

DOI:10.22144/ctu.jvn.2023.033

NGHIÊN CỨU HOẠT TÍNH XÚC TÁC PHÂN HỦY CONGO RED CỦA VẬT LIỆU Cu/ZIF-67 VỚI SỰ HIỆN DIỆN CỦA HYDROGEN PEROXIDE

Đặng Huỳnh Giao^{1*}, Lê Thị Anh Thu², Trần Bá Huy², Phạm Trần Bảo Nghi³ và Hồ Ngọc Tri Tân¹

¹Trường Bách khoa, Trường Đại học Cần Thơ

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

³Sinh viên Trường 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: 07/10/2022

Ngày nhận bài sửa: 22/10/2022

Ngày duyệt đăng: 28/10/2022

Title:

Investigation into the catalytic activity of Cu/ZIF-67 for Congo Red degradation in the presence of hydrogen peroxide

Từ khóa:

Congo red, Cu/ZIF-67, hydrogen peroxide, phân hủy, xúc tác

Keywords:

Catalyst, congo red, Cu/ZIF-67, degradation, hydrogen peroxide

ABSTRACT

Copper/zeolitic imidazolate framework-67 (Cu/ZIF-67) was successfully synthesized in ethanol as “green solvent” and supported by ultrasonication method which helped shorter reaction time as compared to solvothermal method while ensuring a high crystal structure. This material was used as a catalyst for the removal reaction of congo red in the presence of hydrogen peroxide. In this work, effects of H₂O₂ concentration, catalyst dosage, initial concentration of the congo red, and reaction time were conducted. The results showed that congo red decomposition catalytic activity of Cu/ZIF-67 was very high with removal efficiency reaching over 98% at congo red concentration 40 ppm in the presence of 0,25 mol/L of H₂O₂, 100 mg/L of Cu/ZIF-67 concentration after 50 minutes at mild conditions of room temperature and atmospheric pressure. Due to the efficient congo red decomposition, Cu/ZIF-67 can be a potential heterogeneous catalyst to remove hazardous dyes from aqueous solution.

TÓM TẮT

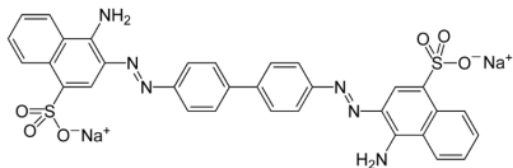
Vật liệu Cu/ZIF-67 được tổng hợp thành công trong “dung môi xanh” ethanol với sự hỗ trợ của sóng siêu âm giúp thời gian phản ứng được rút ngắn hơn so với phương pháp nhiệt dung môi thông thường mà vẫn đảm bảo được cấu trúc tinh thể cao. Vật liệu này được sử dụng làm xúc tác để phân hủy congo red với sự hiện diện của hydrogen peroxide. Trong nghiên cứu này, ảnh hưởng của nồng độ H₂O₂, khối lượng xúc tác, nồng độ congo red và thời gian phản ứng được khảo sát. Kết quả cho thấy hoạt tính xúc tác phân hủy congo red của Cu/ZIF-67 đạt khá cao, loại bỏ hơn 98% congo red ở nồng độ 40 ppm chỉ sau 50 phút khi có sự hiện diện của 0,25 mol/L H₂O₂, 100 mg/L vật liệu Cu/ZIF-67 tại điều kiện êm dịu là nhiệt độ phòng và áp suất khí quyển. Nhờ vào hiệu quả phân hủy congo red, vật liệu Cu/ZIF-67 hứa hẹn là một xúc tác dị thể tiềm năng trong việc loại bỏ thuốc nhuộm độc hại từ dung dịch nước.

1. GIỚI THIỆU

Thuốc nhuộm được biết đến là một trong những chất được sử dụng phổ biến ở nhiều ngành công

nh nghiệp như dệt may, in ấn, thuốc da, ... với vai trò là một chất tạo màu (Liu et al., 2011). Tuy nhiên, thuốc nhuộm lại gây ra nhiều mối đe dọa đến đời sống con

người và thủy sinh, chỉ với một nồng độ thấp thuốc nhuộm cũng có thể gây dị ứng, viêm da, đột biến hay thậm chí là ung thư (You et al., 2018). Đáng báo động hơn khi có khoảng 70 triệu tấn thuốc nhuộm được sản xuất hằng năm và thuốc nhuộm này thường là các hợp chất hữu cơ có cấu trúc bền vững, khó phân hủy trong môi trường tự nhiên (Chandanshive et al., 2020). Chính vì vậy, việc xử lý nước thải có chứa thuốc nhuộm đã trở thành một trong những thách thức lớn đối với các nhà khoa học (Zhang et al., 2011). Trong đó, congo red (CR) được biết đến là một phẩm nhuộm được sử dụng rộng rãi trong nhiều ngành công nghiệp như mỹ phẩm, dược phẩm, giấy, hóa chất và dệt may (Binupriya et al., 2008). CR có độ bền cao vì công thức cấu tạo chứa nhiều liên kết $-N=N-$, vòng benzen, vòng naphthalene vững chắc (Hình 1). Sự hiện diện của các vòng amin thơm trong cấu trúc chính là nguyên nhân gây ra bệnh ung thư (Afkhani & Moosavi, 2010).



Hình 1. Công thức cấu tạo CR (Ali et al., 2016)

Vì vậy, có nhiều phương pháp đã được áp dụng để loại bỏ CR như hóa học (Elahmadi et al., 2009), sinh học (Rajaguru et al., 2000), quang xúc tác (Jin et al., 2015) và khử xúc tác (Jana & De, 2012). Tuy nhiên, đa số các phương pháp vẫn còn nhược điểm như chi phí cao, không hiệu quả hoặc tạo ra nhiều sản phẩm phụ độc hại (Asad et al., 2007). Điển hình như phương pháp hóa học và sinh học đơn giản không thể loại bỏ hoàn toàn các vòng benzen và naphthalene trong cấu trúc của CR (Zhang et al., 2007). Phương pháp xúc tác quang thì đòi hỏi thời gian chiếu xạ dài nhưng không thể phân hủy được hoàn toàn CR (Lachheb et al., 2002). Hơn nữa, các phương pháp này thường yêu cầu điều kiện phản ứng khắc nghiệt (Naseem et al., 2018). So với các phương pháp trên, khử xúc tác mang lại nhiều ưu điểm hơn trong việc phân hủy CR nhờ cơ chế cắt đứt các liên kết azo bền vững trong cấu trúc vào tạo ra các sản phẩm lành tính, ít độc hại.

Khung hữu cơ-kim loại MOFs – Metal organic frameworks, là một loại vật liệu tinh thể xốp với cấu trúc được tạo nên từ sự kết hợp giữa ion kim loại và cầu nối hữu cơ. MOFs sở hữu các đặc tính nổi bật như có diện tích bề mặt riêng lớn, độ bền nhiệt và độ bền hóa cao (Howarth et al., 2016). Zeolitic imidazolate frameworks (ZIFs) là một phân lớp của

MOFs, tạo thành từ ion kim loại là các cation hóa trị hai được phối trí tứ diện (ví dụ như Co^{2+} hay Zn^{2+}) và cầu nối hữu cơ giới hạn bởi ligand chỉ là imidazolate (Im) hoặc dẫn xuất của imidazolate (Zhou et al., 2017). Tiêu biểu trong nhóm vật liệu ZIFs là ZIF-67 với thành phần cấu tạo là ion Co^{2+} và 2-methylimidazole (2-MIm) tạo nên một loại vật liệu có diện tích bề mặt riêng lớn cùng các đặc tính nổi trội thừa hưởng từ MOFs (Zhong et al., 2018). Chính vì thế, ZIF-67 được ứng dụng trong nhiều lĩnh vực như xúc tác, hấp phụ và đặc biệt là hướng đến xử lý chất thải (Chen et al., 2021). Tổng hợp vật liệu lưỡng kim bằng cách pha tạp thêm ion kim loại khác vào khung cấu trúc đã và đang được nghiên cứu rất rộng rãi, bởi điều này giúp làm gia tăng đáng kể hoạt tính xúc tác cũng như cải thiện các đặc tính cấu trúc so với vật liệu không được pha tạp (Budi et al., 2017; Zanon et al., 2017). Trong nghiên cứu này, ion Cu^{2+} được chọn để kết hợp với Co^{2+} và ligand 2-methylimidazole nhằm tạo nên vật liệu Cu/ZIF-67. Ion Cu^{2+} được chọn vì có bán kính ion gần bằng với Co^{2+} trong cách sắp xếp tứ diện (0.73 Å và 0.72 Å) (Kayestha & Hajela, 1995; Kabbur et al., 2021). Cụ thể, năm 2012, nhóm nghiên cứu của Yang đã thành công pha tạp đồng vào khung cấu trúc của ZIF-67 (Yang et al., 2012). Cu/ZIF-67 sau khi tổng hợp vẫn giữ được các đặc trưng cấu trúc và chức năng vượt trội của ZIF-67, hơn nữa vật liệu còn cho thấy khả năng hấp phụ H_2 và CO_2 cao hơn so với khung cấu trúc tiền chất, đặc biệt là khả năng xúc tác quang để phân hủy methyl da cam hiệu quả. Năm 2019, Giao và nhóm nghiên cứu đã tổng hợp thành công Ag/ZIF-67 thông qua việc chứng minh các đặc trưng cấu trúc và cho thấy hoạt tính xúc tác cao của vật liệu với khả năng loại bỏ hơn 99% methyl da cam khi có sự hiện diện của hydrogen peroxide (Dang et al., 2019). Bên cạnh đó, Ag/ZIF-67 còn đóng vai trò như một xúc tác dị thể, có khả năng thu hồi và tái sử dụng 3 lần mà vẫn đảm bảo được hiệu suất hơn 90%. Không dừng lại ở đó, năm 2020, nhóm nghiên cứu này tiếp tục phát triển mảng vật liệu ZIFs với sự pha tạp kim loại, đúng như kỳ vọng, vật liệu Ag/ZnCo-ZIFs được tổng hợp thành công, cho hiệu quả loại bỏ congo red và malachite green trong nước giả thải với hiệu suất lần lượt là 94% và 98% (Dang et al., 2020). Như một xúc tác dị thể, Ag/ZnCo-ZIFs có khả năng thu hồi và tái sử dụng hơn bốn lần mà vẫn đạt hiệu suất cao.

Nhận thấy được tiềm năng của vật liệu được tổng hợp từ việc pha tạp kim loại vào khung cấu trúc của ZIFs cùng với ưu-nhược điểm của phương pháp khử xúc tác thông qua các nghiên cứu trước đây, cũng như tính cấp thiết trong vấn đề xử lý nước thải chứa

thuốc nhuộm, nghiên cứu này được tiến hành nhằm tổng hợp vật liệu Cu/ZIF-67 trong dung môi ethanol kết hợp với sự hỗ trợ của sóng siêu âm và ứng dụng xử lý thuốc nhuộm CR.

2. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Thiết bị và hóa chất

2-methylimidazole (2-MIm, 99%) được mua từ hãng Acros, Mỹ. Cobalt (II) nitrate hexahydrate ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 99%); copper (II) nitrate trihydrate ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 99%); ethanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, 99,5%); congo red được mua từ hãng Xilong, Trung Quốc.

Nhiều xạ tia X dạng bột (PXRD) được đo bằng thiết bị D8 Advance – Bruker, sử dụng bức xạ $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ tại 40 KV, 40 mA, $0,03^\circ$, 2 θ) nhằm xác định cấu trúc tinh thể của vật liệu. Ảnh SEM được chụp bằng thiết bị Hitach S-4800, dùng để xác định bề mặt vật liệu. Phổ hồng ngoại FT-IR được đo bằng thiết bị Bruker-Tensor 27-Đức, dùng để xác định các nhóm chức có trong mẫu. Phổ tán xạ năng lượng tia X (EDX), dùng để xác định thành phần nguyên tố có trong vật liệu. Diện tích bề mặt riêng của mẫu được tính toán bằng Brunauer-Emmett-Teller (BET). Xác định nồng độ còn lại của Congo Red (CR) bằng thiết bị đo quang phổ UV-vis.

2.2. Tổng hợp Cu/ZIF-67

Cu/ZIF-67 được tổng hợp bằng cách hòa tan riêng biệt 0,582g $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,02 mol) và 0,483g $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (0,02 mol) vào 10 mL dung môi ethanol (EtOH). Một dung dịch khác được chuẩn bị bằng cách hòa tan 1,3136g 2-MIm (0,16 mol) vào 20 mL EtOH, trong đó tỷ lệ mol các chất dựa trên nghiên cứu của Ma và cộng sự (Ma et al., 2015). Tiếp theo, cho từ từ dung dịch muối đồng vào muối cobalt rồi khuấy trong 15 phút để thu được hỗn hợp muối kim loại đồng nhất. Sau đó, thông qua buret, nhỏ hỗn hợp muối kim loại vào dung dịch 2-MIm. Kết quả là một dung dịch huyền phù màu tím được tạo thành, tiếp tục đánh siêu âm bằng bể siêu âm với tần số 40 kHz khoảng 30 phút rồi duy trì hỗn hợp ở nhiệt độ phòng trong 24 giờ. Kết tủa được tiến hành ly tâm và rửa nhiều lần với dung môi EtOH. Cuối cùng, mẫu được sấy ở nhiệt độ 60°C , thu được tinh thể Cu/ZIF-67.

2.3. Khảo sát hoạt tính phân hủy CR của Cu/ZIF-67 với sự hiện diện của H_2O_2

Vật liệu Cu/ZIF-67 được tổng hợp trong dung môi EtOH với tỉ lệ của Co^{2+} , Cu^{2+} và 2-MIm là 1:1:8 (Ma et al., 2015). Hiệu suất tổng hợp Cu/ZIF-67 được tính toán theo công thức:

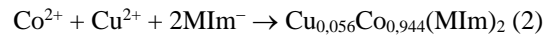
$$H_{\text{tổng hợp}} = \frac{m_{\text{thực tế}}}{m_{\text{lý thuyết}}} \times 100\% \quad (1)$$

Trong đó:

$H_{\text{tổng hợp}}$: hiệu suất tổng hợp của Cu/ZIF-67 (%).

$m_{\text{thực tế}}$: khối lượng thực tế của Cu/ZIF-67 tổng hợp được (g).

$m_{\text{lý thuyết}}$: khối lượng Cu/ZIF-67 theo lý thuyết (g), tính bởi công thức:



Thí nghiệm khảo sát hoạt tính được tiến hành bằng cách phân tán một khối lượng vật liệu Cu/ZIF-67 trong 10 mL dung dịch CR có nồng độ xác định, H_2O_2 được thêm vào hỗn hợp và khuấy từ cho đến khi kết thúc khảo sát. Phần riêng vật liệu và dung dịch CR sau phản ứng bằng phương pháp lọc. Hàm lượng CR còn lại được xác định bằng thiết bị đo quang phổ UV-vis với bước sóng cực đại của CR là 498 nm. Kết quả được so sánh với đường chuẩn để tính toán hiệu quả loại bỏ CR. Hiệu suất loại bỏ CR được tính toán theo công thức:

$$H = \left(1 - \frac{C_e}{C_0}\right) \times 100\% \quad (3)$$

Trong đó:

H: hiệu suất loại bỏ CR (%)

C_0 : nồng độ CR ban đầu (mg/L)

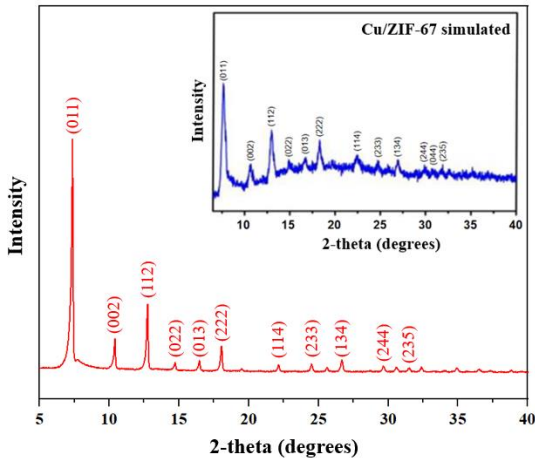
C_e : nồng độ CR còn lại (mg/L)

Các yếu tố được khảo sát gồm khối lượng vật liệu Cu/ZIF-67, nồng độ H_2O_2 , nồng độ ban đầu của CR và thời gian phản ứng.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

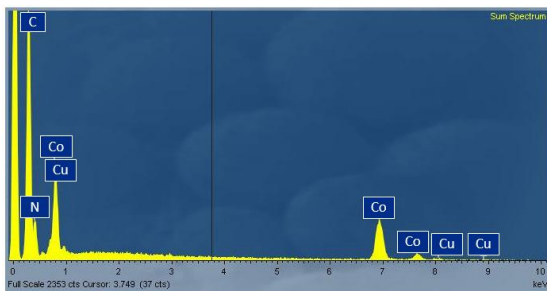
3.1. Phân tích cấu trúc Cu/ZIF-67

Vật liệu Cu/ZIF-67 đã được tổng hợp thành công trong dung môi EtOH bằng phương pháp đánh siêu âm với hiệu suất đạt 32,9% (tính theo muối Co^{2+}). Kết quả nhiễu xạ tia X dạng bột (PXRD) của Cu/ZIF-67 được thể hiện ở Hình 2 cho thấy các peak đặc trưng xuất hiện tại các vị trí góc 2θ là $7,4^\circ$, $10,4^\circ$, $12,8^\circ$, $14,8^\circ$, $16,5^\circ$, $18,1^\circ$, $24,5^\circ$, $25,6^\circ$, $26,7^\circ$, $29,7^\circ$, $30,8^\circ$ và $31,5^\circ$ tương ứng với các mặt (011), (002), (112), (022), (013), (222), (114), (233), (134), (044), (244) và (235), phù hợp với các nghiên cứu trước đó (Ma et al., 2015). Điều này đã góp phần khẳng định mặc dù Cu/ZIF-67 được tổng hợp trong dung môi “xanh” EtOH với sóng siêu âm, tại nhiệt độ phòng và thời gian ngắn vẫn hoàn toàn có thể hình thành tinh thể với cấu trúc khá tốt và độ kết tinh cao.



Hình 2. Nhiễu xạ PXRD của Cu/ZIF-67

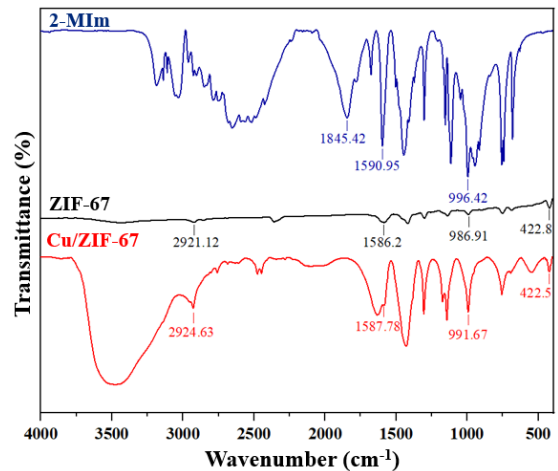
Kết quả EDX cho thấy sự hiện diện đầy đủ của các nguyên tố có trong tác chất ban đầu như C, N, Co và đặc biệt là Cu (Hình 3). Trong đó, Co và Cu đóng vai trò như các nút kim loại gắn các cầu nối hữu cơ với nhau tại vị trí N và tạo nên mạng lưới vật liệu. Sự xuất hiện của Cu đã minh chứng cho việc pha tạp thành công của kim loại vào khung cấu trúc ZIF-67, điều này cũng đồng nghĩa rằng vật liệu Cu/ZIF-67 thông qua sự hỗ trợ của sóng siêu âm đã được tổng hợp thành công.



Hình 3. EDX của Cu/ZIF-67

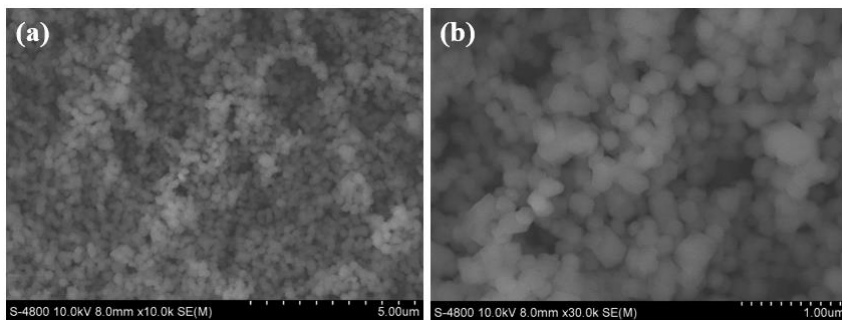
Phương pháp phổ hồng ngoại FT-IR được áp dụng đối với vật liệu Cu/ZIF-67 để xác định các nhóm chức đặc trưng có trong vật liệu, đồng thời phổ FT-IR của ZIF-67 và ligand 2-MIm cũng được đối chiếu trên cùng giản đồ để thuận tiện cho việc so sánh (Hình 4). Một cách tổng quát, phổ FT-IR của 2-MIm, ZIF-67 và Cu/ZIF-67 có nhiều điểm khác biệt, tuy nhiên peak của các nhóm chức đặc trưng vẫn được thể hiện rõ ràng. Cụ thể, trong vùng 600-1700 cm^{-1} , giản đồ của cả 3 mẫu có nét tương đồng về vị trí xuất hiện các peak mặc dù cường độ peak có phần khác nhau, điều này được cho là do sự dao động của vòng Imidazole. Tại vị trí 1590,95 cm^{-1}

trên 2-MIm là dao động của liên kết C=N, xuất hiện tương ứng tại 1586,2 cm^{-1} và 1587,78 cm^{-1} trên ZIF-67 và Cu/ZIF-67, sự dịch chuyển của liên kết C=N chứng tỏ rằng đã có sự hình thành liên kết Co-N và Cu-N trong cấu trúc của vật liệu. Bên cạnh đó, liên kết N-H biểu thị peak tại vị trí 1845,42 cm^{-1} trên phổ FT-IR của 2-MIm đã vắng mặt trong phổ của ZIF-67 và Cu/ZIF-67, điều này chứng tỏ rằng sự tham gia của các ion kim loại đã cắt đứt liên kết N-H trong ligand để tham gia vào khung cấu trúc (Zhang et al., 2020). Đáng chú ý là sự xuất hiện peak tại vị trí 422,8 cm^{-1} và 422,5 cm^{-1} trên ZIF-67 và Cu/ZIF-67 trong khi phổ FT-IR của 2-MIm không xuất hiện peak tại vị trí tương ứng. Đây được cho là liên kết của của kim loại và N-liên kết quan trọng để cấu thành vật liệu (Gholinejad et al., 2020).



Hình 4. Phổ hồng ngoại của Cu/ZIF-67

Vật liệu Cu/ZIF-67 được kiểm tra về cấu trúc bề mặt với các độ phóng đại khác nhau. Kết quả từ Hình 5 cho thấy Cu/ZIF-67 có cấu trúc các hạt lập phương tương đối đồng đều. Điều này phù hợp với nghiên cứu trước đây của Gholinejad và cộng sự (Gholinejad et al., 2020). Bên cạnh đó, diện tích bề mặt riêng cũng được xác định, theo the Brunauer-Emmett-Teller đạt 1241,8 m^2/g và theo Langmuir là khoảng 1846,8 m^2/g . Kết quả này cũng tương đồng với nghiên cứu trước đây về vật liệu Cu/ZIF-67 (Yang et al., 2012). Hơn nữa, theo phương pháp Dubinin-Astakhov (DA), sự phân bố kích thước lỗ xốp của Cu/ZIF-67 cũng được xác định khoảng 9,8 Å. Kết quả phân tích SEM và BET đã một lần nữa khẳng định rằng vật liệu với diện tích bề mặt riêng lý tưởng đã được tổng hợp thành công bằng phương pháp sóng siêu âm đơn giản, chỉ trong một thời gian ngắn cùng dung môi thân thiện môi trường.



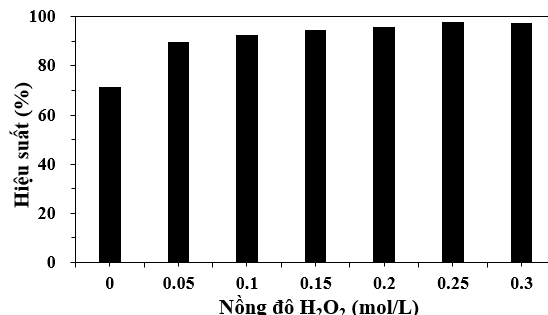
Hình 5. Ảnh SEM của Cu/ZIF-67 ở các độ phóng đại khác nhau (a) x10000, (b) x30000

3.2. Hoạt tính xúc tác của Cu/ZIF-67 phân hủy CR với sự hiện diện của H₂O₂

Vật liệu Cu/ZIF-67 tổng hợp trong dung môi EtOH với sự hỗ trợ của sóng siêu âm, sau khi chứng minh các đặc trưng cấu trúc thì được tiến hành khảo sát hoạt tính xúc tác xử lý CR với sự hiện diện của hydrogen peroxide (H₂O₂). Hệ phản ứng gồm dung dịch CR, xúc tác Cu/ZIF-67 và H₂O₂. Cơ chế quan trọng để loại bỏ CR là dựa vào gốc tự do hydroxyl (•OH), được tạo ra chủ yếu bằng cách cho Cu/ZIF-67 xúc tác H₂O₂, trong đó, gốc tự do hydroxyl được biết đến là một trong những tác nhân mạnh để xử lý các hợp chất phức tạp. Các yếu tố ảnh hưởng được khảo sát gồm khối lượng vật liệu Cu/ZIF-67, nồng độ H₂O₂, nồng độ ban đầu của CR và thời gian phản ứng.

Có thể nói sự hiện diện của H₂O₂ đóng vai trò vô cùng quan trọng đối với sự có mặt của gốc tự do •OH vì nó liên quan trực tiếp đến việc sản sinh gốc •OH. Để làm rõ hơn về ảnh hưởng của H₂O₂ với hiệu quả loại bỏ CR, một dãy các giá trị nồng độ H₂O₂ từ 0 đến 0,3 mol/L được khảo sát trong khi cố định các yếu tố còn lại gồm pH~7, nồng độ xúc tác là 100 mg/L, nồng độ CR là 40 ppm, phản ứng thực hiện ở nhiệt độ phòng trong thời gian 30 phút. Kết quả được thể hiện ở Hình 6. Trên thực tế, khi vắng mặt H₂O₂, hiệu quả loại bỏ CR vẫn đạt trên 70%. Điều này có thể giải thích là do khả năng hấp phụ lý tưởng của vật liệu ZIFs nói chung và vật liệu Cu/ZIF-67 nói riêng. Nhờ vào cấu trúc tinh thể xốp và diện tích bề mặt riêng lớn nên Cu/ZIF-67 hoàn toàn có khả năng hấp phụ. Tuy nhiên, mục đích chính của nghiên cứu này không dừng lại ở hiệu quả hấp phụ vì vậy H₂O₂ được thêm vào trước khi quá trình này diễn ra. Trên lý thuyết, nồng độ H₂O₂ càng lớn sẽ sản sinh ra càng nhiều gốc tự do •OH. Theo kết quả thực tế từ Hình 6, hiệu quả xử lý CR tăng khi nồng độ H₂O₂ tăng từ 0 đến 0,25 mol/L. Cụ thể, khi nồng độ H₂O₂ thay đổi từ 0,05 mol/L đến 0,25 mol/L thì hiệu quả loại bỏ đạt tương ứng từ

89,6% đến 97,6%. Tuy nhiên nếu tiếp tục tăng đến 0,3 mol/L thì hiệu suất có xu hướng giảm nhẹ. Việc sử dụng một lượng lớn H₂O₂ sẽ góp phần tạo ra một lượng lớn gốc tự do •OH tương ứng, khi đó chúng có thể tấn công lẫn nhau, thậm chí là tương tác với H₂O₂ trước khi tham gia phân hủy CR và làm giảm hiệu quả của cả quá trình. Theo trên, hiệu suất loại bỏ CR không được cải thiện thông qua việc bổ sung thêm nồng độ H₂O₂ mà đôi khi còn làm hiệu suất giảm. Vì vậy, nồng độ H₂O₂ tối ưu được chọn là 0,25 mol/L.

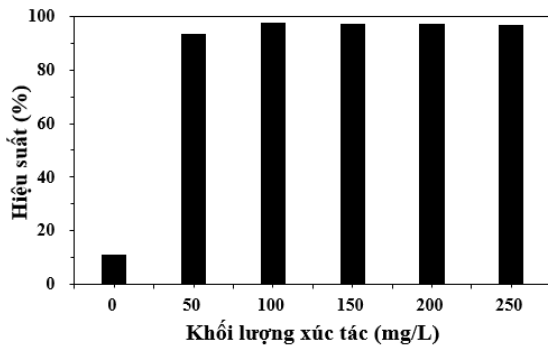


Hình 6. Ảnh hưởng của nồng độ H₂O₂ đến hiệu quả xử lý CR (pH~7, [Cu/ZIF-67] = 100 mg/L, [CR] = 40 ppm, thời gian = 30 phút)

Hàm lượng Cu/ZIF-67 là yếu tố vô cùng quan trọng trong hệ phản ứng vì nó đóng vai trò xúc tác để hoạt hóa H₂O₂ sản sinh gốc •OH–tác nhân trực tiếp loại bỏ CR. Để xác định vai trò của chất xúc tác, các thí nghiệm được thiết kế với nồng độ khối lượng Cu/ZIF-67 từ 0 đến 250 mg/L. Yếu tố cố định gồm nồng độ H₂O₂ là 0,25 mol/L, pH~7, nồng độ CR là 40 ppm, phản ứng thực hiện ở nhiệt độ phòng trong thời gian 30 phút. Kết quả được trình bày ở Hình 7.

Kết quả khảo sát cho thấy khi chỉ có H₂O₂ và CR thì hiệu quả loại bỏ CR đạt thấp (khoảng 11%). Hiệu quả loại bỏ CR trong sự vắng mặt của Cu/ZIF-67 nguyên nhân vì H₂O₂ là một chất hóa học không bền và có khả năng tự phân hủy, tự sản sinh gốc •OH và làm suy giảm một lượng nhỏ nồng độ CR. Tuy

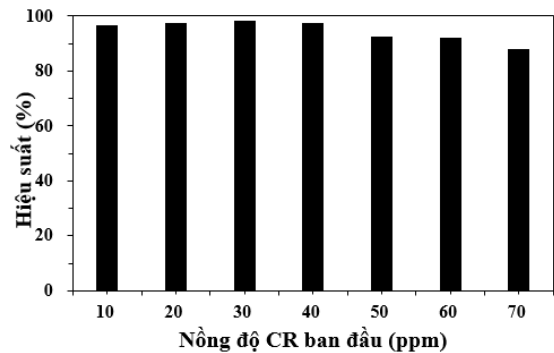
nhiên, khi thêm vào hệ phản ứng 0,5 mg vật liệu Cu/ZIF-67 (tương đương nồng độ 50 mg/L) thì hiệu suất đạt 93,8%, tăng hơn 80% so với khi không có xúc tác và tiếp tục tăng đến 97,6% tại mức 100 mg/L. Điều này đã chứng minh được vai trò quan trọng của xúc tác Cu/ZIF-67 trong việc phân hủy CR. Khối lượng Cu/ZIF-67 càng cao, đồng nghĩa các tâm kim loại Co^{2+} và Cu^{2+} càng nhiều, tốc độ phản ứng xảy ra càng nhanh nên hiệu suất loại bỏ đạt càng cao. Tuy nhiên, với đặc điểm không chọn lọc và hoạt động mạnh mẽ, các gốc $\cdot OH$ được sinh ra quá nhiều sẽ dễ dàng tấn công lẫn nhau và tấn công cả H_2O_2 , làm giảm lượng $\cdot OH$ và nồng độ H_2O_2 vốn có, dẫn đến suy giảm hiệu suất chung của cả quá trình. Đó cũng là lý do khi tiếp tục tăng thêm khối lượng xúc tác thì hiệu quả loại bỏ CR có xu hướng cân bằng rồi giảm nhẹ. Chính vì thế, việc sử dụng lượng dư xúc tác là không cần thiết và khối lượng xúc tác Cu/ZIF-67 tối ưu được chọn là 100 mg/L.



Hình 7. Ảnh hưởng của khối lượng xúc tác đến hiệu quả xử lý CR (pH~7, $[H_2O_2] = 0,25$ mol/L, $[CR] = 40$ ppm, thời gian = 30 phút)

Thực tế rằng, nồng độ của thuốc nhuộm trong nước thải là rất đa dạng và không thể điều chỉnh. Chính vì vậy, nồng độ CR ban đầu là yếu tố được khảo sát tiếp theo. Để xem xét khả năng xúc tác của vật liệu Cu/ZIF-67 đối với H_2O_2 trong việc phân hủy CR ở các môi trường khác nhau thì nồng độ CR ban đầu được thay đổi từ 10-70 ppm với các yếu tố cố định gồm nồng độ H_2O_2 là 0,25 mol/L, khối lượng Cu/ZIF-67 là 100 mg/L, pH~7, phản ứng thực hiện ở nhiệt độ phòng trong thời gian 30 phút. Kết quả khảo sát được trình bày ở Hình 8. Theo thực nghiệm, với nồng độ CR từ 10 đến 40 ppm thì hiệu quả loại bỏ CR đạt cao từ 97-98%, nhưng khi tiếp tục tăng nồng độ của CR từ 50 đến 70 ppm thì hiệu suất giảm dần và đạt lần lượt là 92,4%, 92% và 88,1%. Điều này có thể lý giải rằng, khi tăng nồng độ CR thì khả năng tiếp xúc giữa các gốc tự do hydroxyl và tâm hoạt động trên vật liệu càng tăng, gốc $\cdot OH$ dễ dàng cắt đứt các liên kết bền vững trong phân tử thuốc

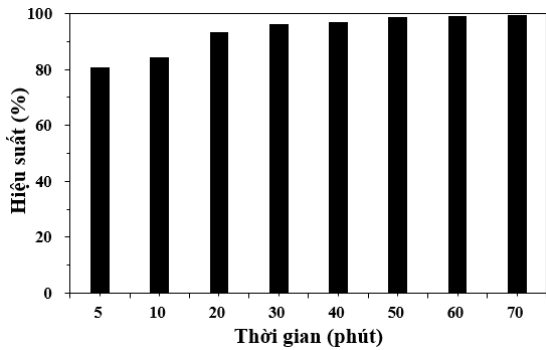
nhuộm và giúp hiệu suất loại bỏ tăng cao. Tuy nhiên, sử dụng CR ở nồng độ cao thì sẽ tạo môi trường cho một lượng lớn các phân tử thuốc nhuộm phân tán trong dung dịch, chúng có khả năng cao sẽ chiếm hết phần không gian và bao phủ lên bề mặt vật liệu, từ đó làm hạn chế khả năng Cu/ZIF-67 tương tác với H_2O_2 và thực hiện vai trò xúc tác phân hủy CR. Hơn nữa, cấu trúc phân tử của CR có chứa rất nhiều vòng thơm và liên kết bền vững, vì vậy mức thời gian 30 phút được chọn là quá ngắn để vật liệu có thể hoàn thành nhiệm vụ phân hủy CR một cách triệt để ở nồng độ cao. Theo đó, nồng độ ban đầu của CR thích hợp để tiến hành các khảo sát tiếp theo là 40 ppm.



Hình 8. Ảnh hưởng của nồng độ CR đến hiệu quả xử lý CR (pH~7, $[H_2O_2] = 0,25$ mol/L, $[Cu/ZIF-67] = 100$ mg/L, thời gian = 30 phút)

Yếu tố tiếp theo được chọn để khảo sát là ảnh hưởng của thời gian đến hiệu suất phân hủy CR. Phản ứng được thực hiện tại nhiệt độ phòng, duy trì pH của dung dịch ở khoảng 7, nồng độ H_2O_2 , khối lượng Cu/ZIF-67 và nồng độ CR ban đầu là giá trị tối ưu được từ các khảo sát trước. Kết quả được trình bày ở Hình 9.

Thực nghiệm cho thấy hiệu quả phân hủy CR tăng khi thời gian phản ứng tăng. Trong 5 phút đầu, hiệu suất đạt 80,7% và sau 50 phút hiệu suất đạt hơn 98%. Nguyên nhân vì thời gian càng lâu thì khả năng Cu/ZIF-67 hoạt hóa H_2O_2 để sản sinh gốc hydroxyl càng cao và tạo điều kiện để CR bị phân hủy càng nhiều. Bên cạnh đó, cấu trúc phân tử của CR khá phức tạp, chứa nhiều vòng thơm và liên kết đôi bền vững nên để có thể phân hủy một cách triệt để cũng như tăng hiệu suất của cả quá trình thì thời gian dài là một yếu tố cần thiết. Mặc dù ở mức 70 phút, hiệu quả loại bỏ CR rất lý tưởng (hơn 99%) nhưng hiệu suất này không chênh lệch quá nhiều so với mức 50 phút. Việc duy trì thêm 20 phút phản ứng để tăng thêm 0,7% hiệu suất là không có ý nghĩa về mặt kinh tế. Chính vì vậy, thời gian phản ứng 50 phút là mức tối ưu được chọn trong khảo sát này.

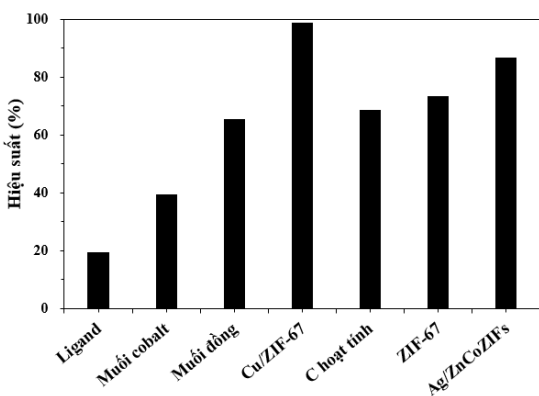


Hình 9. Ảnh hưởng của thời gian đến hiệu quả xử lý CR (pH~7, [H₂O₂] = 0,25 mol/L, [Cu/ZIF-67] = 100 mg/L, [CR] = 40 ppm)

Qua các thí nghiệm trên, nhận thấy Cu/ZIF-67 có hoạt tính xúc tác cao, khả năng loại bỏ hơn 98% CR ở điều kiện tối ưu gồm nồng độ H₂O₂ là 0,25 mol/L, khối lượng xúc tác là 100 mg/L, nồng độ CR ban đầu là 40 ppm và thời gian thực hiện phản ứng là 50 phút.

3.3. So sánh hoạt tính xúc tác của Cu/ZIF-67 với các xúc tác khác

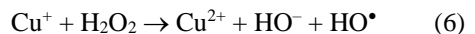
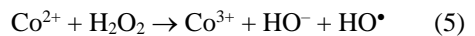
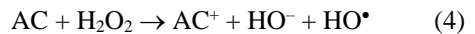
Để so sánh hiệu quả loại bỏ CR của Cu/ZIF-67 với các xúc tác khác thì thí nghiệm được tiến hành bằng cách thay thế vật liệu Cu/ZIF-67 trong hệ phản ứng tại điều kiện tối ưu đã khảo sát được lần lượt bằng các xúc tác đồng thể và dị thể. Các chất đồng thể được chọn là 2-MIm, Co(NO₃)₂.6H₂O và Cu(NO₃)₂.3H₂O, đây là các tiền chất để tổng hợp Cu/ZIF-67. Các dị thể được chọn gồm than hoạt tính, ZIF-67 và Ag/ZnCo-ZIFs. Kết quả trình bày ở Hình 10.



Hình 10. So sánh hiệu quả xử lý CR giữa các đồng thể, dị thể và Cu/ZIF-67

Kết quả cho thấy khi thay thế vật liệu bằng các đồng thể để xử lý CR thì hiệu quả thấp hơn nhiều so với Cu/ZIF-67. Cụ thể, hiệu suất khi sử dụng 2-MIm, muối cobalt, muối đồng trong hệ phản ứng đạt lần lượt là 19,4%, 39,5% và 65,5%, trong khi Cu/ZIF-67 loại bỏ được hơn 98% CR. Hiệu quả xử lý CR của muối đồng khi có sự hiện diện của H₂O₂ được biết đến là dựa vào phản ứng Fenton (Maezono et al., 2011).

Đối với các dị thể như than hoạt tính, ZIF-67 và Ag/ZnCo-ZIFs thì hiệu suất đạt cao hơn so với khi sử dụng đồng thể, các giá trị hiệu suất đạt được lần lượt là 68,7%, 73,4% và 86,8% nhưng vẫn thấp hơn so với Cu/ZIF-67 (98,7%). Hiệu quả loại bỏ CR của các dị thể là do sự tương tác giữa vật liệu với H₂O₂ có mặt trong hệ và sinh ra gốc tự do hydroxyl dưới điều kiện khuấy từ, kết quả là phá vỡ cấu trúc của thuốc nhuộm và tăng hiệu suất loại bỏ CR:



Rõ ràng rằng, hiệu quả loại bỏ CR của Cu/ZIF-67 đạt cao hơn cả so với các chất còn lại trong khảo sát. Một lần nữa Cu/ZIF-67 đã chứng minh được tiềm năng trong việc loại bỏ thuốc nhuộm CR khi pha tạp thêm kim loại đồng vào khung vật liệu.

4. KẾT LUẬN

Vật liệu Cu/ZIF-67 đã được tổng hợp thành công trong dung môi ethanol thông qua phương pháp đánh siêu âm đơn giản. Việc sử dụng dung môi thân thiện với môi trường cũng như điều kiện thực hiện êm dịu tại nhiệt độ phòng đã giúp cho quy trình tổng hợp cải thiện hơn rất nhiều so với các nghiên cứu đã công bố trước đây. Bên cạnh đó, vật liệu Cu/ZIF-67 cũng được sử dụng như một xúc tác dị thể dùng để phân hủy CR với sự hiện diện của H₂O₂. Vì thừa hưởng được cấu trúc tinh thể xốp và diện tích bề mặt riêng lớn từ ZIF-67 cùng với sự pha tạp thành công của đồng vào cấu trúc, Cu/ZIF-67 đã chứng minh được hoạt tính xúc tác lý tưởng khi có khả năng loại bỏ hơn 98% CR 40 ppm sau 50 phút chỉ với 0,25 mol/L H₂O₂ và 100 mg/L khối lượng vật liệu. Do đó, nghiên cứu này không chỉ cung cấp thêm một vật liệu tiềm năng trong nhóm MOFs mà còn mở ra những định hướng đầy triển vọng về ứng dụng vật liệu để xử lý nước thải dệt nhuộm trong tương lai.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- Afkhami, A., & Moosavi, R. (2010). Adsorptive removal of Congo red, a carcinogenic textile dye, from aqueous solutions by maghemite nanoparticles. *Journal of hazardous materials*, 174(1-3), 398-403. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.09.066>
- Ali, I., AL-Othman, Z. A., & Alwarthan, A. (2016). Molecular uptake of congo red dye from water on iron composite nano particles. *Journal of Molecular Liquids*, 224, 171-176. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.09.108>
- Asad, S., Amoozegar, M. A., Pourbabaee, A., Sarbolouki, M. N., & Dastgheib, S. M. M. (2007). Decolorization of textile azo dyes by newly isolated halophilic and halotolerant bacteria. *Bioresource technology*, 98(11), 2082-2088. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2006.08.020>
- Binupriya, A. R., Sathishkumar, M., Swaminathan, K., Kuz, C. S., & Yun, S. E. (2008). Comparative studies on removal of Congo red by native and modified mycelial pellets of *Trametes versicolor* in various reactor modes. *Bioresource Technology*, 99(5), 1080-1088. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.02.022>
- 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>
- Chandanshive, V., Kadam, S., Rane, N., Jeon, B. H., Jadhav, J., & Govindwar, S. (2020). In situ textile wastewater treatment in high rate transpiration system furrows planted with aquatic macrophytes and floating phytobeds. *Chemosphere*, 252, 126513. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126513>
- Chen, X., Zhao, J. X., Wang, J. W., Liu, Y., Wang, L. C., Weerasooriya, R., & Wu, Y. C. (2021). Doping ZIF-67 with transition metals results in bimetallic centers for electrochemical detection of Hg (II). *Electrochimica Acta*, 387, 138539. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2021.138539>
- Dang, G. H., Le, T. T., Ta, A. K., Ho, T. N., Pham, T. V., Doan, T. V., & Luong, T. H. (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 and Synthesis*, 9(1), 567-577. <https://doi.org/10.1515/gps-2020-0060>
- Dang, G. H., Pham, Y. Q., Le, T. A., Pham, T. V., & Ho, T. T. (2019). Synthesis of Ag/ZIF-67 as a Heterogeneous Catalyst for Methyl Orange Degradation in Presence of H₂O₂. *International Journal of Scientific Engineering and Science*, 3(3), 81-85. <https://doi.org/10.5281/zenodo.2643144>
- Elahmadi, M. F., Bensalah, N., & Gadri, A. (2009). Treatment of aqueous wastes contaminated with Congo Red dye by electrochemical oxidation and ozonation processes. *Journal of Hazardous Materials*, 168(2-3), 1163-1169. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.02.139>
- 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>
- Howarth, A. J., Liu, Y., Li, P., Li, Z., Wang, T. C., Hupp, J. T., & Farha, O. K. (2016). Chemical, thermal and mechanical stabilities of metal-organic frameworks. *Nature Reviews Materials*, 1(3), 1-15. <https://doi.org/10.1038/natrevmats.2015.18>
- Jana, D., & De, G. (2012). Controlled and stepwise generation of Cu₂O, Cu₂O@ Cu and Cu nanoparticles inside the transparent alumina films and their catalytic activity. *RSC advances*, 2(25), 9606-9613. <https://doi.org/10.1039/C2RA21662K>
- Jin, L., Sun, Q., Xu, Q., & Xu, Y. (2015). Adsorptive removal of anionic dyes from aqueous solutions using microgel based on nanocellulose and polyvinylamine. *Bioresource Technology*, 197, 348-355. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.08.093>
- Kabbur, S. M., Nadargi, D. Y., Kambale, R. C., Ghodake, U. R., & Suryavanshi, S. S. (2021). Microstructure and magnetic interactions of Co²⁺ substituted NiCuZn ferrites. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 517, 167376. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2020.167376>
- Kayestha, R., & Hajela, K. (1995). ESR studies on the effect of ionic radii on displacement of Mn²⁺ bound to a soluble β-galactoside binding hepatic lectin. *FEBS letters*, 368(2), 285-288. [https://doi.org/10.1016/0014-5793\(95\)00673-W](https://doi.org/10.1016/0014-5793(95)00673-W)
- Lachheb, H., Puzenat, E., Houas, A., Ksibi, M., Elaloui, E., Guillard, C., & Herrmann, J. M. (2002). Photocatalytic degradation of various types of dyes (Alizarin S, Crocein Orange G, Methyl Red, Congo Red, Methylene Blue) in water by UV-irradiated titania. *Applied Catalysis B: Environmental*, 39(1), 75-90. [https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(02\)00078-4](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(02)00078-4)
- Liu, J., Guo, D., Zhou, Y., Wu, Z., Li, W., Zhao, F., & Zheng, X. (2011). Identification of ancient textiles from Yingpan, Xinjiang, by multiple

- analytical techniques. *Journal of Archaeological Science*, 38(7), 1763-1770.
<https://doi.org/10.1016/j.jas.2011.03.017>
- 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>
- Maezono, T., Tokumura, M., Sekine, M., & Kawase, Y. (2011). Hydroxyl radical concentration profile in photo-Fenton oxidation process: generation and consumption of hydroxyl radicals during the discoloration of azo-dye Orange II. *Chemosphere*, 82(10), 1422-1430.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2010.11.052>
- Naseem, K., Begum, R., Wu, W., Irfan, A., & Farooqi, Z. H. (2018). Advancement in multi-functional poly (styrene)-poly (N-isopropylacrylamide) based core-shell microgels and their applications. *Polymer Reviews*, 58(2), 288-325.
<https://doi.org/10.1080/15583724.2017.1423326>
- Rajaguru, P., Kalaiselvi, K., Palanivel, M., & Subburam, V. (2000). Biodegradation of azo dyes in a sequential anaerobic-aerobic system. *Applied microbiology and biotechnology*, 54(2), 268-273. <https://doi.org/10.1007/s002530000322>
- 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>
- You, L., Huang, C., Lu, F., Wang, A., Liu, X., & Zhang, Q. (2018). Facile synthesis of high performance porous magnetic chitosan-polyethylenimine polymer composite for Congo red removal. *International Journal of Biological Macromolecules*, 107, 1620-1628.
<https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.10.025>
- Zanon, A., Chaemchuen, S., & Verpoort, F. (2017). Zn@ ZIF-67 as catalysts for the Knoevenagel condensation of aldehyde derivatives with malononitrile. *Catalysis Letters*, 147(9), 2410-2420. <https://doi.org/10.1007/s10562-017-2153-y>
- Zhang, G., Lu, S., Zhang, C., Wu, B., Liang, Y., Chen, Z., ... & Zhang, S. (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>
- Zhang, Z., Moghaddam, L., O'Hara, I. M., & Doherty, W. O. (2011). Congo Red adsorption by ball-milled sugarcane bagasse. *Chemical Engineering Journal*, 178, 122-128.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.10.024>
- Zhang, Z., Shan, Y., Wang, J., Ling, H., Zang, S., Gao, W., ... & Zhang, H. (2007). Investigation on the rapid degradation of congo red catalyzed by activated carbon powder under microwave irradiation. *Journal of Hazardous Materials*, 147(1-2), 325-333.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.12.083>
- Zhong, G., Liu, D., & Zhang, J. (2018). The application of ZIF-67 and its derivatives: adsorption, separation, electrochemistry and catalysts. *Journal of Materials Chemistry A*, 6(5), 1887-1899.
<https://doi.org/10.1039/C7TA08268A>
- Zhou, K., Mousavi, B., Luo, Z., Phatanasri, S., Chaemchuen, S., & Verpoort, F. (2017). Characterization and properties of Zn/Co zeolitic imidazolate frameworks vs. ZIF-8 and ZIF-67. *Journal of Materials Chemistry A*, 5(3), 952-957.
<https://doi.org/10.1039/C6TA07860E>