

DOI:10.22144/ctujs.2024.463

ĐÁNH GIÁ HOẠT TÍNH XÚC TÁC LOẠI BỎ THUỐC NHUỘM ACID FUCHSIN CỦA VẬT LIỆU LƯỠNG KIM FEZN-ZIFS DỰA TRÊN QUY TRÌNH OXY HÓA NÂNG CAO

Lê Thị Anh Thu¹, Ngô Trương Ngọc Mai², Lương Huỳnh Vũ Thanh^{2,3}, Hồ Ngọc Tri Tân², Cao Lưu Ngọc Hạnh² và Đặng Huỳnh Giao^{2,3*}

¹Học viên cao học lớp Kỹ thuật Hóa học Khóa 29, Trường Bách Khoa, Trường Đại học Cần Thơ, Việt Nam

²Trường Bách Khoa, Trường Đại học Cần Thơ, Việt Nam

³Phòng thí nghiệm Ứng dụng kỹ thuật Hóa học, Trường Đại học Cần Thơ, Việt Nam

*Tác giả liên hệ (Corresponding author): dhgiao@ctu.edu.vn

Thông tin chung (Article Information)

Nhận bài (Received): 01/04/2024

Sửa bài (Revised): 22/04/2024

Duyệt đăng (Accepted): 13/07/2024

Title: Evaluation of catalytic activity of bimetallic FeZn-ZIFs in acid fuchsin dye removal based on advanced oxidation process

Author(s): Lê Thị Anh Thu¹, Ngô Trương Ngọc Mai², Lương Huỳnh Vũ Thanh^{2,3}, Hồ Ngọc Tri Tân², Cao Lưu Ngọc Hạnh² and Đặng Huỳnh Giao^{2,3*}

Affiliation(s): ¹Post-graduate student of Chemical Engineering K29, College of Engineering, Can Tho University, Viet Nam; ²College of Engineering, Can Tho University, Viet Nam; ³Applied Chemical Engineering Lab, College of Engineering, Can Tho University, Viet Nam

TÓM TẮT

Nghiên cứu này được thực hiện nhằm đánh giá hoạt tính xúc tác của vật liệu lưỡng kim FeZn-ZIFs đối với việc loại bỏ tồn dư thuốc nhuộm khỏi môi trường nước. Trong đó, cấu trúc tinh thể, nhóm chức đặc trưng, độ bền nhiệt, thành phần nguyên tố và hình thái của FeZn-ZIFs được xác định thông qua các phương pháp phân tích hiện đại gồm nhiễu xạ tia X dạng bột, quang phổ hồng ngoại biến đổi Fourier, nhiệt trọng lượng, phổ tán sắc năng lượng tia X và kính hiển vi điện tử quét. Khả năng loại bỏ thuốc nhuộm acid fuchsin dựa trên hoạt tính xúc tác của FeZn-ZIFs đối với chất oxy hóa potassium peroxydisulfate (PDS) cũng được đánh giá bằng phương pháp UV-Vis. Kết quả cho thấy hệ xúc tác FeZn-ZIFs/PDS có khả năng loại bỏ đến 93,3% acid fuchsin tại nhiệt độ phòng chỉ sau 30 phút.

Từ khóa: Acid fuchsin, lưỡng kim, quá trình oxy hóa nâng cao, xúc tác, ZIFs

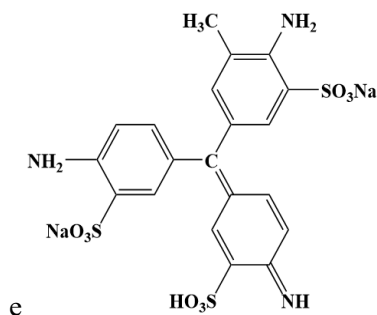
ABSTRACT

This study was conducted to evaluate the catalytic activity of bimetallic FeZn-ZIFs for removing dye residues in aqueous solution. In which, the crystal structure, characteristic functional group, thermal stability, elemental composition and morphology of FeZn-ZIFs were determined through advanced analytical methods such as powder X-ray diffraction, Fourier transform infrared spectroscopy, thermogravimetric, energy-dispersive X-ray spectroscopy, and scanning electron microscopy. Besides, the ability to handle acid fuchsin dye based on the catalytic activity of FeZn-ZIFs towards the oxidant potassium peroxydisulfate (PDS) was also evaluated by UV-Vis method. The results showed that the FeZn-ZIFs/PDS catalytic system was capable of removing up to 93.3% of acid fuchsin at room temperature after only 30 min.

Keywords: Acid fuchsin, advanced oxidation processes, bimetallic, catalyst, ZIFs

1. GIỚI THIỆU

Sự phát triển nhanh chóng của các hoạt động công nghiệp đã làm tăng mức độ ô nhiễm trên toàn cầu, đặc biệt là ô nhiễm môi trường nước gây ra bởi các hợp chất hữu cơ bền nguy hại (Mohamed et al., 2022). Trong đó, nước thải dệt nhuộm được xem là nguồn gây ô nhiễm đáng báo động bởi những ảnh hưởng tiêu cực của chúng đối với sức khỏe con người và hệ sinh thái. Điều này đáng lo ngại khi sản lượng sản xuất thuốc nhuộm hằng năm trên thế giới lên đến 800.000 tấn (Manzoor & Sharma, 2020). Có hơn 10.000 loại thuốc nhuộm được sử dụng trong ngành dệt may và 10-15% thuốc nhuộm tổng hợp bị thất thoát. Ước tính có khoảng 200.000 tấn thuốc nhuộm bị thải ra môi trường mỗi năm trên toàn thế giới (Rodrigues et al., 2023). Acid Fuchsin (AF) được biết đến là một trong những loại thuốc nhuộm sử dụng phổ biến trong ngành dệt nhuộm. Tuy nhiên, AF được báo cáo là chất nhuộm độc hại, có khả năng gây ung thư và khó phân hủy sinh học do cấu trúc bền vững, phức tạp (Hình 1) (Jalalian & Nabavi, 2020).



Hình 1. Công thức cấu tạo của thuốc nhuộm AF

Chính vì thế, có nhiều kỹ thuật đã được nghiên cứu và áp dụng nhằm loại bỏ AF khỏi môi trường nước như hấp phụ (Cao et al., 2017), keo tụ (Meyotto et al., 2021), tách màng (Jalalian & Nabavi, 2020). Trong đó, xúc tác dựa trên quá trình oxy hóa nâng cao (Advanced oxidation processes-AOPs) được quan tâm rộng rãi nhờ khả năng khoáng hóa và phân hủy các chất ô nhiễm một cách hiệu quả. AOPs hoạt động dựa trên việc kích hoạt các chất oxy hóa như hydrogen peroxide (H_2O_2), potassium peroxymonosulfate (PMS) hay potassium peroxydisulfate (PDS) để sản sinh ra các gốc hoạt động mạnh như hydroxyl ($\cdot OH$), sulfate ($SO_4^{\cdot -}$) có khả năng phân hủy chất ô nhiễm (Shang et al., 2021). Liên quan đến quá trình AOPs, việc kích hoạt chất oxy hóa để tạo ra các gốc hoạt động là vấn đề thách thức đối với các nhà khoa học. So với việc sử dụng vi sóng, chiếu xạ, nhiệt độ thì dùng

vật liệu dị thể được nhận định là phương pháp hiệu quả nhờ khả năng xúc tác mạnh mẽ và ít đòi hỏi về năng lượng (Kurian, 2021). Giữa nhiều loại xúc tác, sắt cho thấy tiềm năng ứng dụng lớn do có chi phí thấp, phổ biến trong tự nhiên, thân thiện với môi trường và có thể kích hoạt các chất oxy hóa một cách hiệu quả (Liu et al., 2022). Tuy nhiên, khi sử dụng trực tiếp muối sắt làm xúc tác thường mang nhiều hạn chế như cần tạo môi trường pH thấp, hệ hoạt động trong phạm vi pH hẹp và có nguy cơ tạo ra một lượng lớn bùn sau phản ứng, từ đó dẫn đến các ô nhiễm thứ cấp khó khắc phục (Hou et al., 2021). Vì vậy, việc tìm ra chất xúc tác ổn định cho quá trình oxy hóa nâng cao để đảm bảo loại bỏ hiệu quả các chất ô nhiễm nội chung và phẩm nhuộm AF nói riêng chính là vấn đề cấp thiết cần được giải quyết.

Trong những thập kỷ qua, vật liệu khung cơ-kim cấu trúc zeolite (Zeolitic imidazole frameworks-ZIFs) được tập trung nghiên cứu và ứng dụng vô cùng rộng rãi nhờ mang nhiều ưu điểm như tinh thể có độ xốp cao với diện tích bề mặt riêng lớn, bền cơ hóa nhiệt, thành phần đa dạng và khả năng biến tính linh hoạt (Yu et al., 2015). Về cấu tạo, ZIFs được hình thành từ các ion kim loại chuyển tiếp liên kết với nhau thông qua cầu nối hữu cơ 2-methylimidazole (2-MIm). Trong đó, ZIF-8 với thành phần vô cơ là các ion kim loại Zn^{2+} và phối tử 2-MIm được nghiên cứu khá phổ biến vì có độ bền nhiệt và độ bền hóa vượt trội hơn so với các loại ZIFs khác (Khudhair et al., 2023). Hơn nữa, ZIF-8 có thể được tổng hợp nhanh ở điều kiện nhiệt độ môi trường mà không cần sử dụng dung môi độc hại. Nhờ sở hữu các đặc tính nổi bật vốn có của ZIFs cũng như thành phần chứa ion kim loại chuyển tiếp Zn^{2+} nên ZIF-8 hứa hẹn là một loại xúc tác hiệu quả để ứng dụng loại bỏ chất nhuộm dựa trên quy trình oxy hóa nâng cao. Bên cạnh đó, những nghiên cứu gần đây cho thấy biến tính ZIF-8 giúp cải thiện đáng kể tiềm năng xúc tác so với khung cấu trúc ban đầu (Abdi, 2020; Elaoui et al., 2022; Mphuthi et al., 2021).

Với mong muốn khai thác tiềm năng ứng dụng của vật liệu ZIFs trong quy trình oxy hóa nâng cao để loại bỏ chất nhuộm một cách triệt để hơn, lưỡng kim FeZn-ZIFs được tổng hợp trong nghiên cứu này dựa trên việc pha tạp sắt với ZIF-8. Vật liệu sau đó được ứng dụng như một chất xúc tác dị thể để loại bỏ thuốc nhuộm AF dưới ảnh hưởng của các yếu tố gồm khối lượng chất oxy hóa, khối lượng chất xúc tác, nồng độ AF ban đầu, thời gian và nhiệt độ phản ứng.

2. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Nguyên liệu

Nguyên liệu được sử dụng trong nghiên cứu là: 2-methylimidazole ($C_4H_6N_2$, 2-MIm, 99%) được mua từ hãng Acros, Mỹ; iron (II) sulfate heptahydrate ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$, 99%), zinc nitrate hexahydrate ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, 99%), potassium peroxydisulfate ($K_2S_2O_8$, PDS, 99,5%), methanol (CH_3OH , MeOH, 99,5%), acid fuchsin ($C_{20}H_{17}N_3Na_2O_9S_3$, AF) được mua từ Hóa chất Xilong, Trung Quốc. Nước cất thí nghiệm Vật liệu Năng lượng được sử dụng để làm dung môi. Tất cả các hóa chất được sử dụng mà không cần tinh chế thêm.

2.2. Tổng hợp vật liệu FeZn-ZIFs

Vật liệu lưỡng kim FeZn-ZIFs được tổng hợp bằng phương pháp kết tủa đơn giản dựa theo quy trình của Yang et al. (2021) nhưng có chút biến đổi để phù hợp với điều kiện thực tế. Đầu tiên, dung dịch muối kim loại được chuẩn bị bằng cách hòa tan 3,6 mmol $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ và 0,4 mmol $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ trong 20 mL dung môi MeOH. Tiếp đến, hỗn hợp đồng nhất này được thêm từng giọt vào dung dịch ligand gồm 1,3136 g 2-MIm hòa tan trong 20 mL MeOH thông qua burette. Khi kết thúc phản ứng, hỗn hợp tiếp tục được khuấy thêm 30 phút tại nhiệt độ phòng và để lắng 24 giờ. Sau 24 giờ, phần chất rắn được tách bằng cách ly tâm với MeOH ở tốc độ 4000 vòng/phút trong 10 phút, thực hiện thao tác này nhiều lần nhằm loại bỏ hết các tác chất dư rồi sấy tại nhiệt độ 60°C trong vòng 24 giờ. Tinh thể màu vàng nâu thu được sau khi sấy chính là vật liệu FeZn-ZIFs (1:9) với tỉ lệ $Fe^{2+}:Zn^{2+}$ là 1:9.

Bên cạnh đó, lượng muối kim loại tham gia phản ứng cũng được khảo sát bằng cách tổng hợp vật liệu FeZn-ZIFs theo quy trình tương tự trên, tỉ lệ mol của tổng hai muối kim loại và 2-MIm được cố định là 1:4 và thay đổi tỉ lệ $Fe^{2+}:Zn^{2+}$ lần lượt ở các giá trị là 2:8, 3:7, 4:6 (tỉ lệ mol), vật liệu hình thành có tên gọi tương ứng là FeZn-ZIFs (2:8), FeZn-ZIFs (3:7) và FeZn-ZIFs (4:6). Mẫu tối ưu xác định được gọi chung là FeZn-ZIFs.

2.3. Thí nghiệm xúc tác loại bỏ AF

Vật liệu FeZn-ZIFs được sử dụng như một chất xúc tác để loại bỏ phẩm nhuộm acid fuchsin (AF) với sự hiện diện của chất oxy hóa PDS. Các yếu tố ảnh hưởng đến hiệu quả loại bỏ AF bởi hệ phản ứng FeZn-ZIFs/PDS cũng được khảo sát bao gồm lượng PDS (0,1-0,5 g/L), khối lượng FeZn-ZIFs (0-0,5 g/L), nồng độ AF ban đầu (10-50 mg/L), thời gian (10-60 phút) và nhiệt độ phản ứng (nhiệt độ phòng-

60°C). Thí nghiệm được thực hiện dựa trên việc thay đổi một yếu tố và cố định các yếu tố còn lại. Mỗi yếu tố khảo sát được lặp lại 3 lần và kết quả là giá trị trung bình của 3 lần lặp. Quy trình thí nghiệm xúc tác được thực hiện bằng cách thêm một lượng FeZn-ZIFs và PDS vào 10 mL dung dịch AF với nồng độ xác định. Sau thời gian phản ứng, dung dịch được lọc và đánh giá hiệu suất bằng phương pháp UV-Vis ở bước sóng hấp thụ cực đại của AF là 545 nm. Hiệu suất loại bỏ AF được tính toán dựa theo phương trình sau:

$$\text{Hiệu suất (\%)} = (C_0 - C_t) / C_0 \times 100\% \quad (1)$$

Trong đó, C_0 là nồng độ AF ban đầu (mg/L) và C_t là nồng độ AF còn lại (mg/L).

2.4. Phương pháp phân tích

Cấu trúc tinh thể của vật liệu được xác định bằng phương pháp nhiễu xạ tia X dạng bột (PXRD), sử dụng thiết bị Empyrean-PANalytical. Phổ hồng ngoại FT-IR được đo từ 4000 đến 400 cm^{-1} để xác định sự hiện diện của các nhóm chức có trong vật liệu FeZn-ZIFs, sử dụng thiết bị PerkinElmer MIR/NIR Frontier. Nhiệt trọng lượng (TGA) được phân tích từ nhiệt độ phòng đến 800°C với tốc độ gia nhiệt 10 °C/phút bằng thiết bị LabSys Evo để xác định độ bền nhiệt của FeZn-ZIFs. Hình thái bề mặt của tinh thể FeZn-ZIFs được quan sát bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM), sử dụng thiết bị Hitachi S-4800. Sự hiện diện của các nguyên tố có trong FeZn-ZIFs được xác định bằng phổ tán sắc năng lượng tia X (EDX).

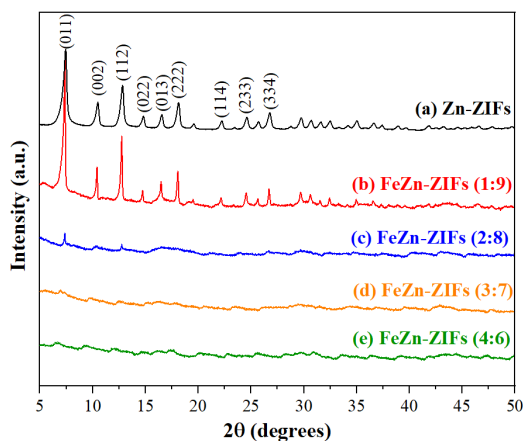
2.5. Quy trình tái sử dụng FeZn-ZIFs

Khả năng thu hồi và tái sử dụng của vật liệu FeZn-ZIFs được thực hiện dưới điều kiện tối ưu thu được sau khi đánh giá hoạt tính xúc tác của hệ FeZn-ZIFs/PDS đối với quá trình loại bỏ AF. Sau mỗi lần lặp lại, FeZn-ZIFs được tách khỏi hệ phản ứng bằng phương pháp lọc kết hợp ly tâm, rửa nhiều lần bằng dung môi MeOH và sấy qua đêm ở nhiệt độ 60°C. Bên cạnh đó, độ ổn định cấu trúc của FeZn-ZIFs cũng được xác định dựa trên việc phân tích PXRD và FT-IR của vật liệu sau thu hồi.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Phân tích đặc trưng cấu trúc của FeZn-ZIFs

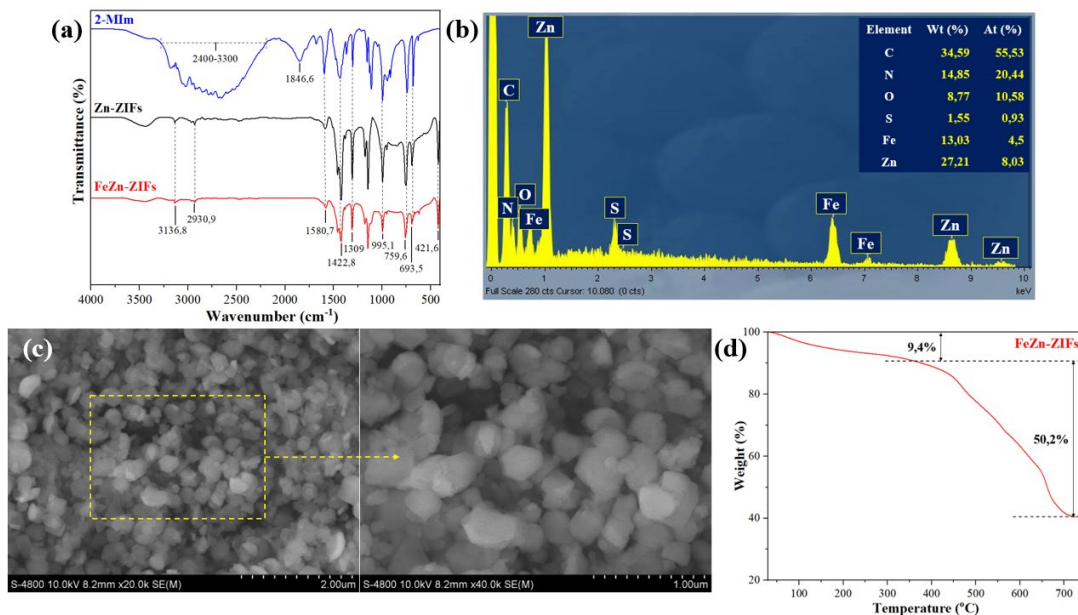
Các mẫu gồm FeZn-ZIFs (1:9), FeZn-ZIFs (2:8), FeZn-ZIFs (3:7) và FeZn-ZIFs (4:6) tương ứng với các tỉ lệ muối kim loại khác nhau được tổng hợp và phân tích PXRD, đồng thời so sánh với Zn-ZIFs (ZIF-8) nhằm đánh giá cấu trúc tinh thể của vật liệu tạo thành (Hình 2).



Hình 2. Giải đồ PXRD của Zn-ZIFs (a) và vật liệu FeZn-ZIFs ở các tỉ lệ Fe^{2+} và Zn^{2+} khác nhau gồm FeZn-ZIFs (1:9) (b), FeZn-ZIFs (2:8) (c), FeZn-ZIFs (3:7) (d), FeZn-ZIFs (4:6) (e)

Kết quả cho thấy mẫu FeZn-ZIFs (1:9) xuất hiện các peak đặc trưng tại vị trí góc 2θ là $7,3^\circ$, $10,3^\circ$, $12,7^\circ$, $14,9^\circ$, $16,3^\circ$, $22,1^\circ$, $24,9^\circ$, $25,5^\circ$ và $26,5^\circ$, tương ứng với các mặt (011), (002), (112), (022), (013), (222), (114), (233) và (334), hoàn toàn trùng khớp với khung Zn-ZIFs nguyên sơ và phù hợp với

các công bố trước đây về vật liệu FeZn-ZIFs (Yang et al., 2021; Khudhair et al., 2023). Đáng chú ý, khi tăng hàm lượng sắt, mẫu FeZn-ZIFs (2:8), nó chỉ thể hiện một số ít các peak đặc trưng với cường độ rất thấp so với Zn-ZIFs. Trong khi đó, PXRD của mẫu FeZn-ZIFs (4:6) và FeZn-ZIFs (3:7) gần như ở dạng vô định hình khi không hiển thị bất kỳ đỉnh đặc trưng nào. Nguyên nhân có thể vì khi pha tạp sắt ở hàm lượng cao, một lượng lớn oxide sắt đã được hình thành và kết hợp thay thế cho nút mạng Zn^{2+} thay vì ion Fe^{2+} , dẫn đến phá vỡ khung cấu trúc của Zn-ZIFs. Điều này hoàn toàn phù hợp với báo cáo về vật liệu sắt pha tạp với ZIF-8 (Mai et al., 2018). Theo đó, biến tính Zn-ZIFs với tỉ lệ $\text{Fe}^{2+}:\text{Zn}^{2+}$ là 1:9 dựa trên phương pháp nhiệt dung môi, tại nhiệt độ phòng là điều kiện thích hợp để hình thành vật liệu. Cũng chính vì thế, mẫu FeZn-ZIFs (1:9) được chọn là mẫu tối ưu để tiếp tục phân tích đặc trưng cấu trúc. Sau khi xác định tỉ lệ tác chất để tổng hợp FeZn-ZIFs, vật liệu được tiến hành phân tích FT-IR, đồng thời đối chứng với 2-MIm và Zn-ZIFs để xem xét sự hiện diện của các nhóm chức đặc trưng. Kết quả được thể hiện ở Hình 3a.



Hình 3. Phổ FT-IR của FeZn-ZIFs, Zn-ZIFs, 2-MIm (a), phổ EDX (b), ảnh SEM (c) và giản đồ TGA (d) của FeZn-ZIFs

Hình 3a cho thấy đây peak trong phạm vi từ 600 đến 1500 cm^{-1} đặc trưng cho dao động biến dạng của các liên kết trong vòng 2-MIm cũng xuất hiện rõ ràng trong phổ FT-IR của cả ba mẫu gồm 2-MIm, Zn-ZIFs và FeZn-ZIFs. Đặc biệt, đỉnh hấp thụ tại vị trí $1846,6\text{ cm}^{-1}$ và khoảng dao động từ 2400 đến

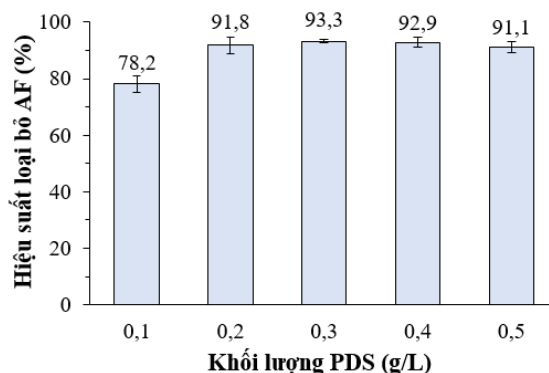
3300 cm^{-1} trên phổ FT-IR của 2-MIm, liên quan đến liên kết N-H không hiện diện trong phổ FT-IR của Zn-ZIFs và FeZn-ZIFs, chứng tỏ đã có sự khử proton trong liên kết N-H của phối tử 2-MIm để N kết hợp với Zn^{2+} và Fe^{2+} (Mphuthi et al., 2021). Bên cạnh đó, phổ FT-IR của Zn-ZIFs và FeZn-ZIFs còn

xuất hiện peak đặc trưng mới tại đỉnh $421,6\text{ cm}^{-1}$, đại diện cho liên kết của kim loại của muối tác chất và N trong phối tử, chỉ ra rằng sắt và kẽm đã kết hợp thành công với 2-MIm để tạo nên FeZn-ZIFs.

Để rõ ràng hơn về sự kết hợp của sắt với ZIF-8, phương pháp EDX được áp dụng để phân tích thành phần hóa học có trong FeZn-ZIFs. Kết quả trình bày trên Hình 3b cho thấy sự hiện diện đầy đủ của các nguyên tố tiêu biểu như C, N, Zn và đặc biệt là Fe, một lần nữa chỉ ra rằng sắt đã được pha tạp thành công vào khung Zn-ZIFs. Ngoài ra, phổ EDX còn có sự xuất hiện của nguyên tố O và S, đây có thể là tạp chất lẫn từ gốc sulfate của muối sắt tiền chất, tuy nhiên điều này không ảnh hưởng đến cấu trúc của lưỡng kim FeZn-ZIFs. Hình thái bề mặt của FeZn-ZIFs được quan sát bởi kính hiển vi điện tử quét SEM cho thấy các hạt vật liệu tạo thành có dạng khối với bề mặt trơn nhẵn (Hình 3c). Điều này chứng tỏ rằng ion sắt pha tạp có thể đã được thay thế đồng hình với ion kẽm như mong muốn. Hơn nữa, kết quả phân tích nhiệt trọng lượng của FeZn-ZIFs thông qua phương pháp TGA được thể hiện trong Hình 3d cho thấy FeZn-ZIFs có độ ổn định nhiệt tương đối cao, duy trì đến khoảng 350°C . Rõ ràng rằng, sau khi pha tạp sắt vào Zn-ZIFs, FeZn-ZIFs vừa mang tính đa dạng về thành phần cấu tạo, vừa giữ được đặc tính bền vốn có của vật liệu ZIFs.

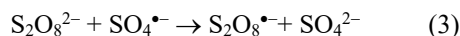
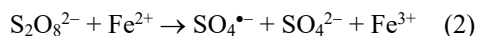
3.2. Hiệu quả loại bỏ thuốc nhuộm AF bởi hệ xúc tác FeZn-ZIFs/PDS

Vật liệu FeZn-ZIFs được sử dụng như một chất xúc tác dị thể để kích hoạt PDS nhằm loại bỏ chất nhuộm AF. Trong đó, PDS là nguồn chính để cung cấp gốc tự do sulfate dựa trên tác kích của chất xúc tác FeZn-ZIFs. Chính vì vậy, khối lượng PDS được khảo sát để xem xét ảnh hưởng đối với hiệu quả loại bỏ AF. Kết quả được trình bày ở Hình 4.



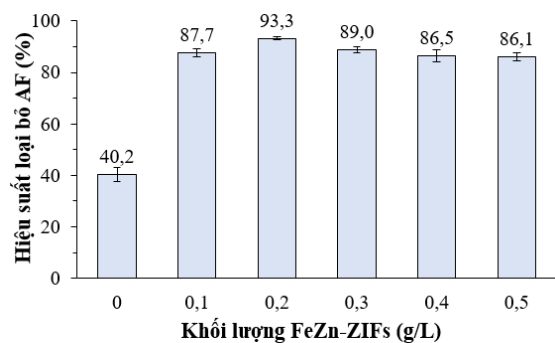
Hình 4. Ảnh hưởng của khối lượng PDS đến hiệu suất loại bỏ AF của hệ FeZn-ZIFs/PDS (khối lượng FeZn-ZIFs = $0,2\text{ g/L}$, $[\text{AF}] = 30\text{ mg/L}$, thời gian 30 phút, nhiệt độ phòng)

Kết quả từ Hình 4 cho thấy khi tăng hàm lượng PDS từ $0,1$ đến $0,3\text{ g/L}$ thì hiệu quả loại bỏ AF tăng tương ứng từ $78,2\%$ đến $93,3\%$. Điều này có thể giải thích là do việc tăng lượng PDS góp phần thúc đẩy sự tương tác giữa FeZn-ZIFs và PDS để sinh ra lượng lớn gốc $\text{SO}_4^{\bullet-}$ theo phương trình (2), từ đó làm tăng hiệu quả loại bỏ AF (Wang et al., 2018; Wu et al., 2020):



Tuy nhiên, khi tiếp tục tăng lượng PDS đến mức $0,4\text{ g/L}$ và $0,5\text{ g/L}$ thì hiệu quả loại bỏ AF có xu hướng giảm nhẹ, đạt giá trị lần lượt là $92,9\%$ và $91,1\%$. Nguyên nhân có thể là do khi cung cấp quá nhiều PDS dẫn đến xảy ra phản ứng phụ giữa $\text{SO}_4^{\bullet-}$ và PDS hay thậm chí là chính nó, từ đó làm chuyển hóa gốc oxy hóa mạnh $\text{SO}_4^{\bullet-}$ thành các gốc tự do kém hoạt động hơn và giảm hiệu suất chung của cả quá trình (phương trình 3, 4) (Li et al., 2023). Theo đó, sử dụng một lượng lớn PDS không có lợi về mặt hiệu quả cũng như kinh tế. Chính vì vậy, $0,3\text{ g/L}$ PDS là mức tối ưu được chọn để thực hiện các nghiên cứu tiếp theo.

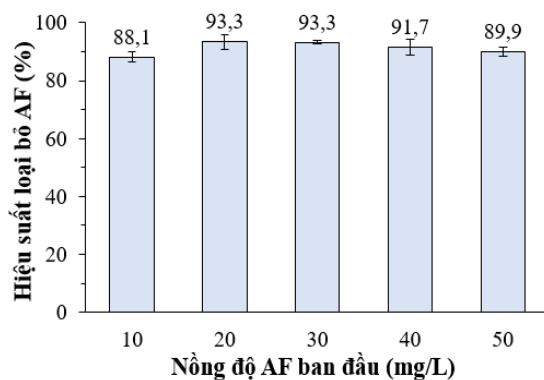
Như đã đề cập ở trên, xúc tác FeZn-ZIFs đóng vai trò quan trọng trong việc kích hoạt PDS để sản sinh ra các loài phản ứng có khả năng oxy hóa mạnh. Chính vì thế, khối lượng FeZn-ZIFs được khảo sát từ mức 0 đến $0,5\text{ g/L}$ trong khi cố định các yếu tố khác gồm $0,3\text{ g/L}$ PDS, thời gian 30 phút, nồng độ AF ban đầu là 30 mg/L và nhiệt độ phòng. Như trình bày ở Hình 5, kết quả cho thấy khi không có sự hiện diện của xúc tác, hiệu quả loại bỏ AF chỉ đạt $40,2\%$, thấp hơn nhiều khi có sự tham gia của FeZn-ZIFs. Cụ thể, chỉ với $0,1\text{ g/L}$ FeZn-ZIFs, có đến $87,7\%$ AF bị loại bỏ và tăng đến $93,3\%$ tại mức $0,2\text{ g/L}$. Tuy nhiên, khi tiếp tục tăng FeZn-ZIFs ở các mức $0,3\text{ g/L}$, $0,4\text{ g/L}$ và $0,5\text{ g/L}$ thì hiệu suất giảm với giá trị lần lượt là 89% , $86,5\%$ và $86,1\%$. Tương tự như thí nghiệm khảo sát chất oxy hóa, điều này có thể giải thích dựa trên điều kiện tiếp xúc giữa FeZn-ZIFs và PDS, lượng FeZn-ZIFs càng lớn càng cung cấp nhiều tâm hoạt động để tác kích PDS, từ đó sản sinh nhiều gốc sulfate và tấn công các phân tử thuốc nhuộm AF. Tuy nhiên, các gốc $\text{SO}_4^{\bullet-}$ có thể tự dập tắt theo phương trình 3 và 4 làm giảm hiệu suất chung của cả quá trình. Chính vì thế, $0,2\text{ g/L}$ FeZn-ZIFs được chọn là khối lượng xúc tác tối ưu để tiếp tục khảo sát.



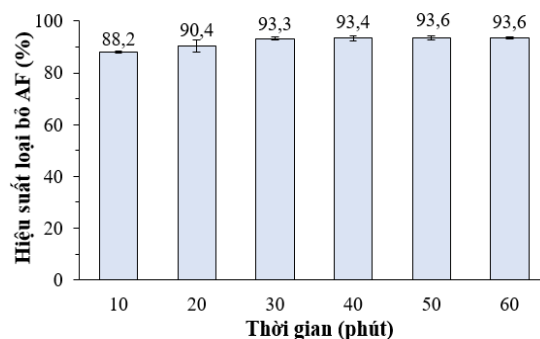
Hình 5. Ảnh hưởng của khối lượng FeZn-ZIFs đến hiệu suất loại bỏ AF của hệ FeZn-ZIFs/PDS (khối lượng PDS = 0,3 g/L, [AF] = 30 mg/L, thời gian 30 phút, nhiệt độ phòng)

Nồng độ chất ô nhiễm trong nước thải là vô cùng đa dạng, chính vì vậy ảnh hưởng của nồng độ AF ban đầu đến hiệu suất loại bỏ AF được xem xét trong khoảng từ 10 mg/L đến 50 mg/L. Kết quả thể hiện ở Hình 6 cho thấy tại mức nồng độ thấp là 10 mg/L, hiệu quả loại bỏ AF bởi hệ FeZn-ZIFs/PDS đạt 88,1%. Khi tăng nồng độ AF ở mức 20 mg/L và 30 mg/L thì hiệu suất tăng với cùng giá trị là 93,3%. Nguyên nhân có thể vì ở nồng độ AF ban đầu là 20 mg/L, mật độ AF trong dung dịch dày đặc hơn so với mức 10 mg/L, từ đó thúc đẩy sự tương tác giữa các gốc $\text{SO}_4^{\bullet-}$ sinh ra từ hệ FeZn-ZIFs/PDS và các phân tử thuốc nhuộm AF, từ đó giúp làm tăng hiệu suất loại bỏ AF. Tuy nhiên, khi tiếp tục tăng nồng độ AF ở mức cao hơn, hiệu suất loại bỏ có xu hướng giảm. Nguyên nhân có thể là vì nghiên cứu được thực hiện dưới dạng phản ứng theo mẻ, nghĩa là trong cùng điều kiện hoạt động tối ưu ở trạng thái ổn định thì nồng độ của các gốc phản ứng sinh ra là không đổi (Sisi et al., 2020). Khi tăng thêm nồng độ AF, các gốc sulfate sẵn có không đủ để xử lý AF một cách triệt để hơn, từ đó làm giảm hiệu suất của cả quá trình. Theo kết quả trên, nồng độ AF ban đầu thích hợp được chọn để thực hiện các thí nghiệm tiếp theo là 30 mg/L.

Để xem xét thời gian tối ưu trong việc loại bỏ AF, một dãy các thí nghiệm khảo sát từ 10 phút đến 60 phút được thực hiện trong điều kiện phản ứng gồm 0,3 g/L PDS, 0,2 g/L FeZn-ZIFs, nồng độ AF ban đầu là 30 mg/L và nhiệt độ phòng. Kết quả được trình bày ở Hình 7.



Hình 6. Ảnh hưởng của nồng độ AF đến hiệu suất loại bỏ AF của hệ FeZn-ZIFs/PDS (khối lượng PDS = 0,3 g/L, khối lượng FeZn-ZIFs = 0,2 g/L, thời gian 30 phút, nhiệt độ phòng)

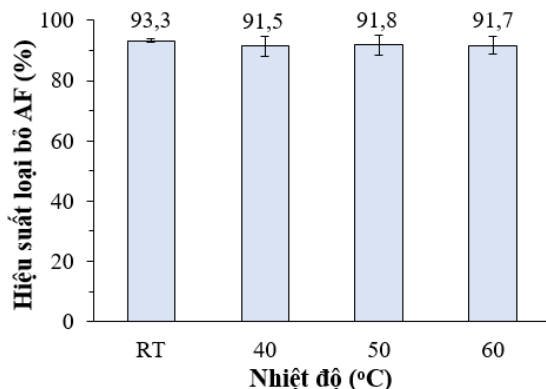


Hình 7. Ảnh hưởng của thời gian phản ứng đến hiệu suất loại bỏ AF của hệ FeZn-ZIFs/PDS (khối lượng PDS = 0,3 g/L, khối lượng FeZn-ZIFs = 0,2 g/L, [AF] = 30 mg/L, nhiệt độ phòng)

Kết quả từ Hình 7 cho thấy khả năng loại bỏ AF bởi hệ xúc tác FeZn-ZIFs/PDS đạt khá nhanh với hiệu suất hơn 88% chỉ sau 10 phút phản ứng. Khi tiếp tục tăng thời gian phản ứng đến 30 phút thì hiệu suất loại bỏ AF tăng đến 93,3% và gần như thay đổi không đáng kể khi tiếp tục tăng đến các mức 40 phút, 50 phút, 60 phút. Điều này có thể là do thời gian càng dài, càng tạo điều kiện cho sự sinh ra của các gốc tự do và đảm bảo đủ thời gian để chúng tấn công các phân tử AF. Theo đó, thời gian 30 phút là mức thời gian mà hệ phản ứng dần đạt đến trạng thái cân bằng nên tăng thêm thời gian thì hiệu suất loại bỏ AF vẫn duy trì ở khoảng 93%. Chính vì thế, 30 phút được xem là mức thời gian tối ưu để xúc tác FeZn-ZIFs kích hoạt PDS cho việc loại bỏ AF.

Bên cạnh đó, ảnh hưởng của nhiệt độ đến hiệu quả loại bỏ AF cũng được xem xét với các mức gồm nhiệt độ phòng, 40°C, 50°C và 60°C. Các thí nghiệm được thực hiện trong điều kiện cố định gồm 0,3 g/L lượng PDS, 0,2 g/L lượng FeZn-ZIFs, nồng độ AF

ban đầu là 30 mg/L và thời gian 30 phút. Kết quả được trình bày ở Hình 8.



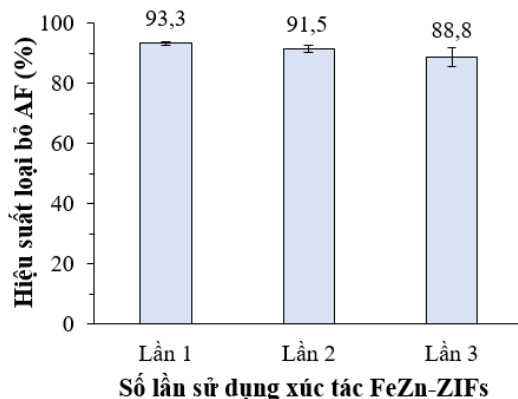
Hình 8. Ảnh hưởng của nhiệt độ đến hiệu suất loại bỏ AF của hệ FeZn-ZIFs/PDS (khối lượng PDS = 0,3 g/L, khối lượng FeZn-ZIFs = 0,2 g/L, [AF] = 30 mg/L, thời gian 30 phút)

Hình 8 cho thấy hệ xúc tác FeZn-ZIFs/PDS duy trì hiệu suất loại bỏ AF cao ở khoảng nhiệt độ khá rộng, từ nhiệt độ phòng đến 60°C. Tuy nhiên, khi tăng nhiệt độ ở mức 40°C, 50°C và 60°C, hiệu suất giảm khoảng 2% so với khi thực hiện ở nhiệt độ phòng. Theo lý thuyết, nhiệt độ tăng thúc đẩy tốc độ phản ứng tăng, dẫn đến sự sản sinh gốc sulfate nhanh hơn. Tuy nhiên, sự hiện diện của quá nhiều gốc tự do có thể dẫn đến các phản ứng tự dập tắt (phương trình 3 và 4), làm ảnh hưởng hiệu suất loại bỏ AF. Qua đó cho thấy, nhiệt độ cao đối với hệ xúc tác FeZn-ZIFs/PDS không có lợi cả về mặt hiệu quả

lẫn kinh tế. Chính vì thế, nhiệt độ phòng là mức phù hợp trong nghiên cứu này.

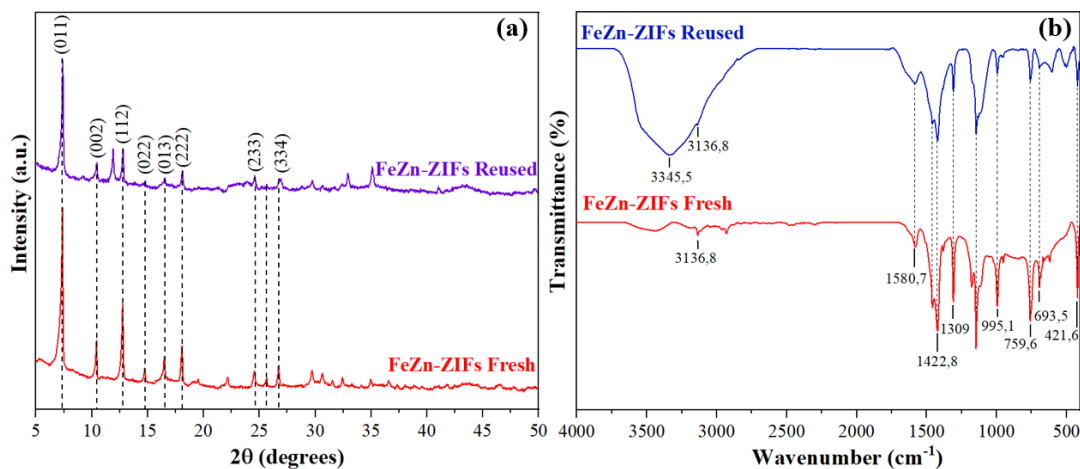
3.3. Khả năng thu hồi và tái sử dụng FeZn-ZIFs

Đối với vật liệu xúc tác dị thể, khả năng thu hồi và tái sử dụng mang ý nghĩa vô cùng quan trọng. Do đó, khả năng tái sử dụng của FeZn-ZIFs được nghiên cứu. Kết quả cho thấy FeZn-ZIFs vẫn duy trì hiệu quả loại bỏ AF đến 88,8% sau 3 lần sử dụng (Hình 9).



Hình 9. Hiệu suất loại bỏ AF bởi hệ FeZn-ZIFs/PDS sau các lần sử dụng (khối lượng PDS = 0,3 g/L, khối lượng FeZn-ZIFs = 0,2 g/L, [AF] = 30 mg/L, thời gian 30 phút, nhiệt độ phòng)

Vật liệu sau 3 chu kỳ sử dụng được tiến hành phân tích PXRD và FT-IR để xác định độ bền cấu trúc (Hình 10).



Hình 10. Giảm đồ PXRD (a) và phổ FT-IR (b) của FeZn-ZIFs trước và sau khi tái sử dụng

Kết quả cho thấy PXRD của FeZn-ZIFs tái sử dụng thể hiện đầy đủ các đỉnh đặc trưng tương tự với FeZn-ZIFs ban đầu, chỉ ra rằng vật liệu vẫn duy trì được cấu trúc tinh thể với độ kết tinh cao (Hình

10a). Hơn nữa, trên phổ FT-IR của FeZn-ZIFs sau 3 lần sử dụng cũng thể hiện hầu hết các khoảng dao động đặc trưng so với mẫu ban đầu (Hình 10b). Dao động dẫn dắt của các liên kết trong phối tử 2-MIM

(từ 600 đến 1500 cm^{-1}) còn hiện diện rõ ràng trong mẫu tái sử dụng. Đặc biệt là sự có mặt của đỉnh hấp thụ tại vị trí 421,6 cm^{-1} , đại diện cho liên kết kim loại-N, chứng tỏ rằng các liên kết cấu thành nên mạng lưới tinh thể FeZn-ZIFs vẫn được đảm bảo. Qua đó cho thấy vật liệu FeZn-ZIFs chẳng những mang khả năng xúc tác hiệu quả mà còn có cấu trúc bền vững đối với việc loại bỏ thuốc nhuộm AF trong sự hiện diện của PDS.

4. KẾT LUẬN

Xúc tác lưỡng kim FeZn-ZIFs đã được tổng hợp thành công bằng phương pháp nhiệt dung môi đơn giản tại nhiệt độ phòng. Phương pháp PXRD, FT-IR xác định FeZn-ZIFs có độ kết tinh cao, cấu trúc tinh thể và các nhóm chức đặc trưng tương đồng với khung nền ZIF-8. Việc pha tạp sắt vào khung ZIF-8 được thể hiện rõ ràng thông qua phương pháp EDX khi xác định vật liệu chứa đầy đủ các nguyên tố gồm C, N, Zn và Fe. Hình thái của FeZn-ZIFs được quan sát thông qua kính hiển vi điện tử quét có dạng hình khối với bề mặt trơn nhẵn, kích thước hạt trung bình khoảng 350 nm. Không những thế, FeZn-ZIFs vẫn duy trì được bản chất bền nhiệt của vật liệu ZIFs với

độ ổn định lên đến 350°C. Rõ ràng rằng, việc pha tạp ion sắt vào ZIF-8 chẳng những không làm phá vỡ cấu trúc của khung nguyên sơ mà còn góp phần làm đa dạng thành phần kim loại có trong vật liệu. Thật vậy, FeZn-ZIFs cho thấy hoạt tính xúc tác mạnh mẽ đối với thuốc nhuộm AF dựa trên quy trình oxy hóa nâng cao. Hệ xúc tác FeZn-ZIFs/PDS có khả năng loại bỏ đến 93,3% đối với dung dịch thuốc nhuộm AF nồng độ ban đầu 30 mg/L trong thời gian 30 phút, tại nhiệt độ phòng với sự hiện diện của 0,2 g/L chất xúc tác và 0,3 g/L chất oxy hóa. Qua đó cho thấy tiềm năng xúc tác của FeZn-ZIFs đối với việc loại bỏ thuốc nhuộm, đồng thời góp phần mở ra một con đường mới trong ứng dụng vật liệu ZIFs để xử lý môi trường.

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Bộ Giáo dục và Đào tạo, mã số B2023-TCT-22, thực hiện Chương trình phát triển Khoa học cơ bản trong lĩnh vực Hóa học, Khoa học sự sống, Khoa học trái đất và Khoa học biển giai đoạn 2017-2025 (Chương trình 562).

TÀI LIỆU THAM KHẢO (REFERENCES)

- Abdi, J. (2020). Synthesis of Ag-doped ZIF-8 photocatalyst with excellent performance for dye degradation and antibacterial activity. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 604, 125330. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.125330>
- Cao, C.-Y., Zhang, T., & Cong, Q. (2017). Adsorption of acid fuchsin onto the chitosan-montmorillonite composite. *Marine Georesources & Geotechnology*, 35(6), 799-805. <https://doi.org/10.1080/1064119X.2016.1240277>
- Elaoui, A., El Ouardi, M., Zbair, M., BaQais, A., Saadi, M., & Ahsaine, H. A. (2022). ZIF-8 metal organic framework materials as a superb platform for the removal and photocatalytic degradation of organic pollutants: a review. *RSC Advances*, 12(49), 31801-31817. <https://doi.org/10.1039/D2RA05717D>
- Hou, K., Pi, Z., Yao, F., Wu, B., He, L., Li, X., Wang, D., Dong, H., & Yang, Q. (2021). A critical review on the mechanisms of persulfate activation by iron-based materials: Clarifying some ambiguity and controversies. *Chemical Engineering Journal*, 407, 127078. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.127078>
- Jalalian, N., & Nabavi, S. R. (2020). Electrosprayed chitosan nanoparticles decorated on polyamide6 electrospun nanofibers as membrane for acid fuchsin dye filtration from water. *Surfaces and Interfaces*, 21, 100779. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2020.100779>
- Khudhair, E. M., Kareem, Y. S., Ammar, S. H., & Mahdi, A. S. (2023). Bimetallic (Fe/Zn-ZIF-8) crystals: Fabrication and adsorptive removal activity. *Materials Today: Proceedings*. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2023.04.058>
- Kurian, M. (2021). Advanced oxidation processes and nanomaterials-a review. *Clean Eng Technol*, 2, 100090. <https://doi.org/10.1016/j.clet.2021.100090>
- Li, Y., Dong, H., Xiao, J., Li, L., Hou, Y., Chu, D., Hou, X., Xiang, S., & Dong, Q. (2023). Ascorbic acid-assisted iron silicate composite activated peroxy disulfate for enhanced degradation of aqueous contaminants: Accelerated Fe (III)/Fe (II) cycle and the interaction between iron and silicate. *Chemical Engineering Journal*, 455, 140773. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.140773>
- Liu, J., Peng, C., & Shi, X. (2022). Preparation, characterization, and applications of Fe-based catalysts in advanced oxidation processes for organics removal: A review. *Environmental Pollution*, 293, 118565. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.118565>
- Manzoor, J., & Sharma, M. (2020). Impact of textile dyes on human health and environment. In *Impact of textile dyes on public health and the environment* (pp. 162-169): IGI Global.

- Mcyotto, F., Wei, Q., Macharia, D. K., Huang, M., Shen, C., & Chow, C. W. (2021). Effect of dye structure on color removal efficiency by coagulation. *Chemical Engineering Journal*, 405, 126674.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.126674>
- Mohamed, W. A., Fahmy, A., Helal, A., Ahmed, E. A., Elsayed, B. A., Kamoun, E. A., & Gad, E. A. (2022). Degradation of local Brilliant Blue R dye in presence of polyvinylidene fluoride/MWCNTs/TiO₂ as photocatalysts and plasma discharge. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 10(1), 106854.
<https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106854>
- Mphuthi, L. E., Erasmus, E., & Langner, E. H. (2021). Metal exchange of ZIF-8 and ZIF-67 nanoparticles with Fe (II) for enhanced photocatalytic performance. *ACS omega*, 6(47), 31632-31645.
<https://doi.org/10.1021/acsomega.1c04142>
- Rodrigues, A. F., Silva, A. F., Silva, F. L., Santos, K. M., Oliveira, M. P., Nobre, M. M., Catumba, B. D., Sales, M. B., Silva, A. R., Braz, A. K. S., Cavalcante, A. L., Alexandre, J. Y., Junior, P. G., Valerio, R. B., Bizerra, V. C., & Santos, J. C. (2023). A scientometric analysis of research progress and trends in the design of laccase biocatalysts for the decolorization of synthetic dyes. *Process Biochemistry*, 126, 272-291.
<https://doi.org/10.1016/j.procbio.2023.01.014>
- Shang, Y., Xu, X., Gao, B., Wang, S., & Duan, X. (2021). Single-atom catalysis in advanced oxidation processes for environmental remediation. *Chemical Society Reviews*, 50(8), 5281-5322.
<https://doi.org/10.1039/D0CS01032D>
- Sisi, A. J., Fathinia, M., Khataee, A., & Orooji, Y. (2020). Systematic activation of potassium peroxydisulfate with ZIF-8 via sono-assisted catalytic process: Mechanism and ecotoxicological analysis. *Journal of Molecular Liquids*, 308, 113018.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.113018>
- Thanh, M. T., Thien, T. V., Du, P. D., Hung, N. P., & Khieu, D. Q. (2018). Iron doped zeolitic imidazolate framework (Fe-ZIF-8): synthesis and photocatalytic degradation of RDB dye in Fe-ZIF-8. *Journal of Porous Materials*, 25, 857-869.
<https://doi.org/10.1007/s10934-017-0498-7>
- Wang, Z., Jiang, J., Pang, S., Zhou, Y., Guan, C., Gao, Y., Li, J., Yang, Y., Qiu, W., & Jiang, C. (2018). Is sulfate radical really generated from peroxydisulfate activated by iron (II) for environmental decontamination? *Environmental Science & Technology*, 52(19), 11276-11284.
<https://doi.org/10.1021/acs.est.8b02266>
- Wu, Z., Wang, Y., Xiong, Z., Ao, Z., Pu, S., Yao, G., & Lai, B. (2020). Core-shell magnetic Fe₃O₄@Zn/Co-ZIFs to activate peroxydisulfate for highly efficient degradation of carbamazepine. *Applied Catalysis B: Environmental*, 277, 119136.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.119136>
- Yang, H., Hu, S., Zhao, H., Luo, X., Liu, Y., Deng, C., Yu, Y., Hu, T., Shan, S., Zhi, Y., Su, H., & Zhi, Y. (2021). High-performance Fe-doped ZIF-8 adsorbent for capturing tetracycline from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*, 416, 126046.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.126046>
- Yu, B., Wang, F., Dong, W., Hou, J., Lu, P., & Gong, J. (2015). Self-template synthesis of core-shell ZnO@ZIF-8 nanospheres and the photocatalysis under UV irradiation. *Materials Letters*, 156, 50-53.
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2015.04.142>