

TỔNG HỢP VẬT LIỆU KHUNG HỮU CƠ KIM LOẠI CHỨA Zr (Zr-UiO66) VÀ ỨNG DỤNG ĐỂ XỬ LÝ ASENI TRONG MÔI TRƯỜNG NƯỚC

SYNTHESIS OF Zr-UiO66 METAL ORGANIC FRAMEWORK AND APPLICATION FOR ARSENIC TREATMENT IN WATER ENVIRONMENT

Lê Thị Trang^{1,*}, Đỗ Thị Mỹ Uyên¹, Nguyễn Đức Hải²

TÓM TẮT

Tình trạng ô nhiễm asen trong môi trường nước ngày càng tăng và điều này ảnh hưởng đến đời sống sinh hoạt của môi trường. Trong nghiên cứu này, chúng tôi tổng hợp vật liệu Zr-UiO66 để ứng dụng xử lý asen trong môi trường nước. Vật liệu Zr-UiO66 là một loại vật liệu rất mới, có độ bền cao, được tổng hợp bằng phương pháp dung nhiệt trong khoảng 24h ở 120°C. Sau khi kết tinh thu được tinh thể màu trắng đặc trưng của vật liệu. Kết quả thu được gồm phân tích được đặc trưng vật liệu Zr-UiO66, pH tối ưu bằng 7, thời gian tối ưu là 240 phút, tải trọng hấp phụ cực đại của vật liệu đạt 153,846mg/g, quá trình hấp phụ asen của vật liệu Zr-UiO66 trên các mẫu nước ngầm đều cho kết quả cao, các mẫu nước sau khi hấp phụ đều có nồng độ asen nhỏ hơn so với tiêu chuẩn cho phép.

Từ khóa: Asen, Zr-UiO66, môi trường nước.

ABSTRACT

Arsenic pollution in the water environment is increasing and this affects the daily life of the environment. In this research paper, we synthesize Zr-UiO66 material for arsenic removal application in water environment. Zr-UiO66 material is a very new, high-strength material, synthesized by heat capacity method in about 24 hours at 120°C. After crystallization, a characteristic white crystal of the material is obtained. The results obtained include the analysis of Zr-UiO66 material characteristics, the optimal pH is 7, the optimal time is 240 minutes, the maximum adsorption load of the material reaches 153,846mg /g, the arsenic adsorption process of Zr-UiO66 material on the groundwater samples have high results, the samples after adsorption have arsenic concentration much smaller than the allowed standards.

Keywords: arsenic, Zr-UiO66, water environment.

¹Lớp KTM1 - K13, Khoa Công nghệ Hóa, Trường Đại học Công nghiệp Hà Nội

²Khoa Công nghệ Hóa, Trường Đại học Công nghiệp Hà Nội

*Email: letrang0211@gmail.com

1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Ô nhiễm môi trường nói chung, môi trường nước nói riêng đã trở thành vấn đề rất cấp bách, liên quan đến đời sống sinh hoạt của con người. Các nguồn gây ô nhiễm rất đa dạng, các kim loại nặng trong đó có Asen là nguyên tố gây tác hại rất lớn. Nhiều nghiên cứu gần đây cho thấy,

Asen với nồng độ rất thấp đã có thể gây rối loạn nội tiết ảnh hưởng đến sức khỏe của con người, các công nghệ loại bỏ Asen càng trở lên cấp thiết và quan trọng. Hiện nay, có rất nhiều vật liệu hấp phụ Asen như là than hoạt tính (AC), zeolite, silicat, đất sét hoạt tính (Clay), cát mangan, oxit kim loại, các polimer tổng hợp như các chất trao đổi ion, polymer thiên nhiên (xenluloz, chitine, chitosan,...). Tuy nhiên các vật liệu trên chưa đáp ứng được tính hiệu quả (chất lượng và giá thành) của việc xử lý Asen trong môi trường. Một trong các vật liệu có khả năng hấp phụ tốt các hợp chất Asen vô cơ và hữu cơ như As (III), As (V) và roxarson (ROX) với dung lượng hấp phụ và tốc độ hấp phụ cao chính là vật liệu khung hữu cơ kim loại (MOFs), điển hình là vật liệu UiO-66 có chứa zirconium kí hiệu Zr-UiO66 [1].

Bản thân vật liệu Zr-UiO66 có hoạt tính xúc tác do đó làm tăng tốc độ oxy hóa As và cuối cùng làm tăng hiệu quả xử lý các dạng Asen cả vô cơ và hữu cơ trong nước. Mặt khác các loại vật liệu Zr-UiO66 có độ bền thủy nhiệt và bền trong môi trường nước, dễ tái sinh, đồng thời bản thân các thành phần vật liệu trên không gây độc hại và ô nhiễm thứ cấp cho nguồn nước sau xử lý vì vậy phù hợp với xử lý môi trường nước cấp, nước sinh hoạt và nước uống. Vì vậy, nghiên cứu tập trung tổng hợp vật liệu UiO66 và ứng dụng xử lý asen trong môi trường nước.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Tổng hợp vật liệu Zr-UiO66

Dung dịch 1: Cân 13,28g H₂BDC + 6,96g NaOH dư, thêm 116ml nước, cho vào cốc 500ml. Siêu âm 40 phút.

Dung dịch 2: Cân 25,76g ZrOCl₂·8H₂O, thêm 77,28ml nước, cho vào cốc 250ml. Siêu âm 250ml trong 40 phút.

Cho từ từ dung dịch 2 vào dung dịch 1 trên máy khuấy đều, lập tức xuất hiện kết tủa trắng. Sau khi nhỏ xong, tiếp tục khuấy trong 48h. Dung dịch tạo thành có màu trắng.

Sau đó lọc dung dịch, rửa bằng nước nóng (65°C) sao cho tỉ lệ giữa mẫu và nước là 1:8 (1ml dung dịch: 8ml nước), khuấy, lọc. Sau đó sấy với nhiệt độ 110°C trong 24h, nghiền nhỏ chất rắn trắng thu được sau khi sấy.

2.2. Các phương pháp đặc trưng vật liệu

- Phương pháp quang phổ hấp thụ hồng ngoại (IR).
- Phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD).
- Phương pháp đẳng nhiệt hấp phụ - giải hấp phụ Nitơ (BET).
- Phương pháp phổ tán sắc năng lượng tia X (EDX).

2.3. Nghiên cứu khảo sát tính hấp phụ asen (V) của vật liệu Zr-UiO66

2.3.1. Xây dựng đường chuẩn của asen (V)

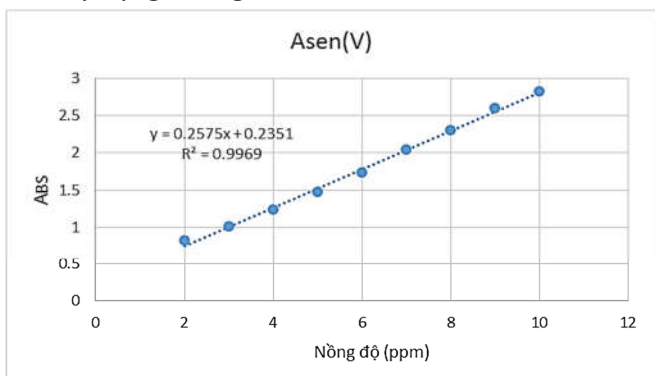
Pha dung dịch asen (V) với nồng độ giảm dần từ dung dịch chuẩn asen (V) 1000ppm. Sau đó đổ ra cốc 50ml và cho thêm 4ml dung dịch thuốc thử bít kín miệng cốc và để phản ứng xảy ra trong 30 phút. Tiến hành đo các dung dịch ở trên với các điều kiện tối ưu đã khảo sát trên máy đo UV-Vis với bước sóng khảo sát 858nm.

2.3.2. Quy trình thí nghiệm đánh giá hoạt tính hấp thụ asen (V) của vật liệu Zr-UiO66

- Khảo sát ảnh hưởng của pH đến khả năng xử lý asen (V) của vật liệu.
- Khảo sát ảnh hưởng của thời gian đến khả năng xử lý asen (V) của vật liệu.
- Phương trình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Xây dựng đường chuẩn



Hình 1. Đường chuẩn asen (V)

Phương trình đường chuẩn của Asen(V) là:

$$y = 0,2575x + 0,2351$$

3.2. Kết quả phân tích đặc trưng vật liệu

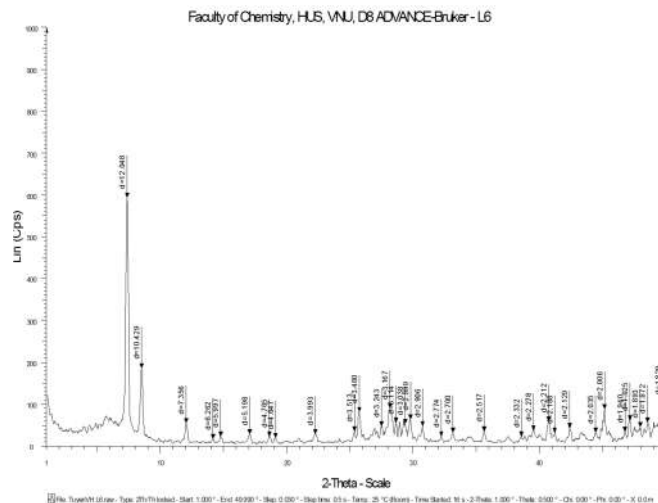
3.2.1. Phổ nhiễu xạ tia X (XRD)

Quan sát phổ XRD của mẫu Zr-UiO66 ở hình 2 cho thấy xuất hiện các nhóm pic đặc trưng của vật liệu Zr-UiO66 đó là các pic nhiễu xạ ở góc 2θ ~ 7,34°, 8,48° phù hợp với công trình công bố [2].

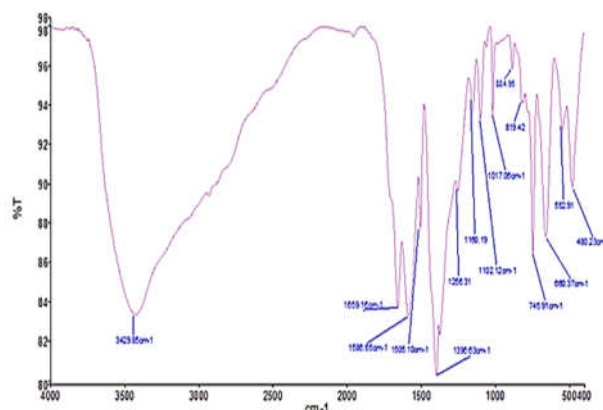
3.2.2. Phổ hồng ngoại (IR)

Từ phổ hồng ngoại (IR) của mẫu Zr-UiO66 (hình 3) cho thấy các pic 1390,63 và 1580,65cm⁻¹ đặc trưng cho liên kết C=O và C-O của nhóm cacboxylat của linker BDC. Pic 1506,10cm⁻¹ đặc trưng cho liên kết C=C trong vòng thơm của linker BDC. Pic tại 745,81cm⁻¹ đặc trưng cho liên kết Zr-

O. Do vậy, qua phổ IR ta có thể nhận định rằng có sự tồn tại của các nhóm chức đặc trưng trong phân tử của Zr-UiO66.

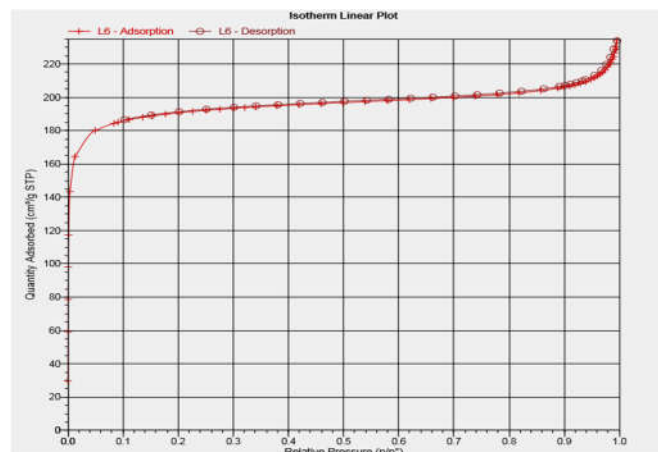


Hình 2. Phổ nhiễu xạ tia X của vật liệu Zr-UiO66



Hình 3. Phổ IR của Zr-UiO66

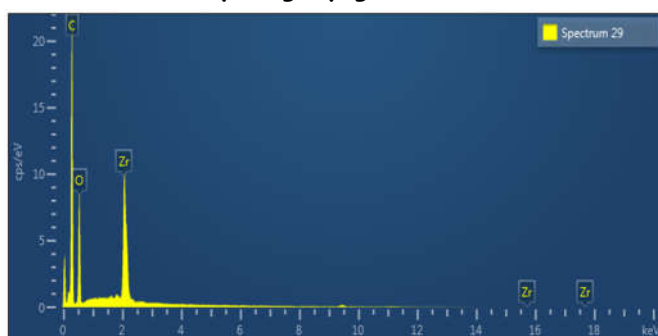
3.2.3. Kết quả đo đẳng nhiệt hấp phụ - giải hấp phụ N₂ theo BET của Zr-UiO66



Hình 4. Đường đẳng nhiệt hấp phụ/giải hấp phụ N₂ của Zr-UiO66

Trên giản đồ BET của mẫu vật liệu Zr-UiO66 thấy xuất hiện vòng trễ dạng I (hình 4) là vật liệu có cấu trúc vi mao quản với diện tích bề mặt riêng 597,38m²/g.

3.2.4. Phổ tán xạ năng lượng tia X (EDX)



Hình 5. Phổ tán xạ năng lượng tia X (EDX) của Zr-UiO66

Bảng 1. Thành phần nguyên tố có trong Zr-UiO66

Nguyên tố	C	O	Zr	Các chất khác
Khối lượng (%)	60,00	29,43	10,56	0,01

Từ kết quả phân tích phổ tán xạ năng lượng tia X (EDX) hình 5 và bảng 1 cho thấy trong mẫu Zr-UiO66 hàm lượng các nguyên tố gồm có Zr (10,56%), O (29,43%) và C (60,00%). Đây cũng chính là các nguyên tố có trong thành phần của vật liệu Zr-UiO66.

3.3. Kết quả khảo sát tính chất hấp phụ arsen (v) của mẫu vật liệu Zr-UiO66

3.3.1. Khảo sát ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ arsen (V) của vật liệu

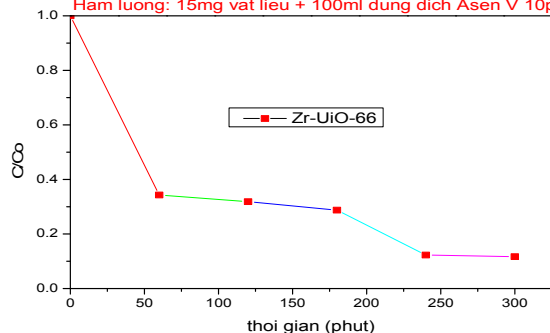
Bảng 2. Khảo sát pH đến khả năng hấp phụ arsen(V) của Zr-UiO66

pH	C ₀	C _t	Hiệu suất xử lý (%)	q (mg/g)
3	10	2,81	71,9	47,933
7	10	3,17	68,3	45,533
10	10	5,15	48,5	32,333

Từ bảng 2 cho thấy, khoảng pH = 3 giúp vật liệu hấp phụ tốt nhất, nhưng các khảo sát tiếp theo chúng tôi chọn pH = 7 để khảo sát là phù hợp nhất, vì pH = 7 môi trường trung tính, không phải xử lý tiếp theo, sự chênh lệch dung lượng hấp phụ giữa pH = 3 và pH = 7 không nhiều.

3.3.2. Khảo sát ảnh hưởng của thời gian đến khả năng hấp phụ arsen (V) của vật liệu

Do thí so sánh C/Co mẫu vật liệu Zr-UiO-66 ở các thời điểm khác nhau
Hàm lượng: 15mg vật liệu + 100ml dung dịch Asen V 10ppm



Hình 6. Đồ thị khảo sát ảnh hưởng của thời gian đến khả năng xử lý arsen (V) của Zr-UiO66

Dựa vào hình 6 ta có thể thấy rằng: Hiệu quả xử lý và dung lượng hấp phụ tại các thời điểm 60 phút, 120 phút và

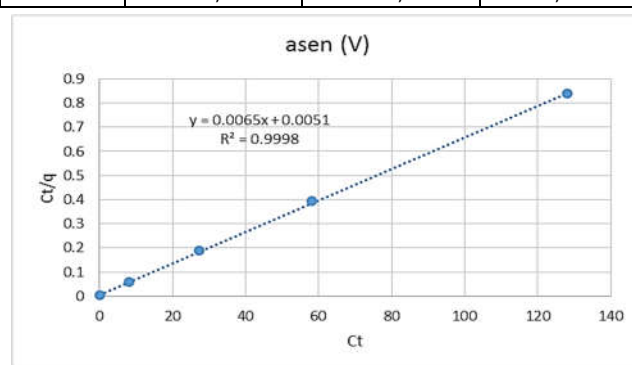
180 phút đạt 43,663mg/g, 45,284mg/g, 47,345mg/g. Dung lượng hấp phụ của vật liệu Zr-UiO66 tăng đến thời điểm 240 phút đạt dung lượng hấp phụ là 58,296mg/g và ở thời điểm 300 phút sau đó thì dung lượng hấp phụ gần như không có sự thay đổi đạt 58,685mg/g.

Như vậy, chọn thời gian hấp phụ tối ưu của vật liệu Zr-UiO66 là 240 phút cho các khảo sát tiếp theo.

3.3.3. Xác định tải trọng của vật liệu Zr-UiO66

Bảng 3. Kết quả khảo sát tải trọng hấp phụ của vật liệu Zr-UiO66 với arsen(V)

C ₀ (ppm)	C _t (ppm)	q (mg/g)	C _t /q
10	0,12	65,867	0,002
30	8,2	145,333	0,056
50	28	146,667	0,187
80	57,7	148,667	0,392
150	127,02	153,2	0,836



Hình 7. Phương trình tuyến tính Langmuir hấp phụ As(V) của vật liệu Zr-UiO66

Từ phương trình dạng tuyến tính Langmuir hình 7, ta tính được tải trọng hấp phụ cực đại của vật liệu Zr-UiO66 đối với As(V) là:

$$q_{\max} = 1/0,0065 = 153,846 \text{ (mg/g)}$$

Có thể thấy vật liệu Zr-UiO66 vừa tổng hợp được có tải trọng hấp phụ cực lớn đạt 153,846mg/g.

4. KẾT LUẬN

Từ quá trình nghiên cứu, nhóm tác giả thu được một số kết quả như sau:

- Đã tổng hợp được vật liệu khung hữu cơ kim loại Zr-UiO66.

- Đã tiến hành đặc trưng vật liệu bằng các phương pháp hóa lý hiện đại như IR, XRD, BET, EDX cho thấy vật liệu tổng hợp được có diện tích bề mặt riêng lớn 597,38m²/g.

- Đã tiến hành khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình hấp phụ Asen (V). Kết quả khảo sát cho thấy vật liệu tổng hợp được có tải trọng hấp phụ cực đại lớn đạt 153,846mg/g.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Hoskins, B. F. R., 1960. *Hydrogen Storage in Microporous Metal-organic Frameworks with Exposed Metal Sites*. R. J. Chem. Educ 37: 134.
- [2]. Cote A. P., A. I. Benin, et al., 2005. *Porous, crystalline, covalent organic frameworks*. Science 310(5751): 1166-1170.