc tác là carbon, lượng gốc tự do hydroxyl tạo ra là rất ít, nên hiệu suất xử lý MG đạt được thấp hơn rất nhiều so với các loại xúc tác đồng thể khác. Đối với hai loại vật liệu xúc tác còn lại là ZIF-67 và Ag/ZnCo-ZIFs, hiệu suất của vật liệu xúc tác Ag/ZnCo-ZIFs cao hơn so với ZIF-67 do hoạt tính xúc tác chủ yếu phụ thuộc vào độ hoạt động của ion kim loại, mà trong cấu trúc của vật liệu khung lưỡng kim Ag/ZnCo-ZIFs có chứa hai tâm kim loại Zn và Co, dẫn tới hoạt tính xúc tác có phần nổi bật hơn so với vật liệu ZIF-67 chỉ có một tâm kim loại.

4. KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ

Vật liệu Cu/ZIF-67 đã được tổng hợp thành công với sự hỗ trợ của sóng siêu âm bằng dung môi ethanol ở nhiệt độ phòng. Có thể thấy rằng, nghiên cứu này đã tổng hợp được vật liệu Cu/ZIF-67 với các ưu điểm như thời gian ngắn hơn, tiết kiệm được năng lượng cũng như sử dụng dung môi thân thiện với môi trường nhưng vẫn thể hiện được những đặc tính nổi trội của vật liệu. Vật liệu Cu/ZIF-67 có cấu trúc đa diện với kích thước tinh thể đồng đều, diện tích bề mặt riêng lớn ($S_{\text{BET}} = 1321,1 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) và độ bền nhiệt cao. Bên cạnh đó, Cu/ZIF-67 cũng thể hiện

hoạt tính xúc tác xuất sắc của mình trong xúc tác xử lý MG bên trong nước với sự hiện diện của H₂O₂. Vật liệu đã loại bỏ được hơn 98% MG 50 mg/L chỉ với 0,06 M H₂O₂ và 50 mg/L khối lượng vật liệu trong 30 phút ở nhiệt độ phòng. Cu/ZIF-67 cũng thể hiện được sự vượt trội của mình khi so sánh với các vật liệu xúc tác đồng thể và dị thể khác. Có thể kết luận rằng vật liệu Cu/ZIF-67 là một vật liệu có tiềm

năng vô cùng lớn trong xử lý các chất nhuộm công nghiệp cũng như áp dụng trong nhiều lĩnh vực khác để bảo vệ môi trường và sức khỏe con người. Các nghiên cứu tiếp theo trong tương lai có thể khảo sát hoạt tính xúc tác của vật liệu trong xử lý các loại chất nhuộm khác, khảo sát khả năng tái sử dụng hoặc những tiềm năng ứng dụng khác của vật liệu.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- Budi, C. S., Deka, J. R., Hsu, W. C., Saikia, D., Chen, K. T., Kao, H. M., & Yang, Y. C. (2021). Bimetallic Co/Zn zeolitic imidazolate framework ZIF-67 supported Cu nanoparticles: an excellent catalyst for reduction of synthetic dyes and nitroarenes. *Journal of hazardous materials*, 407, 124392. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124392>
- Culp, S. J., & Beland, F. A. (1996). Malachite green: a toxicological review. *Journal of the American College of Toxicology*, 15(3), 219-238. <https://doi.org/10.3109/10915819609008715>
- Dang, G. H., et al. (2020). Removal of Congo red and malachite green from aqueous solution using heterogeneous Ag/ZnCo-ZIF catalyst in the presence of hydrogen peroxide. *Green Processing Synthesis*, 9(1), 567-577. <https://doi.org/10.1515/gps-2020-0060>
- Gholinejad, M., Naghshbandi, Z., & Sansano, J. M. (2020). Co/Cu bimetallic ZIF as New heterogeneous catalyst for reduction of nitroarenes and dyes. *Applied Organometallic Chemistry*, 34(4), e5522. <https://doi.org/10.1002/aoc.5522>
- Golob, V., Vinder, A., & Simonič, M. (2005). Efficiency of the coagulation/flocculation method for the treatment of dyebath effluents. *Dye and Pigments*, 67(2), 93-97. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2004.11.003>
- Lin, K.-Y. A., & Lee, W.-D. (2016). Self-assembled magnetic graphene supported ZIF-67 as a recoverable and efficient adsorbent for benzotriazole. *Chemical Engineering Journal*, 284, 1017-1027. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.09.075>
- Lin, K.-Y. A., & Chang, H.-A. (2015). Ultra-high adsorption capacity of zeolitic imidazole framework-67 (ZIF-67) for removal of malachite green from water. *Chemosphere*, 139, 624-631. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.01.041>
- Ma, J., Wang, H., Yang, X., Chai, Y., & Yuan, R. (2015). Porous carbon-coated CuCo₂O₄ concave polyhedrons derived from metal-organic frameworks as anodes for lithium-ion batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, 3(22), 12038-12043. <https://doi.org/10.1039/C5TA00890E>
- Ma, Y., Ni, M., & Li, S. (2018). Optimization of malachite green removal from water by TiO₂ nanoparticles under UV irradiation. *Nanomaterials*, 8(6), 428. <https://doi.org/10.3390/nano8060428>
- Saikia, L., Bhuyan, D., Saikia, M., Malakar, B., Dutta, D. K., & Sengupta, P. (2015). Photocatalytic performance of ZnO nanomaterials for self sensitized degradation of malachite green dye under solar light. *Applied Catalysis A: General*, 490, 42-49. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2014.10.053>
- Singh, L., Rekha, P., & Chand, S. (2016). Cu-impregnated zeolite Y as highly active and stable heterogeneous Fenton-like catalyst for degradation of Congo red dye. *Separation and Purification Technology*, 170, 321-336. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2016.06.059>
- Wu, Y., Zeng, S., Wang, F., Megharaj, M., Naidu, R., & Chen, Z. (2015). Heterogeneous Fenton-like oxidation of malachite green by iron-based nanoparticles synthesized by tea extract as a catalyst. *Separation and Purification Technology*, 154, 161-167. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2015.09.022>
- Xu, Y., Li, Z., Su, K., Fan, T., & Cao, L. (2018). Mussel-inspired modification of PPS membrane to separate and remove the dyes from the wastewater. *Chemical Engineering Journal*, 341, 371-382. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.02.048>
- Yang, H., He, X.-W., Wang, F., Kang, Y., & Zhang, J. (2012). Doping copper into ZIF-67 for enhancing gas uptake capacity and visible-light-driven photocatalytic degradation of organic dye. *Journal of Materials Chemistry*, 22(41), 21849-21851. <https://doi.org/10.1039/C2JM35602C>
- Zhang, G., et al. (2020). Metal-free generation of hydroxyl radicals by benzoate-mediated decomposition of peroxides. *Chemical Communications*, 56(54), 7443-7446. <https://doi.org/10.1039/D0CC02633F>