

NGHIÊN CỨU HẤP PHỤ Pb(II) TRONG NƯỚC BẰNG VẬT LIỆU ZIF-67/rGO

ĐINH VĂN TẠC, TRƯƠNG THỊ THÙY LINH, VŨ THỊ DUYÊN, VŨ THẮNG NGUYỄN,
PHAN THỊ NHẬT LINH, NGUYỄN TRẦN YẾN NHI, HÀ THỊ THỊ ĐOAN,
LÊ THỊ THÚY VY, LÊ THỊ KIM LIÊN, ĐÀO QUỲNH NHI -
Trường Đại học Sư Phạm - Đại học Đà Nẵng

SUMMARY:

A STUDY ON ADSORPTION OF Pb(II) FROM AQUEOUS SOLUTION WITH MATERIAL ZIF-67/rGO

In this work, an adsorbent was fabricated by the in-site assembly of zeolitic imidazolate framework-67 (ZIF-67) on reduced graphene oxide (rGO) hydrogel. The adsorption property of the rGO/ZIF-67 aerogel toward Pb(II) was studied via batch adsorption experiment: effects of pH, time, temperature, initial concentration. It was determined that for adsorption of Pb(II) from aqueous solutions using ZIF-67/rGO the best pH range was around pH 5 = 6. According to kinetic fitting tests, the adsorption property was in accord well with the pseudo-second-order model, revealing that the adsorption process was chemisorption; the results of the isothermal model conform to the both Langmuir and Freundlich isotherm adsorption models. Maximum Langmuir adsorption capacity of ZIF-67/rGO for Pb(II) is 833.33 mg/g, which is much higher than the capacity on other adsorbents. The thermodynamic parameter obtained from the experimental data demonstrated that process is spontaneous and endothermic.

Key words: ZIF-67; rGO; ZIF-67/rGO; adsorbent; Pb(II).

I. ĐẶT VẤN ĐỀ

Nước là yếu tố quan trọng trong nhiều quá trình công nghiệp. Nếu không được kiểm soát, nước thải công nghiệp có thể sẽ là nguồn ô nhiễm rất độc hại. Các hợp chất hữu cơ và các kim loại nặng phát sinh từ các quá trình công nghiệp hiện đại, nếu thải ra ngoài môi trường, có thể gây tác động tiêu cực đến sức khỏe con người và gây ra các thảm họa môi trường. Nhiều phương pháp xử lý kim loại nặng trong nước thải đã được nghiên cứu và áp dụng như: kết tủa hóa học, trao đổi ion, hấp phụ, điện hóa, keo tụ... , trong đó, hấp phụ là phương pháp hiệu quả và kinh tế với thiết kế và vận hành đơn giản[1].

ZIF-67 thuộc nhóm vật liệu khung hữu cơ - kim loại (MOFs) là nhóm vật liệu xốp, dạng tinh thể lai hữu cơ - vô cơ được hình thành từ những ion kim loại Co^{2+} và 2-methyl-imidazolate để tạo thành cấu trúc mạng không gian 3 chiều xác định. ZIF-67 có nhiều ưu điểm như diện tích bề mặt riêng lớn, có hệ thống mao quản

đồng đều, có nhiều tâm xúc tác và hấp phụ ngay trên bề mặt vật liệu[2].

Graphene oxide dạng khử (rGO) là sản phẩm thu được từ graphene oxide (GO) hay graphite oxide (GrO) và các tác nhân khử mạnh như hydrazine hay $NaBH_4$, bằng phương pháp nhiệt hay quang xúc tác bằng tia UV. rGO đang được các nhà khoa học quan tâm nghiên cứu do có các tính chất đặc biệt như độ dẫn điện cao, bề mặt hoạt động lớn, và tính chất xúc tác điện hoá đặc biệt[3].

Nhằm tăng khả năng ứng dụng của rGO trong các lĩnh vực khác nhau, các nhà khoa học đã thực hiện biến tính bằng các hợp chất vô cơ cũng như hữu cơ. Trong số đó thì vật liệu ZIF-67/rGO được nghiên cứu ứng dụng trong nhiều lĩnh vực, trong đó bao gồm hấp phụ các ion kim loại nặng trong nước với dung lượng hấp phụ cao, tốc độ hấp phụ lớn[1, 4].

Bài báo này trình bày kết quả khảo sát quá trình hấp phụ ion Pb(II) trong nước bằng vật liệu ZIF-67/rGO.

II. THỰC NGHIỆM

1. Hóa chất, thiết bị

Các hóa chất sử dụng trong nghiên cứu bao gồm: graphit, KMnO_4 , H_2SO_4 , H_3PO_4 , H_2O_2 , NaCl , NaOH , HCl , etanol, DMF , $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, CH_3COOH . Các hóa chất còn độ tinh khiết phân tích, có nguồn gốc Trung Quốc.

Thiết bị sử dụng trong quá trình tổng hợp vật liệu bao gồm cân phân tích, máy khuấy từ, máy siêu âm, tủ sấy, tủ sấy chân không. Để xác định pH của dung dịch sử dụng máy đo pH ORION A221. Máy ASAP2020 để xác định diện tích bề mặt riêng. Nồng độ ion $\text{Pb}(\text{II})$ được xác định bằng phương pháp điện hóa, đo trên máy Autolab (PGSTAT302N + FRA2) có kết nối với máy tính.

2. Tổng hợp vật liệu

ZIF-67/rGO được tổng hợp theo quy trình được trình bày trong tài liệu [1], gồm 4 giai đoạn:

Giai đoạn 1: Oxy hóa graphit thành graphit oxit (GrO) bằng cách sử dụng các tác nhân oxy hóa KMnO_4 , H_2O_2 trong môi trường H_2SO_4 , H_3PO_4 đặc;

Giai đoạn 2: Tách lớp GrO bằng phương pháp siêu âm thu huyền phù graphen oxit (rGO);

Giai đoạn 3: Khử rGO bằng tác nhân khử acidascorbic thu graphen oxit dạng khử (rGO);

Giai đoạn 4: Tổng hợp ZIF-67 trên rGO trong dung môi chứa hỗn hợp etanol: nước cất: DMF theo tỉ lệ khối lượng là 1:1:1.

Vật liệu ZIF-67/rGO sau khi tổng hợp được xác định diện tích bề mặt riêng bằng phương pháp BET. Điểm đẳng điện

của vật liệu (pH_i) được xác định bằng cách cho 0,2g vật liệu vào 100ml dung dịch NaCl 0,1M có pH = 2 - 12. Xác định lại pH của dung dịch sau 48h. Từ đó thị phụ thuộc của ΔpH vào pH xác định được pH_i.

3. Hấp phụ Pb(II)

Cho 2mg vật liệu vào 10ml dung dịch có chứa ion Pb^{2+} 100ppm, khuấy đều trong 80 phút ở nhiệt độ 30°C. Sau khi hấp phụ, lọc lấy dung dịch và xác định nồng độ Pb^{2+} có trong dung dịch bằng phương pháp von-ampe xung vi phân (DPV) trên máy Autolab (PGSTAT302N + FRA2) có kết nối với máy tính.

Hiệu suất quá trình hấp phụ và dung lượng hấp phụ được tính theo công thức:

$$H = \frac{C_0 - C_1}{C_0} \cdot 100\% \text{ và } q = \frac{(C_0 - C_1)V}{m}$$

trong đó: C_0 ; C_1 lần lượt là nồng độ dung dịch trước và sau khi hấp phụ (mg/l); H là hiệu suất hấp phụ (%); q là dung lượng hấp phụ (mg/g); V: thể tích dung dịch (l); m: khối lượng vật liệu hấp phụ (mg).

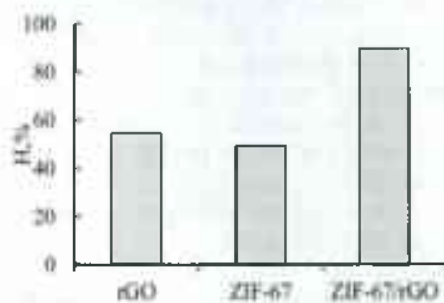
4. Khảo sát quá trình hấp phụ Pb(II)

Các khảo sát được thực hiện bao gồm: ảnh hưởng của pH môi trường; động học quá trình hấp phụ (ảnh hưởng của thời gian); mô hình hấp phụ đẳng nhiệt (ảnh hưởng của nồng độ đầu Pb^{2+}) và nhiệt động học hấp phụ (ảnh hưởng của nhiệt độ).

III. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

1. Thăm dò khả năng hấp phụ của vật liệu

Vật liệu hấp phụ sau khi chế tạo (rGO, ZIF-67, ZIF-67/rGO) được đem thử khả năng hấp phụ $\text{Pb}(\text{II})$ trong nước. Hiệu suất hấp phụ $\text{Pb}(\text{II})$ từ dung dịch nồng độ 100ppm, pH = 5 sau 80 phút được trình bày ở Hình 1.



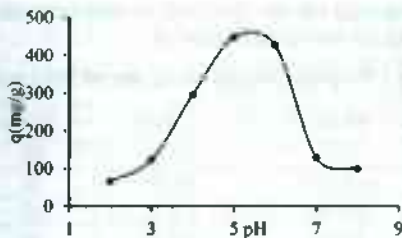
Hình 1. Hiệu suất hấp phụ $\text{Pb}(\text{II})$

Kết quả thăm dò cho thấy cả rGO và ZIF-67 đều có khả năng hấp phụ $\text{Pb}(\text{II})$ trong nước, hiệu suất hấp phụ của hai loại vật liệu này tương đương nhau: $H \approx 50\%$. Điều thú vị là, biến tính rGO bằng ZIF-67 làm tăng mạnh khả năng hấp phụ của vật liệu, hiệu suất hấp phụ tăng gần 2 lần so với vật liệu đơn ban đầu: $H \approx 90\%$. Điều này hoàn toàn phù hợp với kết quả đo diện tích bề mặt BET của vật liệu, theo đó ZIF-67/rGO có diện tích bề mặt bằng 1872 m^2/g lớn hơn nhiều so với vật liệu đơn rGO (200 m^2/g) và ZIF-67 (1330 m^2/g). Sự gia tăng đáng kể diện tích bề mặt ở vật liệu ZIF-67/rGO có thể liên quan đến việc tổng hợp ZIF-67 trên nền rGO đã giới hạn sự phát triển kích thước của các hạt tinh thể ZIF-67 [1, 4].

2. Khảo sát quá trình hấp phụ Pb(II)

2.1. Ảnh hưởng của pH

Kết quả khảo sát ảnh hưởng pH đến khả năng hấp phụ $\text{Pb}(\text{II})$ của ZIF-67/rGO được thể hiện trên Hình 2.



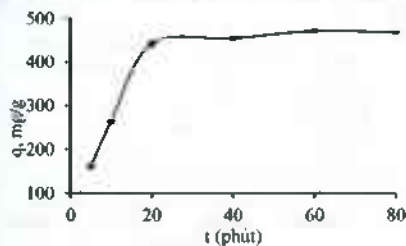
Hình 2. Ảnh hưởng của pH đến dung lượng hấp phụ Pb(II) của ZIF-67/rGO

Hình 2 cho thấy, tăng pH từ 2 đến 8 dung lượng hấp phụ Pb(II) tăng nhanh, sau đó giảm mạnh. Dung lượng hấp phụ đạt cực đại nằm trong khoảng pH = 5-6. Ở pH = 5 dung lượng hấp phụ Pb²⁺ của ZIF-67/rGO đạt 448mg/g.

Điều này có thể được giải thích dựa vào ảnh hưởng của pH đến điện tích của vật liệu và các dạng tồn tại của Pb(II) trong các môi trường pH khác nhau. Thực vậy, điểm đẳng điện của ZIF-67/rGO xác định bằng thực nghiệm là pH_{pI} = 4,8, điều này có nghĩa là trong môi trường pH < 4,8 vật liệu sẽ mang điện tích dương, còn trong môi trường pH > 4,8 vật liệu sẽ mang điện tích âm. Trong khi Pb(II) tùy thuộc vào pH môi trường có thể tồn tại ở dạng hạt mang điện tích dương (Pb²⁺; Pb(OH)⁺), trung hòa (Pb(OH)₂) hay hạt mang điện tích âm (Pb(OH)⁻; Pb(OH)₂⁻²). Trong môi trường acid mạnh Pb(II) tồn tại chủ yếu ở dạng Pb²⁺, lực đẩy tĩnh điện với vật liệu cũng mang điện tích dương gây bất lợi cho quá trình hấp phụ, do vậy dung lượng hấp phụ nhỏ. Tương tự trong môi trường pH > 7 Pb(II) tồn tại chủ yếu ở dạng trung hòa (Pb(OH)₂) và dạng anion (Pb(OH)₂⁻) trong khi vật liệu mang điện tích âm, do đó cũng không thuận lợi cho quá trình hấp phụ. Trong môi trường pH = 5-6 Pb²⁺ bị thủy phân một phần tạo thành Pb(OH)⁺, dễ dàng hấp phụ lên trên bề mặt vật liệu bị deproton hóa và mang điện tích âm, do vậy dung lượng hấp phụ đạt giá trị lớn nhất.

2.2. Động học của quá trình hấp phụ

Kết quả khảo sát ảnh hưởng của thời gian cho thấy, trong khoảng thời gian từ 5 phút đến 80 phút, dung lượng hấp phụ Pb(II) của vật liệu ZIF-67/rGO tăng nhanh sau đó thay đổi chậm. Quá trình hấp phụ được xác định đạt cân bằng sau thời gian 60 phút (Hình 3).



Hình 3. Sự phụ thuộc của dung lượng hấp phụ Pb(II) của vật liệu ZIF-67/rGO vào thời gian

Động học của quá trình hấp phụ Pb(II) bởi vật liệu ZIF-67/rGO được đánh giá thông qua hai mô hình động học biểu kiến bậc nhất và bậc hai[1]:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$$

$$\frac{t}{q_e - q_t} = \frac{1}{k_2 q_e} + k_2 t$$

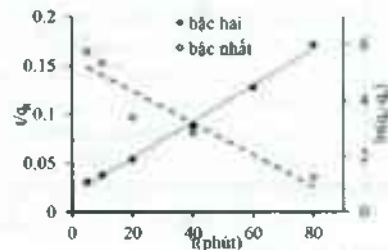
Trong đó, q_e và q_t là dung lượng hấp phụ ở thời điểm cân bằng và ở thời điểm t (mg/g); k_1 , k_2 là hằng số tốc độ của quá trình hấp phụ biểu kiến bậc 1 (phút⁻¹) và bậc 2 (g mg⁻¹ phút⁻¹).

Để đánh giá mức độ phù hợp của các mô hình động học đối với số liệu thực nghiệm, xác định sai số trung bình tương đối:

$$ARE(\%) = \frac{|q_{e, \text{cal}} - q_{e, \text{exp}}|}{q_{e, \text{exp}}} \cdot 100\%$$

Trong đó, $q_{e, \text{cal}}$, $q_{e, \text{exp}}$ là dung lượng hấp phụ cân bằng theo tính toán và theo thực nghiệm.

Từ số liệu về ảnh hưởng của thời gian đến dung lượng hấp phụ của vật liệu xây dựng đồ thị mô tả động học hấp phụ biểu kiến bậc 1 và bậc 2 (Hình 4).



Hình 4. Đồ thị mô tả động học hấp phụ biểu kiến bậc 1 và bậc 2 của quá trình hấp phụ Pb(II)

Kết quả hồi quy tuyến tính thu được các phương trình động học:

Bậc 1: $\ln(q_e - q_t) = 5,4723 - 0,0571.t$, $R^2 = 0,8817$

Bậc 2: $1/q_t = 0,0182 + 0,00196.t$, $R^2 = 0,9962$

Từ các giá trị độ dốc và đoạn cắt với trục tung của các đường tuyến tính, xác định các giá trị k_1 , k_2 , $q_{e, \text{cal}}$ và ARE (Bảng 1).

Bảng 1: Các tham số của phương trình động học biểu kiến

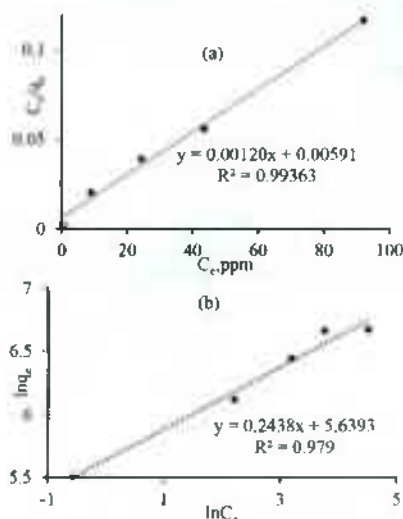
Mô hình	k	R ²	q _{e,cal}	ARE (%)
Bậc 1	0,0571	0,8817	238,0	49,5
Bậc 2	2,1.10 ⁻⁴	0,9962	510,2	8,2

Thực nghiệm cho thấy, mô hình động học biểu kiến bậc hai có các hệ số tin cậy gần bằng 1 ($R^2 = 0,9962$) và sai số trung bình không quá lớn (ARE = 8,2%). Trong khi mô hình động học biểu kiến bậc 1 có $R^2 = 0,8817$ và ARE = 49,5%. Từ đó có thể cho rằng mô hình động học

biểu kiến bậc 2 mô tả quá trình hấp phụ phù hợp hơn so với mô hình biểu kiến bậc 1. Hằng số tốc độ và dung lượng hấp phụ cân bằng tính được từ phương trình động học biểu kiến bậc 2 của quá trình hấp phụ Pb(II) bằng ZIF-67/rGO là $k_2 = 2,1.10^{-4} \text{ g mg}^{-1} \text{ phút}^{-1}$ và $q_{\text{cao}} = 510,2 \text{ mg/g}$.

2.3. Phương trình hấp phụ đẳng nhiệt

Từ các số liệu thực nghiệm về ảnh hưởng của nồng độ đầu của Pb^{2+} đến dung lượng hấp phụ của vật liệu, khảo sát cân bằng hấp phụ theo mô hình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir và Freundlich (Hình 5).



Hình 5. Đồ thị hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir (a) và Freundlich (b) của Pb(II) lên vật liệu ZIF-67/rGO

Kết quả khảo sát cho thấy, quá trình hấp phụ Pb(II) bởi ZIF-67/rGO phù hợp với cả hai mô hình đẳng nhiệt. Tuy nhiên mức độ phù hợp với mô hình Freundlich ($R^2 \approx 0,979$) kém hơn so với mô hình Langmuir ($R^2 \approx 0,994$). Điều này chứng tỏ các tâm hấp phụ trên bề mặt vật liệu này tương đối đồng nhất và hiện tượng hấp phụ đơn lớp chiếm ưu thế hơn.

Từ các phương trình đẳng nhiệt xác định giá trị dung lượng hấp phụ cực đại q_{max} ; hằng số Langmuir K_L ; K_f ; hằng số Freundlich và hệ số di thể n như Bảng 2.

Bảng 2: Các tham số đẳng nhiệt dạng tuyến tính

Mô hình	q_{max} , mg/g	K_L	K_f	1/n
Freundlich	-	-	281,27	0,2438
Langmuir	833,33	0,0203	-	-

Kết quả tính toán theo mô hình Langmuir cho thấy, dung lượng hấp phụ cực đại của ZIF-67/rGO đối với Pb(II) bằng 833,33 mg/g. So với các loại vật liệu biến tính khác

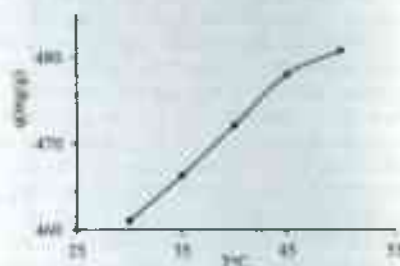
trên nền rGO vật liệu ZIF-67/rGO có dung lượng hấp phụ cực đại lớn hơn rất nhiều (Bảng 3).

Bảng 3: Dung lượng hấp phụ cực đại theo mô hình Langmuir

Vật liệu	q_{max} , mg/g	Tài liệu
rGO	58,04	[5]
$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{rGO}$	30,68	[6]
NF/rGO	121,6	[7]
S/rGO	592,16	[8]
ZIF-67/rGO	833,33	Bài báo này

2.4. Nhiệt động học hấp phụ

Hình 6 biểu diễn ảnh hưởng của nhiệt độ đến dung lượng hấp phụ Pb(II) của vật liệu ZIF-67/rGO. Kết quả thực nghiệm cho thấy, tăng nhiệt độ từ 30°C đến 50°C dung lượng hấp phụ tăng dần.



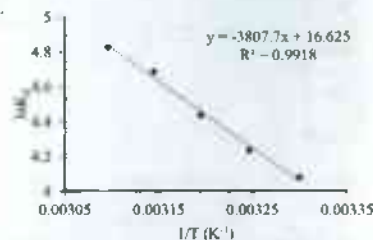
Hình 6. Ảnh hưởng của nhiệt độ đến dung lượng hấp phụ Pb(II) của ZIF-67/rGO

Từ ảnh hưởng của nhiệt độ đến quá trình hấp phụ tiến hành xác định các tham số nhiệt động học của quá trình hấp phụ bao gồm ΔH° , ΔS° và ΔG° .

Theo phương trình van't-Hoff ta có mối quan hệ giữa ΔH° và ΔS° của quá trình hấp phụ với $\ln K_c$:

$$\ln K_c = \ln \frac{q_e}{C_e} = \frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R}$$

Đồ thị phụ thuộc của $\ln K_c$ vào $1/T$ được đưa ra trong Hình 7.



Hình 7. Đồ thị xác định các thông số nhiệt động của quá trình hấp phụ Pb(II) lên ZIF-67/rGO

Từ phương trình hồi quy tuyến tính thu được suy ra $\Delta H^\circ = 31,66 \text{ kJ/mol}$, $\Delta S^\circ = 138,3 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

ΔG° được xác định theo phương trình Gibbs-Helmholtz: $\Delta G^\circ_{298} = \Delta H^\circ_{298} - T \Delta S^\circ_{298} \approx -9,53 \text{ kJ/mol} < 0$. Như vậy quá trình hấp phụ Pb(II) lên ZIF-67/rGO ở điều kiện chuẩn, 25°C là quá trình tự diễn biến và thu nhiệt.

IV. KẾT LUẬN

Biến tính rGO bằng ZIF-67 làm tăng mạnh khả năng hấp phụ Pb(II) của vật liệu.

Quá trình hấp phụ Pb(II) của vật liệu ZIF-67/rGO diễn ra thuận lợi nhất trong môi trường pH = 5 ÷ 6. Đã xác định được, sự hấp phụ Pb(II) lên ZIF-67/rGO tuân theo mô hình động học biểu kiến bậc 2 và được mô tả bằng cả hai mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir và Freundlich. Dung lượng hấp phụ cực đại của ZIF-67/rGO theo mô hình Langmuir: $q_{\text{max}} = 833,33 \text{ mg/g}$, lớn hơn đáng kể so với các loại vật liệu hấp phụ biến tính khác trên nền rGO. Đã chứng minh được, quá trình hấp phụ Pb(II) lên ZIF-67/rGO ở điều kiện chuẩn, 25°C là quá trình tự diễn biến và thu nhiệt.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Menghui Zhao, Alemtsehay Tesfay Reda, and Dongxiang Zhang. "Reduced Graphene Oxide/ZIF-67 Aerogel Composite Material for Uranium Adsorption in Aqueous Solutions", *ACS Omega*, 5, 2020, 8012-8022.
- [2] Morozan A., Jaouen F. "Metal organic frameworks for electrochemical applications", *Energy and Environmental Science*, Vol.5, Iss.11, 2012, pp.9269-9290.
- [3] Paulchamy B, Arthi G and Lignesh BD, "A Simple Approach to Stepwise Synthesis of Graphene Oxide Nanomaterial", *Journal of Nanomedicine & Nanotechnology*, 6, 2015, 1000253. <https://doi.org/10.4172/2157-7439.1000253>
- [4] Huynh Truong Ngo, "Voltammetric Determination of Rhodamine B Using a ZIF-67/Reduced Graphene Oxide Modified Electrode", *Journal of Nanomaterials*, Volume 2020, Article ID 4679061, 14 pages. <https://doi.org/10.1155/2020/4679061>
- [5] Chunjuan Gao, Zeliang Dong, Xiaocui Hao, Ying Yao, and Shuyuan Guo, "Preparation of Reduced Graphene Oxide Aerogel and Its Adsorption for Pb(II)", *ACS Omega*, 5(17), 2020 May 5, 9903-9911.
- [6] Cao W.; Ma Y.; Zhou W.; Guo L. One-pot hydrothermal synthesis of rGO-Fe₃O₄ hybrid nanocomposite for removal of Pb(II) via magnetic separation. *Chem. Res. Chin. Univ.*, 31, 2015, 508-513.
- [7] Lingamdinne L. P.; Koduru J. R.; Chang Y.-Y.; Karri R. R. Process optimization and adsorption modeling of Pb(II) on nickel ferrite-reduced graphene oxide nano-composite. *J. Mol. Liq.* 250, 2018, 202-211.
- [8] Mahsa Moshari, Amin Mehrehjedy, Mahdi Heidari-Golafzaniaa, Mahboubeh Rabbani, Saeed Farhadi. "Adsorption study of lead ions onto sulfur/reduced graphene oxide composite", *Chemical Data Collections*, 31, 2021, 100627, <https://doi.org/10.1016/j.cdc.2020.100627>. ❖

Phản biện: PGS. TS LÊ MINH ĐỨC