

TỔNG HỢP VÀ XÁC ĐỊNH CẤU TRÚC VẬT LIỆU ZIF-8 SỬ DỤNG KẼM TỪ BỤI LÒ THÉP VÀ HẤP PHỤ CHẤT MÀU

● NGUYỄN THỊ LINH DIỄM - PHẠM VŨ NHẬT UYÊN - NGUYỄN THỊ THÙY DUYÊN
- TRẦN NGỌC THẮNG - NGUYỄN VĂN CƯỜNG

TÓM TẮT:

Trong nghiên cứu này, vật liệu ZIF-8 được tổng hợp từ kẽm thải nhà máy sản xuất thép và 2- methylimidazolate theo các tỷ lệ và thời gian khác nhau. Cấu trúc của các sản phẩm được nghiên cứu bằng nhiều phương pháp nhiễu xạ tia X và phổ hồng ngoại FT-IR. Kết quả SEM cho thấy, đặc điểm hình dạng và kích thước phân bố của tinh thể ZIF-8 đồng đều khi tăng thời gian tổng hợp. Vật liệu sau tổng hợp được sử dụng làm vật liệu hấp phụ chất màu Reactive Blue-19 trong nước. Các yếu tố ảnh hưởng đến hiệu suất hấp phụ như: nồng độ, thời gian, pH, và nhiệt độ. Kết quả cho thấy, ở pH bằng 9, hiệu suất hấp phụ của ZIF-8 với chất màu Reactive Blue-19 cao nhất và đạt 77,8%. Khi nhiệt độ càng cao, khả năng hấp phụ màu của vật liệu ZIF-8 càng tốt.

Từ khóa: hấp phụ màu dệt nhuộm, reactive blue 19, ZIF-8, bụi lò thép (EAFD).

1. Đặt vấn đề

Trong bối cảnh ngành công nghiệp dệt may phát triển kéo theo thực trạng ô nhiễm môi trường nước do nước thải dệt nhuộm ngày càng tăng, thuốc nhuộm đã được sử dụng rộng rãi để tạo màu cho nhiều loại sản phẩm, bao gồm hàng dệt, da, giấy, cao su, in ấn và nhựa. Ước tính, mỗi năm, trên toàn cầu có hơn 10.000 loại thuốc nhuộm và chất màu khác nhau được sử dụng, với khoảng 0,8 triệu tấn thuốc nhuộm được tổng hợp. Chất màu hữu cơ có trong nước thải gây ảnh hưởng đến nhiều sinh vật và thực vật trong nước cũng như gây ra các yếu tố độc hại với con người. Do đó, cần phải loại bỏ các chất màu hữu cơ trước khi chúng được thải ra môi trường.

Có nhiều phương pháp xử lý nước thải, như: oxy

hóa nâng cao, keo tụ, kết tủa, hấp phụ và sinh học. Trong đó, phương pháp hấp phụ hiện đang được nghiên cứu và sử dụng rộng rãi để xử lý nước thải dệt nhuộm do hiệu quả và chi phí thấp. ZIF-8 là vật liệu có khả năng ứng dụng cao trong hấp phụ do ZIF-8 có cấu trúc xốp, rỗng và diện tích bề mặt riêng lớn nên có khả năng hấp phụ các chất màu và kim loại có trong nước thải ngành công nghiệp dệt nhuộm. ZIF-8 đang là vật liệu thu hút được sự chú ý hơn cả do tính ổn định hóa học và bền nhiệt cao. ZIF-8 được tạo thành từ nguyên tử Zn liên kết với 2- methylimidazolate (Hmim) tạo thành $Zn(Hmim)_2$ [1].

Bụi lò thép (EAFD) là chất thải rắn được thu hồi từ các thiết bị thu bụi có nhiều trong nhà máy sản xuất thép [2]. Trên mỗi tấn thép được sản xuất ra thì

thu được khoảng 10 - 30 kg EAFD [3]. EAFD đang bị coi là một chất thải nguy hại ảnh hưởng đến môi trường và sức khỏe con người, vì chúng chứa nhiều kim loại không an toàn [4]. Trong EAFD chứa khoảng 10 - 50% khối lượng Zn, do đó EAFD đã được tích cực tái chế để phục hồi Zn [5]. Trong nghiên cứu này, vật liệu ZIF-8 được tổng hợp từ nguồn kẽm thải từ bụi lò điện hồ quang và ứng dụng làm chất hấp phụ chất màu ô nhiễm trong nước.

2. Phương pháp thực nghiệm

2.1. Nguyên liệu

Muối kẽm $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ có nguồn gốc từ bụi lò thép, thu hồi bằng phương pháp thủy luyện axit. Quy trình ươm dựa trên axit tạo ra tỷ lệ thu hồi Zn trên 92% [6, 7]. 2-methylimidazole, và methanol được mua từ J.T.BAKER nhập khẩu bởi Công ty TNHH DV-TM Phạm Nguyễn. Chất màu Reactive Blue-19, Blue-3252, Blue-86, Methyl Blue, Blue-21, Methyl Orange, Yellow-247, Rebine-3249 và Blue-198.

2.2. Phương pháp tổng hợp vật liệu ZIF-8

Cân 2.5 g, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (8 mol) hòa tan trong 50 ml CH_3OH , sau đó đem đánh siêu âm 15 phút (becher 1). Cân 5.25 gam Hmim (64 mmol) hòa tan trong 100 ml CH_3OH (becher 2). Đặt becher 1 lên máy khuấy từ và bắt đầu khuấy, sau đó đổ từ từ becher 2 vào becher 1 khuấy mạnh 24 giờ (800 vòng/phút). Sau khi khuấy xong, tiến hành ly tâm lấy chất rắn, rửa lại bằng CH_3OH 3 lần, mỗi lần 1 giờ. Lấy chất rắn thu được sấy ở nhiệt độ 80°C đến khi khô sẽ thu được ZIF-8. ZIF-8 được tổng hợp với tỷ lệ muối kẽm $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ và Hmim theo lần lượt 1:4, 1:6, 1:8 và 1:12.

2.3. Phân tích cấu trúc vật liệu

Vật liệu ZIF-8 sau tổng hợp được phân tích và xác định cấu trúc bằng các phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD), phổ hồng ngoại FT-IR và SEM. Quang phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FT-IR, Tensor 27 -Bruker, Đức) được đo với bước sóng trải dài từ 4000 đến 400 cm^{-1} . Hình thái của vật liệu được kiểm tra bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM, Hitachi S-4800 và JSM-IT200, Tokyo, Nhật Bản). XRD được đo trên thiết bị LabX XRD-6100, Shimadzu, Nhật Bản từ 5°C đến 80°C bằng cách sử dụng bức xạ Cu-K α .

2.4. Khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến khả năng hấp phụ chất màu của ZIF-8

Pha các chất màu (Reactive blue-19, Reactive blue 3252, Reactive blue 86, Reactive blue 198, Reactive blue 21, Methyl blue, Rebine 3249, Yellow 247 và Methyl da cam) có nồng độ 50 ppm sau đó đem đi đo mật độ quang (OD) ở bước sóng λ_{max} tương ứng của các màu ta được A0. Cho lần lượt 0.05 gam vật liệu ZIF-8 vào các Erlen có chứa 50 mL dung dịch màu nồng độ 50 ppm, lắc đều bằng máy lắc với vận tốc 200 vòng/phút. Sau 30 phút, 3 mL dung dịch được lấy ra, pha rắn của dung dịch sau hấp phụ được tách bằng máy ly tâm, nồng độ còn lại của dung dịch chất màu được phân tích bằng máy quang phổ UV - Vis (UV - Vis evolution 600, Mỹ) ở bước sóng λ_{max} tương ứng của các màu. Hiệu suất hấp phụ được xác định theo phương trình (1):

$$(C_0 - C)/C_0 \times 100 \quad (1)$$

Trong đó C_0 và C là nồng độ ban đầu và nồng độ sau hấp phụ (ppm). Thí nghiệm được tiến hành 3 lần để lấy giá trị trung bình.

3. Kết quả nghiên cứu

3.1. Tổng hợp vật liệu

Để khảo sát các mẫu vật liệu theo các tỷ lệ khác nhau, ta cố định số mol của muối kẽm $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ và tăng số mol của Hmim theo lần lượt là 4, 6, 8, 12 lần số mol của muối $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Sản phẩm ZIF-8 thu được có tỷ lệ $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}/\text{Hmim}$ lần lượt là 1:4, 1:6, 1:8 và 1:12. Hiệu suất sản phẩm tăng khi tăng khối lượng Hmim. Cụ thể, khi tỷ lệ ban đầu là 1:4 thì hiệu suất sản phẩm là 8,81% và khi tăng tỷ lệ ban đầu lên 1:12 thì hiệu suất sản phẩm là 27,6%. Thời gian phản ứng cũng có ảnh hưởng lớn đến hiệu suất sản phẩm. Tỷ lệ ban đầu 1:8 được tiến hành phản ứng theo các khoảng thời gian 1, 4, 8, 12 và 24 h.

Từ kết quả nghiên cứu cho thấy, thời gian tổng hợp càng lâu thì hiệu suất sản phẩm càng tăng lên, do khi phản ứng càng lâu, tinh thể càng hoàn thiện càng tăng kích thước dẫn đến khối lượng và hiệu suất tăng. Mặc khác, thời gian phản ứng càng lâu thì số lượng tinh thể hình thành càng nhiều, các tâm kim loại Zn liên kết với các Hmim cũng tăng lên khi tăng thời gian phản ứng. Cụ thể, hiệu suất tăng

Bảng 1. Hiệu suất sản phẩm theo tỷ lệ $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}/\text{Hmim}$

Tỷ lệ (mol/mol)	Khối lượng $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (g)	Khối lượng Hmim (g)	Khối lượng sản phẩm (g)	Hiệu suất sản phẩm (%)
1:4	0.625	0.6568	0.04	8.81
1:6	0.625	0.9856	0.07	15.42
1:8	0.625	1.3136	0.08	17.7
1:12	0.625	1.9704	0.1255	27.6

từ 17,7% ở thời gian 4 giờ lên 29,9% khi thời gian tăng lên 24 giờ. (Bảng 1)

3.2. Xác định cấu trúc vật liệu

3.2.1. Phương pháp hiển vi điện tử quét (SEM)

Hình thái bề mặt ZIF-8 tổng hợp theo các thời gian khác nhau được tiến hành chụp hình thái bề mặt bằng kính hiển vi điện tử quét bề mặt (SEM), qua đó quan sát sự khác nhau giữa các vật liệu được tổng hợp ở các mốc thời gian khác nhau. Hình 1 cho thấy bề mặt của vật liệu ZIF-8 không đồng nhất, cấu trúc của vật liệu không bằng phẳng tạo ra nhiều lỗ xốp làm cho vật liệu có khả năng hấp phụ chất màu tốt. Khi thời gian tổng hợp bị thay đổi, hình dạng tinh thể cũng thay đổi theo. Tinh thể ở thời gian tổng hợp 8 và 12h có hình dạng tương đối hoàn thiện và đồng đều về

kích thước hơn 1 và 4h. Từ đó kết luận thời gian tổng hợp là yếu tố ảnh hưởng đến hình dạng tinh thể sau khi tổng hợp, thời gian càng lâu tinh thể càng hoàn thiện. Kết quả nghiên cứu này tương đồng với những nghiên cứu trước đó của Kika và cộng sự [8]

3.2.2. Phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD)

Hình 2 cho biết kết quả XRD của vật liệu ZIF-8 được tổng hợp với tỷ lệ $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}/\text{Hmim}$ khác nhau. Vật liệu ZIF-8 tổng hợp được có mức độ tinh thể cao và tương tự với các kết quả đo XRD của ZIF-8 đã được công bố trước đó [9-11]. Các đỉnh ở $2\theta = 7.42, 10.52, 12.9, 14.83, 16.52, 18.19, 22.16, 24.58, 25.7, 26.77, 29.9, 30.85, 31.76$ và 32.51 cho thấy Vật liệu ZIF-8 tổng hợp có mức độ tinh thể cao. Kết quả XRD khẳng định sản phẩm thu được ở

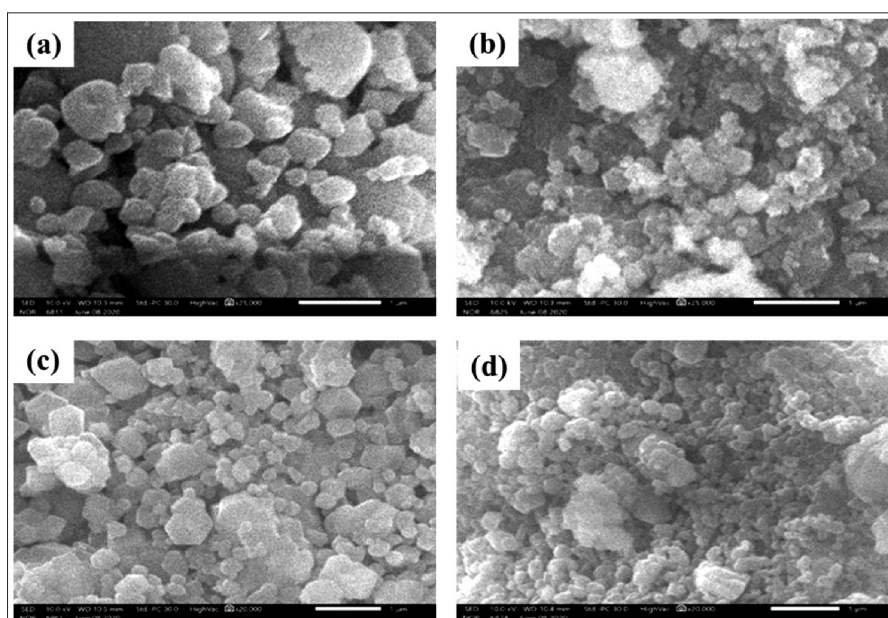
các tỷ lệ 1:4, 1:6, 1:8 và 1:12 đều là vật liệu ZIF-8.

Đồng thời, vật liệu ZIF-8 cũng được tổng hợp khác thời gian thì các mẫu tổng hợp ở thời gian càng lâu (8 giờ) có đỉnh tinh thể cao hơn các mẫu tổng hợp ở thời gian ngắn hơn (1 giờ và 4 giờ), do thời gian tổng hợp càng lâu thì hiệu suất sản phẩm tổng hợp càng cao, kéo theo lượng tinh thể ngày càng nhiều nên đỉnh thể hiện càng cao (Hình 3).

3.2.3. Phương pháp phổ hồng ngoại FT - IR

Kết quả phổ FT-IR của vật liệu ZIF-8 trong

Hình 1. Kết quả đo SEM của ZIF-8 theo thời gian tổng hợp (a) 1; (b) 4; (c) 8 và 12 h.

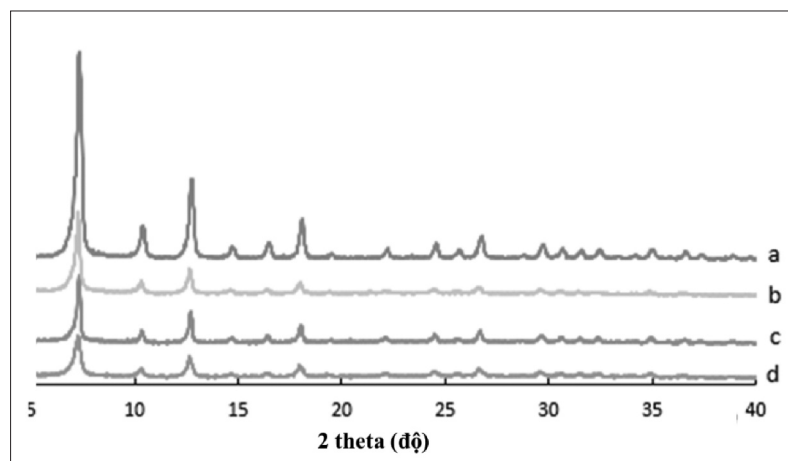


khoảng đo từ $400 - 3.900\text{ cm}^{-1}$ được thể hiện trong Hình 4. Phổ FT-IR của vật liệu cho thấy, vân phổ ở trong dãy hấp phụ từ 3.135 và 2.930 cm^{-1} đặc trưng cho liên kết kéo dài của C-H của vòng thơm và chuỗi aliphatic trong Hmim. Các đỉnh quan sát trong vùng $1.350 - 1.550\text{ cm}^{-1}$ đặc trưng cho liên kết với sự dao động của toàn bộ mạch vòng và liên kết kéo dài của C=N xuất hiện ở khoảng 1.584 cm^{-1} . Vùng ở bước sóng giữa 1.350 và 950 cm^{-1} cho thấy, các dải khác nhau được đặc trưng cho sự uốn cong trong mặt phẳng của vòng, trong khi ở dải hấp phụ dưới 800 cm^{-1} được thể hiện sự uốn cong ngoài mặt phẳng. Đỉnh hấp phụ 3.135 cm^{-1} đặc trưng cho liên kết N-H và liên kết C=C ở đỉnh hấp phụ 3.150 cm^{-1} . Ngoài ra, ở tất cả các tỷ lệ còn xuất hiện các đỉnh hấp phụ ở khoảng 421 cm^{-1} đặc trưng cho liên kết tâm kim loại kẽm và nitro qua liên kết Zn-N. (Hình 4).

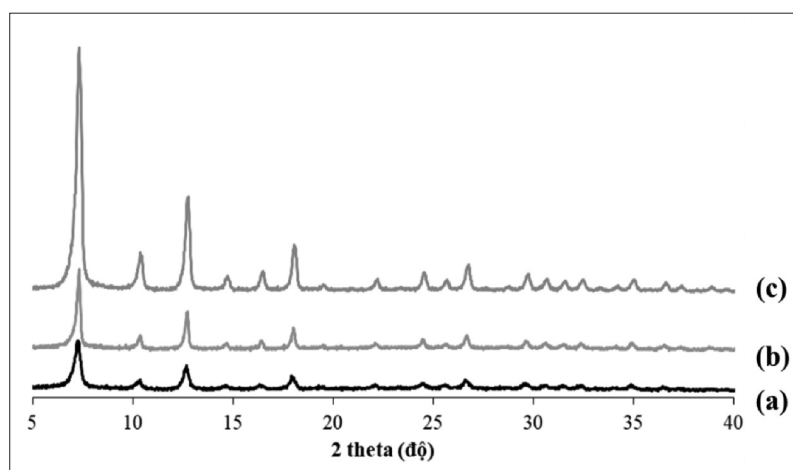
3.3. Kết quả khảo sát khả năng hấp phụ màu của ZIF-8

Cấu trúc của chất màu có ảnh hưởng nhiều đến khả năng hấp phụ. Các loại màu khác nhau sẽ cho ra hiệu suất hấp của vật liệu khác nhau. Trong nghiên cứu này, tác giả tiến hành khảo sát khả năng hấp phụ ZIF-8 với 9 màu khác nhau, đó là: Reactive blue-19, Reactive blue 3252, Reactive blue 86, Reactive blue 198, Reactive blue 21, Methyl blue, Rebine 3249, Yellow 247 và Methyl da cam nhằm đánh giá khả năng hấp phụ của vật liệu. Từ kết quả trên cho thấy, màu Reactive Blue 19 có kết quả hấp phụ vượt trội hơn các màu còn lại (77,8%). (Hình 5)

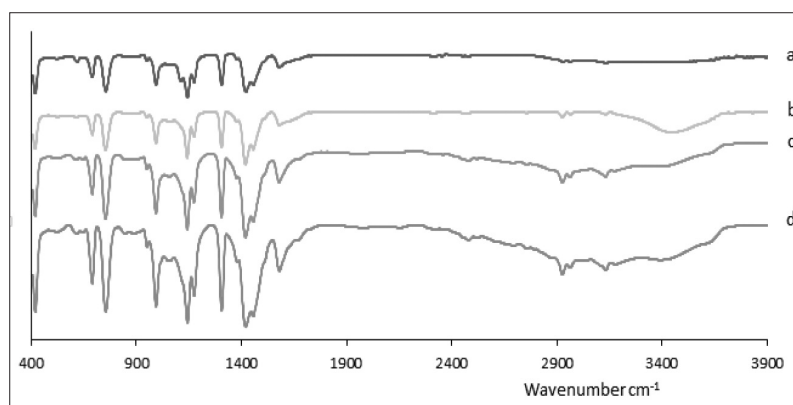
Hình 2. Kết quả XRD của ZIF-8 với tỷ lệ tổng hợp khác nhau (a) 1:12; (b) 1:4; (c) 1:6 và (d) 1:8.



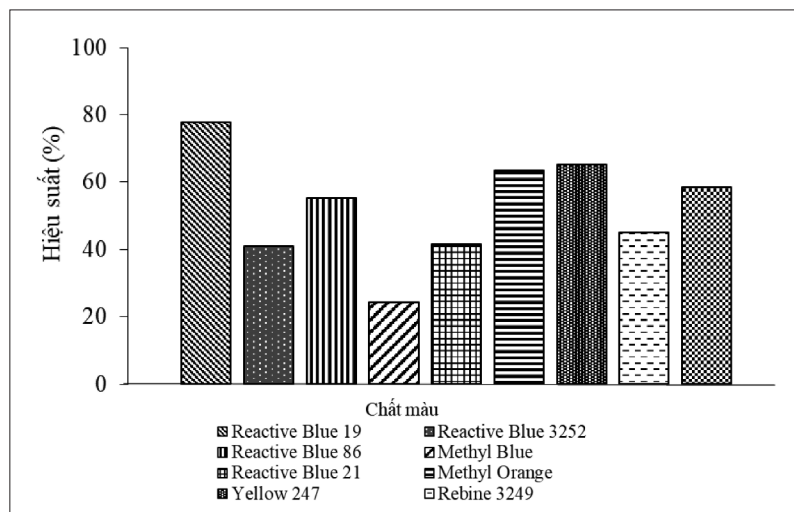
Hình 3. Kết quả XRD của ZIF-8 với thời gian tổng hợp khác nhau (a) 1; (b) 4; và (c) 8h.



Hình 4. Kết quả FT-IR của ZIF-8 với thời gian tổng hợp khác nhau (a) 1:4; (b) 1:12; (c) 1:8 và (d) 1:6.



Hình 5. Hiệu suất hấp phụ của ZIF-8 với các màu khác nhau



4. Kết luận

Vật liệu ZIF-8 đã được tổng hợp thành công từ kê thải bụi lò quang điện theo các tỷ lệ của $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}/\text{Hmim}$ khác nhau từ 1:4 đến 1:12. Cấu trúc của vật liệu ZIF-8 được xác định bằng các phương pháp phân tích hiện đại XRD, FT-IR và SEM. Thông qua SEM, X-RD) và FT-IR chứng minh ZIF-8 tổng hợp được có kết quả giống với các công bố trước đó. Khả năng hấp phụ trên chất màu Reactive Blue 19 cho hiệu suất cao nhất trong các chất màu còn lại ■

TÀI LIỆU THAM KHẢO:

1. Liu, J., et al. (2016). NiO-PTA supported on ZIF-8 as a highly effective catalyst for hydrocracking of Jatropha oil. *Scientific reports*, 6(1), 1-11.
2. Wu, S., et al. (2017). Cold strength and high temperature behaviors of self-reducing briquette containing electric arc furnace dust and anthracite. *ISIJ International*, ISIJINT-2017-013.
3. Lanzerstorfer, C. (2018). Electric arc furnace (EAF) dust: Application of air classification for improved zinc enrichment in in-plant recycling. *Journal of Cleaner Production*, 174: 1-6.
4. Sofilic, T., et al. (2004). Characterization of steel mill electric-arc furnace dust. *Journal of Hazardous Materials*, 109(1-3), 59-70.
5. Kukurugya, F., T. Vindt, and T. Havlík (2015). Behavior of zinc, iron and calcium from electric arc furnace (EAF) dust in hydrometallurgical processing in sulfuric acid solutions: Thermodynamic and kinetic aspects. *Hydrometallurgy*, 154, 20-32.
6. Langová, Š. and D. Matýsek (2010). Zinc recovery from steel-making wastes by acid pressure leaching and hematite precipitation. *Hydrometallurgy*, 101(3-4), 171-173.
7. Montenegro, V., et al. (2013). Hydrometallurgical treatment of steelmaking electric arc furnace dusts (EAFD). *Metallurgical and Materials Transactions B*, 44(5), 1058-1069.
8. Kida, K., et al. (2013). Formation of high crystalline ZIF-8 in an aqueous solution. *CrystEngComm*, 15(9), 1794-1801.
9. Eddaoudi, M., et al. (2001). Porous metal- organic polyhedra: 25 Å cuboctahedron constructed from 12 $\text{Cu}_2(\text{CO}_2)_4$ paddle-wheel building blocks. *Journal of the American Chemical Society*, 123(18), 4368-4369.
10. Park, K.S., et al. (2006). Exceptional chemical and thermal stability of zeolitic imidazolate frameworks. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 103(27), 10186-10191.
11. Zhu, M., et al. (2011). Room-temperature synthesis of ZIF-8: the coexistence of ZnO nanoneedles. *Chemistry of Materials*, 23(16), 3590-3592.

Ngày nhận bài: 15/2/2022

Ngày phản biện đánh giá và sửa chữa: 18/3/2022

Ngày chấp nhận đăng bài: 12/4/2022

Thông tin tác giả:

1. NGUYỄN THỊ LINH DIỄM¹

2. PHẠM VŨ NHẬT UYÊN²

3. NGUYỄN THỊ THÙY DUYÊN¹

4. TS. TRẦN NGỌC THẮNG¹

5. PGS.TS. NGUYỄN VĂN CƯỜNG¹

¹Trường Đại học Công nghiệp Thành phố Hồ Chí Minh

²Trường Cao đẳng Y dược Pasteur

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF ZIF-8 BASED ON ZINC WASTE FROM ELECTRIC ARC FURNACE DUST FOR TEXTILE DYES ADSORPTION

● NGUYEN THI LINH DIEM¹

● PHAM VU NHAT UYEN²

● NGUYEN THI THUY DUYEN¹

● PhD. TRAN NGOC THANG¹

● Assoc. Prof. PhD. NGUYEN VAN CUONG¹

¹ Industrial University of Ho Chi Minh City

² College of Pharmacy Ho Chi Minh City Pasteur

ABSTRACT:

In this study, ZIF-8 material was synthesized from zinc waste from electric arc furnace dust (EAFD) and 2-methylimidazolate at different ratio and times. The structures of these material examples were analyzed by various methods such as: X-ray diffraction and FT-IR infrared spectroscopy. The SEM results show the shape and size distribution of ZIF-8 crystals become more evenly when the synthesization time is prolonged. The synthesized material is used as an adsorbent for the Reactive Blue-19 and other textile dyes in aqueous solution. The results showed that the adsorption efficiency of ZIF-8 with Reactive Blue-19 was the highest and reached 77.8%.

Keywords: textile dye absorption, reactive blue-19, ZIF-8, electric arc furnace dust.