

TỔNG HỢP VẬT LIỆU GO@MOF-5 TỪ TÍNH VÀ ỨNG DỤNG HẤP PHỤ CHẤT MÀU XANH METHYLEN

ĐỖ THỊ LONG, HỒ LONG THIÊN, PHAN TÔ NGỌC TRINH, ĐẶNG THỊ TÂM TUYỀN, NGUYỄN QUỐC THẮNG, TRẦN THỊ THANH THÚY

Khoa Công nghệ Hóa học, Trường Đại học Công nghiệp Thành phố Hồ Chí Minh
dothilong@iuh.edu.vn

Tóm tắt. Vật liệu GO@MOF-5 từ tính tổng hợp bằng phương pháp nhiệt dung môi từ axit terephthalic tái sinh từ chai nhựa thải PET đã được đặc trưng bằng các phương pháp XRD, FTIR, EDX, TGA, SEM và đánh giá khả năng hấp phụ chất màu xanh methylene (MB) so với vật liệu MOF-5. Các tinh thể MOF-5 phát triển giữa các lớp và trên bề mặt GO tạo vật liệu composite có cấu trúc tinh thể cao với các peak nhiễu xạ đặc trưng của các hợp phần. Vật liệu tổng hợp có từ tính dễ dàng thu hồi bằng nam châm và rút ngắn một nửa thời gian xử lý chất màu so với vật liệu MOF-5. Đã làm rõ cơ chế hấp phụ MB với tương tác xếp chồng $\pi - \pi$ và liên kết hydro là chủ đạo trong khoảng pH khảo sát ($\text{pH} = 2 - 10$). Đã xác định được mô hình đẳng nhiệt Freundlich thích hợp để mô tả kết quả thực nghiệm và dung lượng hấp phụ cực đại đạt 400 mg/g, tăng hơn 30 lần so với MOF-5. Kết quả nghiên cứu động học hấp phụ được mô tả bằng mô hình động học bậc 1, động học bậc 2, mô hình Elovich, mô hình Bangham và đã xác định được mô hình động học bậc 2 là phù hợp nhất.

Từ khóa. axit terephthalic tái sinh, MOF-5, graphite oxit, xanh methylen, hấp phụ.

FACILE SYNTHESIS OF MAGNETIC ADSORBENT GO@MOF-5 AND ITS APPLICATION FOR METHYLENE BLUE ADSORPTION

Abstract. Magnetic GO@MOF-5 material was synthesized by hydrothermal method from recycled terephthalic acid from PET bottles. The material has been characterized by XRD, FTIR, EDX, TGA, SEM, and evaluated for its ability to adsorb methylene blue (MB). MOF-5 crystals, growing between layers and on the GO surface, produced a composite material with a highly crystalline structure with characteristic diffraction peaks of the components. The novel material easy separated from the solid phase by magnet and the adsorption time has been reduced by half. The MB adsorption mechanism has been clarified, that $\pi - \pi$ stacking interaction and hydrogen bonding were dominant in the investigated pH range ($\text{pH} = 2 - 10$). The adsorption isotherm data were fitted well to Freundlich isotherm and maximum adsorption capacity was 400 mg/g, 30 times higher than that of the MOF-5. Adsorption kinetic results were studied based on well-known kinetic models: pseudo first-order, pseudo second-order, Elovich and Bangham models.

Keywords. recycled terephthalic acid, MOF-5, graphite oxide, methylene blue, adsorption.

1 MỞ ĐẦU

Vật liệu khung cơ kim (MOFs) ngoài việc có thể thay đổi đặc tính về hình dạng và sự phân bố kích thước lỗ xốp dựa vào bản chất kim loại trung tâm, phối tử cũng như liên kết giữa chúng [1], các nhà khoa học cũng hướng đến việc biến tính vật liệu để tăng hiệu quả sử dụng. Việc biến tính vật liệu MOFs, tùy vào mục đích sử dụng, có thể thực hiện bằng cách gắn thêm các nhóm hoạt động, thay đổi phối tử hữu cơ, hoặc tạo composite với vật liệu thích hợp [2-5]. Cấu trúc vật liệu MOF thường có những khoảng trống hình thành giữa các tinh thể nano do lực phân tán yếu của chúng, từ đó ảnh hưởng đến việc giữ lại các phân tử nhỏ trong quá trình hấp phụ [2,5,6]. Trong khi đó, graphite oxit (GO) được cấu tạo từ các lớp graphen xếp chồng lên nhau, mỏng, dễ bị biến dạng, chứa nhiều nhóm chức trên bề mặt, có thể tăng cường khả năng phân tán và thúc đẩy sự phát triển của tinh thể MOF. Chính vì lý do này nên GO là một đối tượng lý tưởng được lựa chọn để tạo composite với các vật liệu khung cơ kim [6]. Hơn nữa, với hướng ứng dụng hấp phụ, GO là một vật liệu có bề mặt lớn nên sẽ không chỉ đóng vai trò là chất nền, mà còn đóng góp vào quá trình hấp phụ chung của vật liệu tổng hợp. Một số tác giả đã chứng minh bằng cách kết hợp các tính năng của hai vật liệu này, đã tránh được những khoảng trống không mong muốn giữa các tinh thể MOFs, cải thiện đáng kể khả năng hấp phụ khí [3,4], chất màu [7-9] mà vẫn duy trì được độ xốp của vật liệu.

MOF-5 là một vật liệu khung cơ kim tương đối dễ tổng hợp từ ion Zn^{2+} và ligand axit terephthalic (H_2BDC). Hiện nay, ngoài lĩnh vực lưu trữ khí và xúc tác, một số tác giả đã nghiên cứu khả năng ứng dụng của nó trong xử lý nước thải nhiễm kim loại nặng và các hợp chất hữu cơ [10-12]. Shuang Wang và cộng sự cũng đã kết hợp MOF-5 với GO tạo composite ứng dụng trong xúc tác dị thể [13]. Tuy nhiên, việc gắn từ tính để dễ dàng thu hồi sau mỗi lần sử dụng, đặc biệt là trong xử lý môi trường nước, đối với MOF-5 và composite tạo từ MOF-5 hiện vẫn chưa có công bố. Trên cơ sở đó, nhiệm vụ được đặt ra trong nghiên cứu này là tổng hợp vật liệu composite kết hợp giữa GO, MOF-5 có gắn oxit sắt từ. Càng thân thiện hơn với môi trường khi sử dụng nguồn nguyên liệu axit terephthalic được tái sinh từ chai nhựa thải PET. Vật liệu tổng hợp sẽ được đánh giá khả năng xử lý chất màu MB và so sánh với vật liệu MOF-5.

2 THỰC NGHIỆM

2.1 Hóa chất

Các hóa chất sử dụng trong nghiên cứu bao gồm: $NaNO_3$, H_2SO_4 , $KMnO_4$, H_2O_2 , $NaOH$, HCl , Dimethylformamide đậm đặc (DMF), $FeCl_2 \cdot 4H_2O$, $FeCl_3 \cdot 6H_2O$, $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ và xanh methylen (MB) có nguồn gốc Trung Quốc; Dichloromethane (DCM) (Việt Nam) và chai nhựa PET đã qua sử dụng.

2.2 Tái sinh axit terephthalic từ chai nhựa PET

Axit terephthalic được tái sinh từ chai nhựa PET theo quy trình đã được công bố tại [14]. Cụ thể, cắt nhỏ chai nhựa PET đã qua sử dụng với kích thước khoảng 1 mm x 1 mm. Cho hỗn hợp gồm $NaOH$ có khối lượng m_{NaOH} , PET có khối lượng m_{PET} (sao cho tỉ lệ $n_{NaOH} : n_{PET} = 3 : 1$) vào cốc thủy tinh, thêm 80 mL nước, đun trên bếp điện, khuấy đều cho đến khi nhựa dần phân hủy, hỗn hợp chuyển thành chất lỏng màu trắng sữa. Thêm 200 mL nước và khuấy đều để tách natri terephthalat khỏi các chất rắn. Lọc loại bỏ chất rắn, thu dung dịch. Thêm từ từ axit HCl đậm đặc vào dung dịch sau lọc đến khi xuất hiện kết tủa trắng và dung dịch có $pH = 2$. Lọc tách kết tủa, thu được axit terephthalic màu trắng, thêm 500 mL nước vào để rửa kết tủa đến $pH = 6 - 7$. Kết tủa thu được đem sấy khô ở nhiệt độ $100^\circ C$ đến khối lượng không đổi, thu được axit terephthalic (H_2BDC).

2.3 Tổng hợp GO

Graphite oxit được tổng hợp theo phương pháp Hummers cải tiến [15]. Theo phương pháp này, lấy 60 mL H_2SO_4 đậm đặc đã được làm lạnh trong bể nước đá, thêm hỗn hợp gồm 1 g graphite và 0,5 g $NaNO_3$, khuấy mạnh. Cho từ từ 3 g $KMnO_4$ vào bình phản ứng, giữ nhiệt độ không quá $20^\circ C$. Gia nhiệt trong bình cách thủy lên $35^\circ C$ rồi siêu âm trong 2 giờ. Sau đó, tiếp tục thêm 3 g $KMnO_4$, siêu âm trong 4 giờ ở $35^\circ C$. Thêm 400 mL nước cất, để hỗn hợp về nhiệt độ phòng. Thêm H_2O_2 30 % đến khi hỗn hợp có màu vàng. Ly tâm thu chất rắn, rửa chất rắn nhiều lần bằng dung dịch HCl (1:10) để loại bỏ các ion kim loại và bằng nước để loại bỏ muối còn lại. Chấn rắn thu được để khô trước khi sử dụng.

2.4 Tổng hợp Fe_3O_4

Hỗn hợp hai muối $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ và $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ với tỷ lệ mol 2:1 hòa tan trong 100 mL nước cất, dung dịch được khuấy trên bếp từ ở $80^\circ C$ trong 30 phút. Dùng dung dịch $NaOH$ nhỏ từ từ cho đến khi $pH = 10$, để yên trong 30 phút để duy trì phản ứng. Khi phản ứng xảy ra hoàn toàn, thu các hạt kết tủa bằng nam châm, rửa nhiều lần với nước và etanol đến $pH = 6 - 7$. Sấy khô sản phẩm trong 8 giờ ở $60^\circ C$ thu được nano Fe_3O_4 .

2.5 Tổng hợp MOF-5 và GO@MOF-5@ Fe_3O_4

Tổng hợp MOF-5

Hỗn hợp gồm 4.53 g $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ và 1.13 g H_2BDC hòa tan trong 180 mL dung môi DMF, khuấy đến khi tan hòa toàn. Sau đó, cho hỗn hợp vào tủ sấy, phản ứng xảy ra ở nhiệt độ $100^\circ C$ trong 24 giờ. Sau khi được làm nguội đến nhiệt độ phòng, dung môi sử dụng trong quá trình tổng hợp được hút ra, ngâm rửa tinh thể thu được bằng dung môi DMF và DCM. Mỗi dung môi được ngâm rửa ba lần, mỗi lần 10 mL và được ngâm trong 24 giờ. Sau mỗi lần ngâm rửa, dung môi được hút ra và thay bằng dung môi khác.

Tổng hợp GO@MOF-5@ Fe_3O_4

Hỗn hợp gồm muối $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ và H_2BDC với tỉ lệ thích hợp được khuấy đến tan hoàn toàn trong dung môi DMF trong 30 phút. Thêm Fe_3O_4 , phân tán bằng máy siêu âm trong 3 giờ. Cho GO, tiếp tục đánh siêu âm trong 8 giờ. Hỗn hợp phản ứng được sấy ở $100^\circ C$ trong 24 giờ. Các bước tiếp theo thực hiện tương

tự như tổng hợp MOF-5. Lượng tác chất được lấy với các tỉ lệ khác nhau như trong Bảng 1 để từ đó lựa chọn vật liệu tối ưu có từ tính mà vẫn đảm bảo được cấu trúc của vật liệu khung cơ kim ban đầu.

Bảng 1: Khối lượng các hóa chất hóa chất cần thiết trong tổng hợp vật liệu

Vật liệu	Khối lượng (g)			
	GO	Zn(CH ₃ COO) ₂ .2H ₂ O	Fe ₃ O ₄	H ₂ BDC
MOF-5	0	4.53	0	1.13
GO@MOF-5@Fe ₃ O ₄ (1)	1.30	4.53	0.65	1.13
GO@MOF-5@Fe ₃ O ₄ (2)	1.94	3.89	0.65	0.97
GO@MOF-5@Fe ₃ O ₄ (3)	2.60	3.24	0.65	0.81

2.6 Đặc trưng vật liệu

Để xác định thành phần pha và cấu trúc của vật liệu, các mẫu tổng hợp được phân tích trên máy đo nhiễu xạ shimadzu 6100 (Japan) với bức xạ CuK α ở bước sóng = 1.5417 Å, 40 kV, dòng điện 30 mA; góc quét 10 đến 80°; tốc độ quét 5.000°/phút. Kính hiển vi điện tử quét HITACHI FE-SEM S4800 với gia tốc điện áp 3.0-10.0 kV được sử dụng để xác định hình thái, kích thước hạt, phân tích thành phần nguyên tố (EDX) của các vật liệu. Sự hiện diện của các nhóm chức trong vật liệu được đánh giá bằng phương pháp quang phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FTIR) với số sóng dao động trong khoảng từ 4000 đến 600 cm⁻¹ trên máy FTIR Cary 630, Agilent (Malaysia). Vật liệu còn được phân tích nhiệt trên LabSys Evo TG-DSC 1600, SETARAM (Pháp) với tốc độ gia nhiệt 10°C/1 phút trong môi trường nitơ từ nhiệt độ phòng đến 800°C. Điểm điện tích không (pH_{pzc}) của vật liệu được xác định bằng cách cho 0.1 g vật liệu vào 50 mL dung dịch 0.01 mol/L NaCl đã được điều chỉnh pH_{Ban đầu} = 2; 4; 6; 8; 10; 12 bằng dung dịch NaOH 0.1 M hoặc HCl 0.1 M. Hỗn hợp được lắc liên tục trong 24h. Sau đó đo pH_{Kết thúc} của dung dịch. Vẽ đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc của hiệu số $\Delta pH = pH_{Ban đầu} - pH_{Kết thúc}$ theo pH_{Ban đầu}. Điểm cắt trục hoành đó là pH_{pzc} [14].

2.7 Hấp phụ MB trên GO@MOF-5@Fe₃O₄

Các thí nghiệm hấp phụ MB trên GO@MOF-5@Fe₃O₄ được thực hiện bằng cách lấy 0,1 g vật liệu cho vào 100 mL dung dịch chất màu có nồng độ xác định. Chỉnh pH nếu cần. Hỗn hợp được lắc liên tục trên máy lắc trong thời gian xác định. Sau đó, lắng vật liệu bằng nam châm và xác định nồng độ dung dịch MB còn lại bằng cách đo quang trên máy quang phổ UV-VIS. Độ hấp phụ q (mg/g) và hiệu suất xử lý chất màu R (%) được tính theo công thức:

$$q = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m} \quad (1)$$

$$R (\%) = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \cdot 100 \quad (2)$$

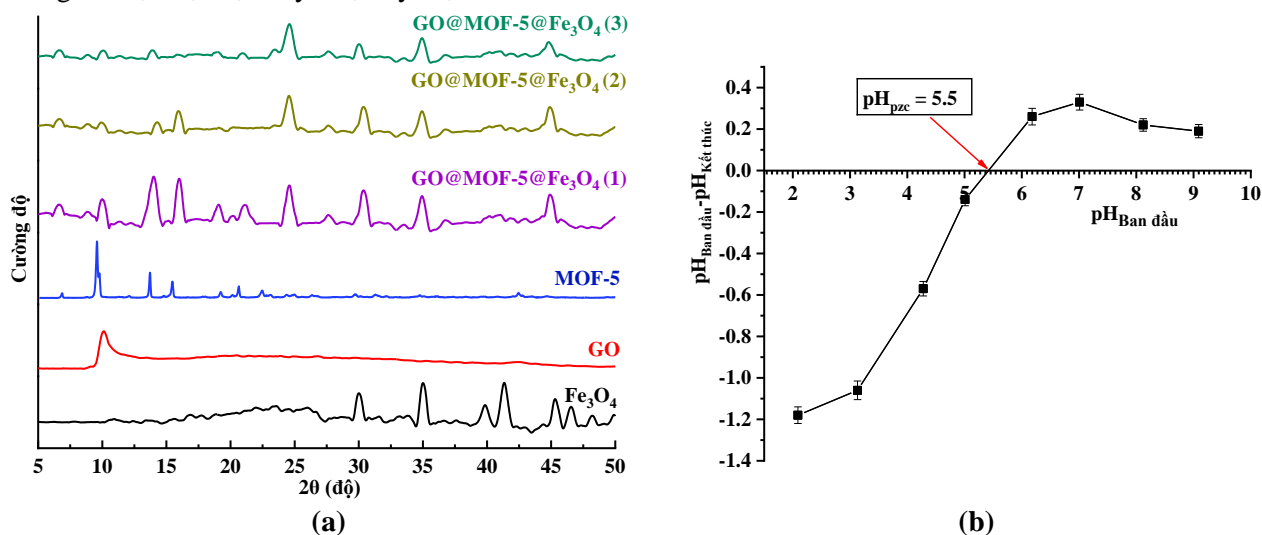
Trong đó, C₀ và C_e là nồng độ MB ban đầu và ở thời điểm t, mg/L; V là thể tích của dung dịch chất màu, L; m là khối lượng vật liệu, g.

3 KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

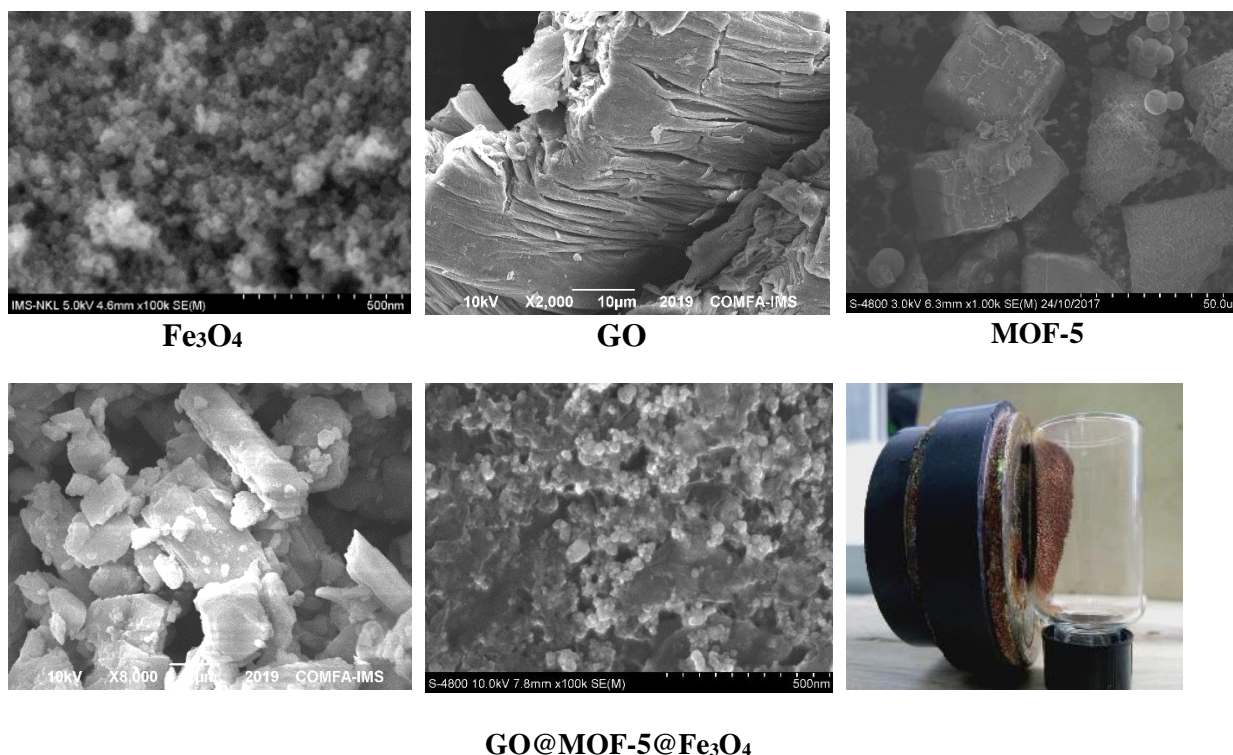
3.1 Đặc trưng vật liệu

Phổ XRD của composite với các tỉ lệ được khảo sát đều có các peak đặc trưng của MOF-5 [10-12,16] (Hình 1a). Tuy nhiên các peak này có cường độ giảm dần với việc tăng hàm lượng GO trong mẫu. Đồng thời cũng có sự giãn rộng đối với hầu hết các đỉnh và dịch chuyển nhẹ ở vị trí một số peak đặc trưng của MOF-5. Kết quả ghi nhận bởi các tác giả cho thấy mức độ ảnh hưởng của GO đến phổ XRD của vật liệu MOF-5 trong composite phụ thuộc vào hàm lượng của nó. Với hàm lượng GO thấp (< 7%), các peak đặc trưng của MOF-5 không bị ảnh hưởng [13], trong khi với các tỉ lệ GO từ 10 đến 20%, một số peak trong composite gần như bị tách ra và điều này càng rõ hơn khi tăng hàm lượng GO trong composite [6]. Cũng theo xu hướng đó nên với hàm lượng GO được khảo sát trong bài tương đối lớn (ứng với tỉ lệ GO:MOF-5 là 1:5; 2:5; 3:5), việc giãn rộng peak và dịch chuyển nhẹ vị trí của một số peak cũng là điều có thể dự đoán. Đồng thời, đỉnh tại góc nhiễu xạ 24.6 cũng là peak đặc trưng đối với MOF-5 [17] có cường độ tăng mạnh sau khi kết hợp GO và oxit sắt từ. Điều này được giải thích do sự biến dạng đối xứng hình khối của MOF-5 và sự biến dạng càng lớn khi hàm lượng GO càng tăng. Góc nhiễu xạ của GO tại 10.1 [15] cũng là một nguyên nhân làm cho peak tại vị trí này của vật liệu composite bị giãn rộng và bị lệch nhẹ so với MOF-5. Sự có mặt của Fe₃O₄ thể hiện rõ bởi các peak đặc trưng của oxit sắt từ ở các góc nhiễu xạ khoảng 30; 35 và 45. Như vậy,

kết quả phân tích XRD cho thấy các mẫu composite khảo sát được tạo thành từ các hợp phần GO, MOF-5 và Fe_3O_4 . Tuy nhiên mẫu thứ nhất cho các peak có cường độ mạnh, tín hiệu các hợp phần rõ nhất và bị hút mạnh bởi nam châm (Hình 2), sẽ được lựa chọn để thực hiện các khảo sát tiếp theo. Để đơn giản, trong nội dung còn lại, vật liệu này được ký hiệu là $\text{GO@MOF-5@Fe}_3\text{O}_4$.



Hình 1. Phổ XRD của composite và các thành phần (a) và Kết quả xác định pH_{pzc} của composite (b)

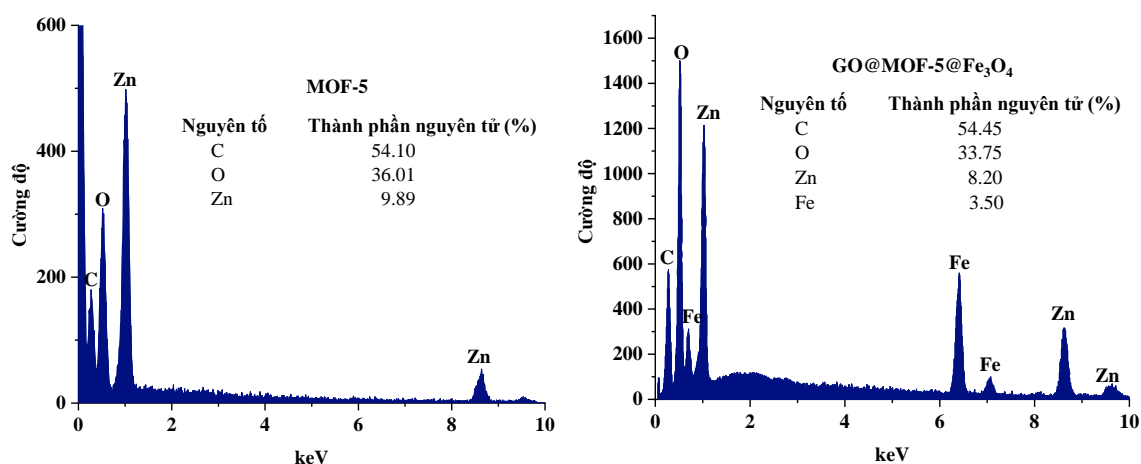


GO@MOF-5@Fe₃O₄

Hình 2. Kết quả phân tích SEM và hình ảnh vật liệu bị hút bởi nam châm

Hình thái bề mặt của Fe_3O_4 , GO, MOF-5 và $\text{GO@MOF-5@Fe}_3\text{O}_4$ được đặc trưng bởi kết quả SEM (Hình 2). Các hạt oxit sắt từ có dạng hình cầu và kích thước trung bình 20-30 nm. GO tạo thành từ những mảng vảy lớn, mỏng, lượn sóng và có nhiều nếp nhăn xếp chồng lên nhau, tương tự kết quả tại [18]. Vật liệu composite có dạng hình khối không xác định, các hạt tinh thể nhỏ MOF-5 phân bố rải rác trên nền GO. Trong vật liệu composite, các tinh thể MOF-5 hình thành và phát triển trên bề mặt lớp GO thông qua liên kết với nhóm epoxy và trên cạnh của tấm GO thông qua nhóm cacboxylic với các cụm oxit kẽm [6]. Liên

kết hydro giữa các nguyên tử hydro trong nhóm hydroxyl trên GO và các nguyên tử oxy trong tứ diện ZnO_4 càng làm tăng mức độ tương tác giữa các lớp GO và tinh thể MOF-5 [6,19]. Các lớp GO đã gắn MOF-5 này tiếp tục kết tụ thành các tấm GO xếp chồng lên nhau bởi lực phân tán. Kết quả trong vật liệu cuối cùng, GO vẫn giữ cấu trúc mảng lớp của mình, trong khi đó các tinh thể MOF-5 nằm xen giữa các lớp hoặc kết tinh trên bề mặt GO. Tuy nhiên, so với hình cubic đặc trưng, các tinh thể MOF-5 trên nền GO có dạng hình bất đối xứng hoặc các tiêu cầu kém sắc cạnh. Điều này các tác giả cũng đã ghi nhận đối với vật liệu GO@MOF-5 thậm chí với GO có hàm lượng thấp hơn (10-20%) và được giải thích do GO can thiệp vào mô hình kết tinh của MOF-5 [6].



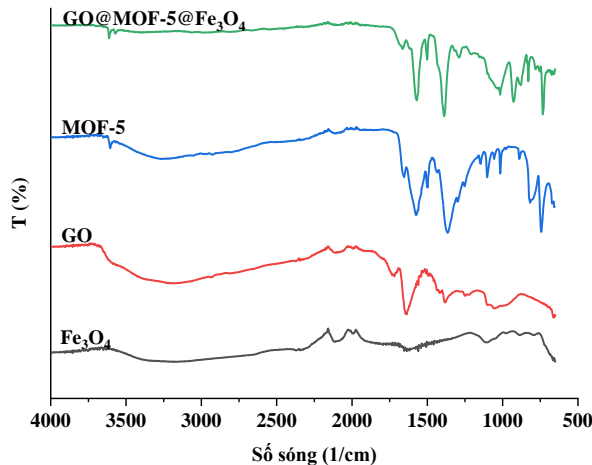
Hình 3. Kết quả phân tích EDX đối với MOF-5 và GO@MOF-5@Fe₃O₄

Kết quả phân tích EDX cho thấy, so với MOF 5, thành phần nguyên tố GO@MOF-5@Fe₃O₄ ngoài C, O, Zn còn có một lượng Fe từ oxit sắt từ (Hình 3). Việc không có nguyên tố lạ xuất hiện trên kết quả EDX của GO@MOF-5@Fe₃O₄ một lần nữa khẳng định rằng vật liệu tổng hợp được không chứa tạp chất.

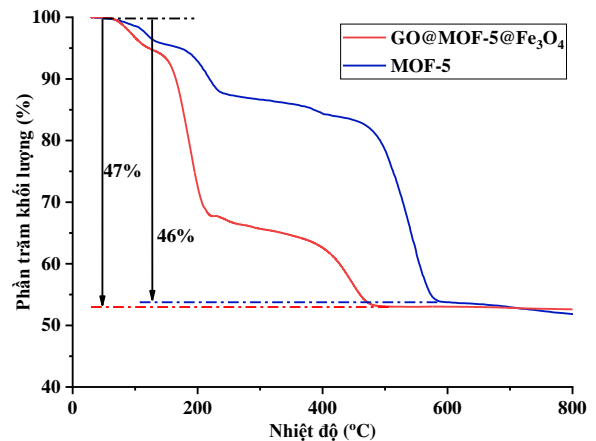
Phổ FTIR của GO có các vùng hấp thụ đặc trưng tương tự các tài liệu [18,20,21], chúng tỏ trên bề mặt có chứa nhiều nhóm chức chứa oxy. Vùng hấp thụ tại 3390 cm^{-1} đặc trưng cho dao động kéo dài trong nhóm O-H. Đỉnh tại 1735 cm^{-1} đặc trưng cho dao động liên kết O-H và C = O trong các nhóm carbonyl và carboxylic; tại 1059 cm^{-1} và 1385 cm^{-1} đặc trưng cho C – O trong các nhóm carboxylic và hydroxyl. Cực đại tại 1387 cm^{-1} cũng được ghi nhận phù hợp với dao động biến dạng liên kết O-H trong nhóm C-OH [18,20]. Ngoài ra còn ghi nhận đỉnh hấp thụ tại 1230 cm^{-1} đặc trưng cho dao động kéo dài của liên kết C-O trong nhóm epoxy [18,21].

Trên phổ IR của MOF-5, vùng hấp thụ rộng tại 1659 cm^{-1} đặc trưng cho dao động kéo dài của liên kết C=O trong nhóm cacbonyl. Peak rộng và mạnh tại 1575 cm^{-1} có thể gắn cho dao động C-C trong vòng thơm và cũng một phần đóng góp của dao động biến dạng đối xứng của CH₃ trong phân tử DMF [11,22]. Ngoài ra, peak tại 1575 cm^{-1} và 1364 cm^{-1} có thể đặc trưng cho dao động kéo dài bất đối xứng của nhóm C-O liên kết trực tiếp với Zn trong nhóm cacboxylat nối với vòng benzene [11]. Các peak nhỏ xuất hiện trong vùng số sóng 1146-889 cm^{-1} có thể đặc trưng cho dao động đối xứng, bất đối xứng của dao động nhóm O-C=O và dao động kéo dài của liên kết C-O. Các peak trong vùng 889-660 cm^{-1} đặc trưng cho dao động uốn vòng trong và ngoài mặt phẳng của vòng thơm [11,21,22].

So sánh phổ FTIR của vật liệu composite với các hợp phần cho thấy sự tương đồng với phổ của MOF-5 (Hình 4). Tuy nhiên, có thể nhận thấy một số thay đổi được gây ra bởi sự hiện diện của GO trong composite. Cụ thể, một số cực đại hấp thụ có peak giãn rộng hoặc bị dịch chuyển nhẹ về phía gần với số sóng của peak đặc trưng GO, như các peak hấp thụ đặc trưng cho nhóm C=O, C-O tại 1664, 1388, hay peak rộng tại 1018 cm^{-1} . Điều này có thể giải thích do: 1) xen phủ giữa các peak gần nhau của hai thành phần tạo composite là MOF-5 và GO; 2) việc tạo liên kết giữa GO và MOF-5, cụ thể là thông các oxy trong các nhóm epoxy, cacboxyl và cacboxylic của GO với cụm oxit kẽm, cũng một phần làm dịch chuyển peak hấp thụ của các nhóm chức chứa oxy này về phía số sóng ngắn hơn. Ngoài ra, peak đặc trưng cho liên kết C=C có cường độ giảm mạnh và gần như biến mất khi đi vào trong thành phần của composite. Kết quả tương tự cũng được ghi nhận bởi [20,23].



Hình 4. Phổ FTIR của vật liệu và thành phần



Hình 5. Kết quả phân tích TGA của vật liệu

TGA cung cấp thông tin hữu ích cho khả năng chịu nhiệt của vật liệu. Kết quả phân tích TGA của vật liệu gốc MOF-5 và composite được hiển thị trong Hình 5. Đường TG của mẫu MOF-5 gốc và composite có dạng như nhau với 4 giai đoạn giảm khối lượng. Giai đoạn 1 tương ứng với sự bay hơi nước hấp phụ trong vật liệu lần lượt chiếm 4.58 và 5.34 % đối với MOF-5 và composite. Sự có mặt của GO với bề mặt ưa nước khiến cho khối lượng giảm mạnh hơn trong giai đoạn này, đặc biệt là ở nhiệt độ khoảng 100 °C [20]. Giai đoạn 2, khối lượng MOF-5 giảm tương ứng với việc loại bỏ nước liên kết và các phân tử DMF từ bên trong các mao quản chiếm 11,53 %. Trong giai đoạn này ghi nhận sự chênh lệch mạnh về độ giảm khối lượng của vật liệu composite (chiếm 26,86%) so với MOF-5, có thể giải thích do sự phân hủy các nhóm chức chứa oxy trong GO. Điều này cũng được các tác giả ghi nhận xung quanh nhiệt độ 170 °C [7]. Giai đoạn tiếp theo với độ giảm khối lượng tương đương giữa hai vật liệu do quá trình bay hơi một phần H₂BDC, chất này ổn định nhiệt ở trạng thái rắn đến 322 °C [24]. Cuối cùng là quá trình phân hủy, đốt cháy phần hữu cơ BDC trong cấu trúc vật liệu chiếm 30,06% và 11,45% lần lượt đối với MOF-5 và composite.

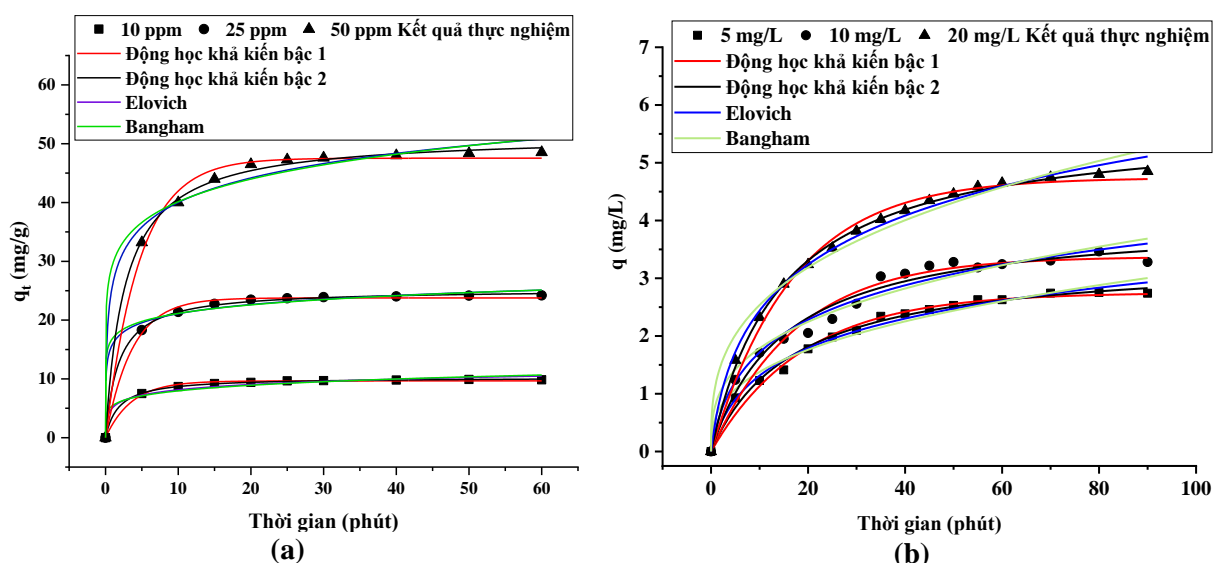
Như vậy, việc tạo composite có từ tính không thay đổi các giai đoạn giảm khối lượng của vật liệu và dạng đường cong TGA, nhưng có thể nhận thấy rằng đồ thị đối với composite bị dịch chuyển về phía nhiệt độ thấp hơn so với vật liệu gốc, đặc biệt càng rõ đối với vùng nhiệt độ cao. Điều này có thể do sự kém bền nhiệt của GO và phân hủy các nhóm chức chứa oxy trong GO ở nhiệt độ khoảng 170 °C, làm phá vỡ cầu nối giữa các thành phần trong vật liệu composite. Kết quả tương tự kết quả ghi nhận tại [20]. Tuy độ bền nhiệt có giảm so với vật liệu gốc nhưng với khả năng bền nhiệt đến 380 °C, vật liệu vẫn đáp ứng yêu cầu trong các ứng dụng như hấp phụ, xúc tác, ...

Ngoài ra, việc khảo sát điểm điện tích không cho biết thêm thông tin về dấu của điện tích trên bề mặt vật liệu trong các môi trường pH khác nhau. Với kết quả thu được (Hình 1b), điện tích trên bề mặt vật liệu hấp phụ sẽ thay đổi từ dương đến âm khi tăng pH của môi trường tiếp xúc. Điểm cắt trục hoành trên đồ thị tương ứng với $pH_{pzc} = 5.5$, tại đó điện tích bề mặt bằng không.

3.2 Đánh giá khả năng hấp phụ và các yếu tố ảnh hưởng

Ảnh hưởng của thời gian

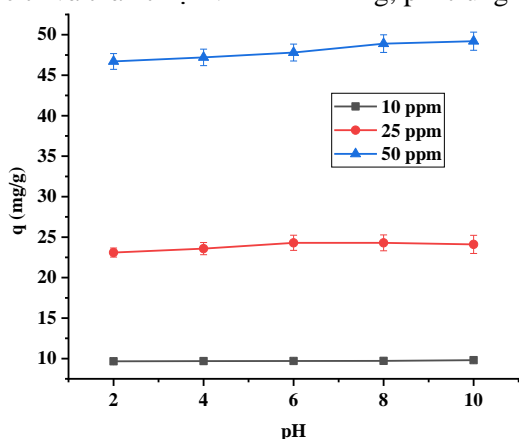
Kết quả khảo sát ảnh hưởng của thời gian cho thấy quá trình hấp phụ trên vật liệu composite xảy ra nhanh, đạt cân bằng sau 30 phút (Hình 6a). Đối với cả ba nồng độ khảo sát, hiệu suất hấp phụ đều đạt trên 70% sau 5 phút tiếp xúc. Trong khi đối với vật liệu MOF-5, quá trình hấp phụ diễn ra chậm và cần thời gian gấp đôi để đạt cân bằng (Hình 6b). Kết quả này cho thấy việc tạo vật liệu tổng hợp làm tăng khả năng tiếp cận với các phân tử chất màu, rút ngắn thời gian hấp phụ. Để đảm bảo quá trình hấp phụ từ dung dịch MB có nồng độ lớn xảy ra hoàn toàn, các thí nghiệm tiếp theo sẽ được thực hiện trong thời gian 40 phút.



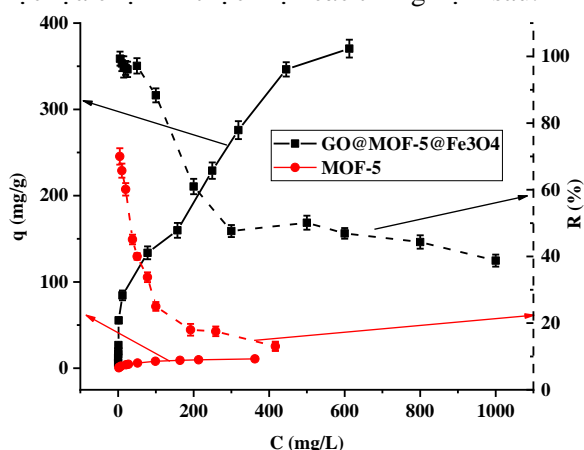
Hình 6. Ảnh hưởng của thời gian tiếp xúc đến khả năng hấp phụ MB trên GO@MOF-5@Fe₃O₄ (a) và MOF-5 (b)

Ảnh hưởng của pH

Kết quả khảo sát trên vật liệu composite đối với các môi trường pH trong khoảng 2-10, với ba nồng độ 10; 20 và 50 mg/L cho thấy pH gần như không ảnh hưởng đến khả năng hấp phụ (Hình 7). Sự thay đổi ghi nhận với pH > 6, tuy nhiên độ hấp phụ tăng chỉ khoảng 10% so với các pH trước đó. Để thuận tiện trong sử dụng thực tế và thân thiện với môi trường, pH trung tính sẽ được lựa chọn để thực hiện các thí nghiệm sau.



Hình 7. Ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ



Hình 8. Ảnh hưởng của nồng độ đầu của MB

Ảnh hưởng của nồng độ ban đầu

Kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của nồng độ chất màu thực hiện ở môi trường trung tính cho thấy hiệu quả xử lý rõ rệt của vật liệu composite so với MOF-5 (Hình 8). Với các nồng độ dưới 100 mg/L, hiệu suất xử lý chất màu của vật liệu tổng hợp đạt trên 97%. Sau đó, việc tiếp tục tăng nồng độ làm giảm dần hiệu suất xử lý chất màu MB và chỉ còn hơn 40% khi $C_0 = 1000$ mg/L. Điều này có thể giải thích rằng khi nồng độ ban đầu càng cao, với cùng khối lượng vật liệu ban đầu, hầu hết các tâm hấp phụ bị chiếm bởi cation MB, kết quả làm giảm hiệu suất xử lý. Kết quả tương tự cũng được ghi nhận bởi một số tác giả khi nghiên cứu ứng dụng của composite giữa vật liệu khung cơ kim và GO trong xử lý chất màu [8,9,25].

Cơ chế hấp phụ

Vật liệu tổng hợp GO@MOF từ tính với cấu trúc xếp chồng của các lớp GO kết hợp các tinh thể MOF và hạt oxit sắt từ nên bề mặt có tính chất dị thể chứa các nhóm chức tương tự một số vật liệu [26-29], đảm bảo có thể tạo liên kết với chất màu thông qua ba tương tác: tương tác tĩnh điện, xếp chồng $\pi - \pi$ và tương tác kỵ nước. Trong đó tương tác tĩnh điện phụ thuộc nhiều vào môi trường pH thực hiện hấp phụ vì nó quyết định trạng thái ion của chất bị hấp phụ, ảnh hưởng đến điện tích bề mặt chất hấp phụ do quá trình proton

hóa hoặc khử proton hóa các nhóm chức trên bề mặt. Tương tác xếp chồng $\pi - \pi$ và kỵ nước có thể xảy ra ở mọi giá trị pH.

Các nhóm chức chứa oxy trên bề mặt hợp phần GO như epoxy và hydroxyl có ái lực mạnh với các phần tử tích điện dương do tương tác tĩnh điện [30]. Các nhóm carboxyl trên bề mặt MOF-5 và GO dễ bị khử proton, làm tăng cường khả năng hấp phụ theo cơ chế tương tác tĩnh điện khi $\text{pH} > \text{pH}_{\text{zpc}}$. Tương tác xếp chồng $\pi - \pi$ hình thành do sự xen phủ đám mây electron giữa các vòng benzen của MB và vật liệu. Ngoài ra còn có liên kết hydro giữa nhóm $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ của MB với nhóm hydroxyl và OH trong nhóm cacboxylic của vật liệu. MB với giá trị $\text{pK}_a = 3.8$ MB tồn tại chủ yếu ở dạng cation khi $\text{pH} > 3.8$, trong khi vật liệu với $\text{pH}_{\text{zpc}} = 5.5$ (Hình 1b) nên bề mặt sẽ tích điện âm khi $\text{pH} > 5.5$. Điều này có nghĩa, với $\text{pH} < 3.8$ tương tác giữa chất màu và vật liệu chủ yếu là tương tác hydro và xếp chồng $\pi - \pi$; khi $3.8 < \text{pH} < 5.5$ xuất hiện thêm tương tác tĩnh điện giữa các cation MB với các nhóm epoxy và hydroxyl trên vật liệu; và khi $\text{pH} > 5.5$ tương tác tĩnh điện được tăng cường nhờ sự xuất hiện các nhóm cacboxylic trên MOF-5 đã bị khử proton. Như vậy cùng với chiều tăng pH, loại tương tác giữa MB và vật liệu càng đa dạng hơn, điều này có thể giải thích độ hấp phụ tăng dần theo pH (Hình 7). Tuy nhiên ảnh hưởng của môi trường pH đến khả năng hấp phụ của vật liệu không đáng kể, cụ thể ở $\text{pH} > 6$, độ hấp phụ tăng khoảng 10% so với các pH trước đó. Do đó, tương tác đóng vai trò chủ đạo trong quá trình hấp phụ MB trên GO@MOF-5@Fe₃O₄ là tương tác xếp chồng $\pi - \pi$ và liên kết hydro. Kết quả tương tự cũng được ghi nhận bởi một số tác giả khi nghiên cứu hấp phụ MB trên GO, cacbon hoạt tính [31], malachite green trên PMMA/GO-Fe₃O₄ và PMMA/GO [32] và MB trên GO [33].

3.3 Động học hấp phụ MB

Để hiểu động học của quá trình hấp phụ xanh methylen trên các vật liệu tổng hợp, kết quả khảo sát ảnh hưởng của thời gian được mô tả theo bốn mô hình động học, gồm khả kiến bậc 1, khả kiến bậc 2, Elovich và Bangham [34], sử dụng các dạng phi tuyến tương ứng với các phương trình sau:

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (3)$$

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad (4)$$

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(1 + \alpha \beta t) \quad (5)$$

$$q_t = k_B t^{\alpha_B} \quad (6)$$

Trong đó: q_e (mg/g) và q_t (mg/g) là độ hấp phụ cân bằng và ở thời điểm t ; k_1 (phút⁻¹) là hằng số tốc độ khả kiến bậc 1; k_2 (g/mg.phút) là hằng số tốc độ khả kiến bậc 2; α là hằng số hấp phụ hóa học; β là hằng số tốc độ giải hấp; và k_B và α_B là những hằng số Bangham.

Kết quả xử lý theo các mô hình động học được trình bày trong Hình 6 và Bảng 2 cho thấy động học hấp phụ MB trên hai vật liệu có sự tương đồng. Hệ số hồi quy R^2 được sử dụng để đánh giá mức độ tương thích của các mô hình với kết quả thực nghiệm. Kết quả cho thấy, trong bốn mô hình, mô hình động học khả kiến bậc 2 tương thích tốt với R^2 cao nhất đối với tất cả các nồng độ khảo sát ($R^2 > 0,998$). Hơn nữa, đối với cả hai vật liệu, giá trị $q_{e,\text{cal}}$ (Bảng 2) cũng gần với độ hấp phụ thu được bằng thực nghiệm. Theo mô hình này, hằng số tốc độ k_2 giảm dần khi tăng nồng độ ban đầu, đồng nghĩa với việc nồng độ của chất bị hấp phụ càng cao, thời gian cần thiết để đạt đến trạng thái cân bằng càng lớn.

Bảng 2: Các thông số động học hấp phụ MB trên GO@MOF-5@Fe₃O₄ và MOF-5

Mô hình		GO@MOF-5@Fe ₃ O ₄			MOF-5		
		10 mg/L	25 mg/L	50 mg/L	5 mg/L	10 mg/L	20 mg/L
Động học bậc 1	$q_{e,\text{cal}}$ (mg/g)	9.65	23.77	47.51	2.74	3.37	4.73
	k_1 (1/phút)	0.278	0.274	0.214	0.053	0.057	0.059
	R^2	0.902	0.996	0.994	0.986	0.967	0.989
Động học bậc 2	$q_{e,\text{cal}}$ (mg/g)	10.25	25.24	51.52	3.36	4.05	5.71
	k_2 (g/[mg.phút])	0.054	0.021	0.007	0.173	0.016	0.012
	R^2	0.999	0.999	0.998	0.99	0.973	0.998

Elovich	β_E (g/mg)	0.765	0.447	0.165	1.242	1.08	0.768
	α_E (mg/[g.phút])	66.25	2832.61	460.01	0.33	0.50	0.72
	R^2	0.902	0.991	0.987	0.986	0.969	0.993
Bangham	k_B (mL/[g.L ⁻¹])	5.471	16.93	29.57	0.608	0.836	1.187
	α_B	0.162	0.096	0.132	0.354	0.329	0.329
	R^2	0.985	0.989	0.983	0.972	0.956	0.977

3.5. Đẳng nhiệt hấp phụ

Kết quả nghiên cứu đẳng nhiệt hấp phụ MB trên vật liệu composite được mô tả bằng bốn mô hình, gồm Freundlich, Langmuir, Temkin và Dubinin-Radushkevich, phương trình của chúng lần lượt là [21,22,31,32]:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (7)$$

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (8)$$

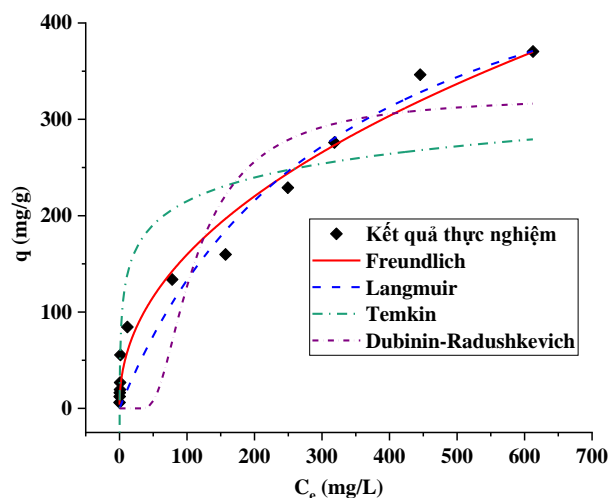
$$q_e = \frac{RT}{b_{Te}} \ln(K_{Te} C_e) \quad (9)$$

$$q_e = q_{DR} * \exp\left(\frac{(RT * \ln(1 + \frac{1}{C_e}))^2}{-2B_{DR}^2}\right) \quad (10)$$

Trong đó, q_e (mg/g) là độ hấp phụ; q_m (mg/g) là độ hấp phụ cực đại; C_e (mg/L) là nồng độ cân bằng của chất màu; R là hằng số khí (8.314 kJ.mol⁻¹), T là nhiệt độ tuyệt đối (K); K_F và n là hằng số trong phương trình Freundlich đặc trưng cho bản chất của chất hấp phụ và chất bị hấp phụ; K_L (L/mg) là hằng số cân bằng hấp phụ Langmuir liên quan đến năng lượng hấp phụ; K_{Te} (L.mg⁻¹) là hằng số Temkin, b_{Te} biểu thị nhiệt hấp phụ; q_{DR} và B_{DR} là các hằng số trong phương trình Dubinin-Radushkevich lần lượt có các đơn vị mg.g⁻¹ và mol².KJ⁻².

Bảng 3: Các thông số đẳng nhiệt hấp phụ MB trên GO@MOF-5@Fe₃O₄

Mô hình	Đại lượng	Giá trị
Freundlich	$K_F, (mg.g^{-1})(L.mg^{-1})^{1/n}$	18.854
	n	2.155
	R^2	0.979
Langmuir	$q_m, mg.g^{-1}$	569.91
	$K_L, L.mg^{-1}$	0.003
	R^2	0.951
Temkin	$b_{Te}, J.mol^{-1}$	70.000
	$K_{Te}, L.g^{-1}$	4.359
	R^2	0.830
Dubinin-Radushkevich	$q_{DR}, mg.g^{-1}$	324.025
	$B_{DR}, mol^2.kJ^{-2}$	18.035
	R^2	0.871



Hình 9. Đường đẳng nhiệt hấp phụ MB trên composite

Kết quả mô tả số liệu thực nghiệm theo các mô hình đẳng nhiệt được thể hiện trong Hình 9 và Bảng 3. So với các mô hình còn lại, mô hình đẳng Freundlich cho hệ số tương quan cao hơn nên thích hợp để mô tả kết quả thực nghiệm. Khả năng hấp phụ được phản ánh qua giá trị của hệ số K_F trong mô hình Freundlich và đạt 18.854 (mg.g⁻¹)(L.mg⁻¹)^{1/n}. Giá trị n là chỉ số liên quan đến cường độ hấp phụ, với giá trị thu được n = 2.115 (tức n>2) chứng tỏ các điều kiện hấp phụ phù hợp [30]. Sự tương thích tốt của kết quả thực nghiệm với mô hình Freundlich chứng tỏ bề mặt vật liệu có tính chất dị thể, hoàn toàn phù hợp với một vật liệu lai. Composite GO@MOF-5@Fe₃O₄ kết hợp giữa vật liệu khung cơ kim từ nguồn nguyên liệu tái chế nhưng có khả năng hấp phụ thấp, với GO có bề mặt lớn gắn từ tính giúp cho vật liệu không những dễ thu hồi sau mỗi lần sử dụng mà còn cải thiện đáng kể khả năng hấp phụ. Cụ thể, độ hấp phụ cực đại của vật liệu composite và MOF-5 được tổng hợp theo quy trình này lần lượt đạt 400 mg/g và 12 mg/g (Hình 8).

Để khẳng định tính hiệu quả trong ứng dụng xử lý chất màu, có thể so sánh với kết quả nghiên cứu của một số tác giả như Bảng 4. Khả năng hấp phụ của vật liệu nghiên cứu tuy không thể so sánh với GO nguyên chất [30] hay GO/MIL-100(Fe) [8], nhưng cao hơn rất nhiều có với một số vật liệu có sử dụng GO làm chất nền như CS/Fe₃O₄/GO, HKUST-1/GO, magnetic chitosan/GO, hay Fe₃O₄/CoBTC@GO, Fe₃O₄/NiBTC@GO (Bảng 4).

Bảng 4: So sánh độ hấp phụ cực đại của một số vật liệu đối với chất màu MB

Chất hấp phụ	Độ hấp phụ cực đại (mg/g)	Trích dẫn
25% GO/MIL-100(Fe)	862	[8]
GO	715	[30]
UiO-66/MIL-101(Fe)-GO-COOH	448.71	[35]
GO@MOF-5@Fe ₃ O ₄	400	Bài này
GO-Fe ₃ O ₄	190.14	[36]
HKUST-1/GO	183.49	[37]
magnetic chitosan/GO	180.83	[38]
Fe ₃ O ₄ /CoBTC@GO	65.78	[9]
Fe ₃ O ₄ /NiBTC@GO	70.72	
Cellulose/GO	70.03	[39]
CS/Fe ₃ O ₄ /GO	30.1	[23]

4 KẾT LUẬN

Đã tổng hợp thành công vật liệu GO@MOF-5@Fe₃O₄ trên nền GO và axit terephthalic tái sinh từ chai nhựa thải PET kết hợp với oxit sắt từ. Vật liệu composite có đầy đủ các đặc trưng của các hợp phần và có độ bền nhiệt thỏa mãn yêu cầu điều kiện sử dụng thực tế. Với cấu trúc lớp của GO kết hợp các tinh thể MOF-5 phân bố giữa các lớp và trên bề mặt vật liệu làm tăng khả năng tiếp cận của các phân tử chất màu, giúp rút ngắn thời gian hấp phụ. Quá trình hấp phụ MB trên GO@MOF-5@Fe₃O₄ tuân theo mô hình động học bậc hai và mô hình đẳng nhiệt Freundlich. Độ hấp phụ cực đại đối với chất màu MB đạt 400 mg/g, tăng hơn 30 lần so với vật liệu MOF-5. Với tương tác xếp chồng $\pi - \pi$ và liên kết hydro là chủ đạo, pH gần như không ảnh hưởng đến khả năng hấp phụ, đồng thời vật liệu có từ tính dễ dàng thu hồi sau mỗi lần sử dụng nên rất thuận lợi cho quá trình ứng dụng thực tiễn.

CẢM ƠN

Xin cảm ơn Khoa Công nghệ Hóa học – Trường Đại học Công nghiệp TP HCM đã tạo điều kiện về thiết bị và cơ sở vật chất trong quá trình thực hiện đề tài nghiên cứu này.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. S.T. Meeck, J.A. Greathouse and M.D. Allendorf, Metal-Organic Frameworks: A Rapidly Growing Class of Versatile Nanoporous Materials. *Advanced Materials*, vol. 23, pp. 249-267, 2010.
- [2] M. Kim, J.F. Cahill, H. Fei, K.A. Prather and S.M. Cohen, Postsynthetic Ligand and Cation Exchange in Robust Metal–Organic Frameworks. *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 134, pp. 18082-18088, 2012.
- [3] C. Petit and T.J. Bandoz, Exploring the coordination chemistry of MOF-graphite oxide composites and their applications as adsorbents. *Dalton Trans.*, vol. 41, pp. 4027-4035, 2012.
- [4] S.J. Yang, J.Y. Choi, H.K. Chae, J.H. Cho, K.S. Nahm and C.R. Park, Preparation and Enhanced Hydrostability and Hydrogen Storage Capacity of CNT@MOF-5 Hybrid Composite. *Chem. Mater.*, vol. 21, pp. 1893-1897, 2009.
- [5] C. Petit and T.J. Bandoz, MOF-Graphite Oxide Composites: Combining the Uniqueness of Graphene Layers and Metal-Organic Frameworks. *Adv. Mater.*, vol. 21, pp. 4753-4757, 2009.

- [6] C. Petit, T.J. Bandoz, MOF–Graphite Oxide Composites: Combining the Uniqueness of Graphene Layers and Metal–Organic Frameworks. *Adv. Mater.*, vol. 21, pp. 4753-4757, 2009.
- [7] V. Jabbari, J.M. Veleta, M. Zarei-Chaleshtori, J. Gardea-Torresdey and D. Villagrán, Green synthesis of magnetic MOF@GO and MOF@CNT hybrid nanocomposites with high adsorption capacity towards organic pollutants. *Chemical Engineering Journal*, vol. 304, pp. 774-783, 2016.
- [8] L. Shuai and W. Jianlong, MOF/graphene oxide composite as an efficient adsorbent for the removal of organic dyes from aqueous solution. *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 25, no. 6, pp. 5521-5528, 2018.
- [9] K. Ventura, R.A. Arrieta, M. Marcos-Hernández, V. Jabbari, C. D. Powell, R. Turley, A. W. Lounsbury, J. B. Zimmerman, J. Gardea-Torresdey, M. S. Wong and D. Villagrán, Superparamagnetic MOF@GO Ni and Co based hybrid nanocomposites as efficient water pollutant adsorbents. *Science of The Total Environment*, vol. 738, pp. 139213, 2020.
- [10] N. Bakhtiari and S. Azizian, Adsorption of copper ion from aqueous solution by nanoporous MOF-5: A kinetic and equilibrium study. *Journal of Molecular Liquids*, vol. 206, pp. 114-118, 2015.
- [11] G. Gnanasekaran, S. Balaguru, G. Arthanareeswaran and D.B. Das, Removal of hazardous material from wastewater by using metal organic framework (MOF) embedded polymeric membranes. *Separation Science and Technology*, vol. 54, no. 3, pp. 1-13, 2018.
- [12] S. M. Mirsoleimani-azizi, P. Setoodeh, S. Zeinali and M. R. Rahimpour, Tetracycline antibiotic removal from aqueous solutions by MOF-5: Adsorption isotherm, kinetic and thermodynamic studies. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 6, no. 5, pp. 6118-6130, 2018.
- [13] S. Wang, B. Ye, Ch. An, J. Wang, Q. Li, H. Guo and J. Zhang, Exploring the Coordination Effect of GO@MOF-5 as Catalyst on Thermal Decomposition of Ammonium Perchlorate. *Nanoscale Research Letters*, vol. 14, no. 1, pp. 345-355, 2019.
- [14] V. D. Doan, T. L. Do, T. M. T. Ho, V. T. Le and H. T. Nguyen, Utilization of waste plastic pet bottles to prepare copper-1,4-benzenedicarboxylate metal-organic framework for methylene blue removal, *Separation Science and Technology*, <https://doi.org/10.1080/01496395.2019.1577266>.
- [15] X. Jia, P. Zhao, X. Ye, L. Zhang, T. Wang, Q. Chen, and X. Hou, A novel metal-organic framework composite MIL-101(Cr)@GO as an efficient sorbent in dispersive micro-solid phase extraction coupling with UHPLC-MS/MS for the determination of sulfonamides in milk samples, [doi:10.1016/j.talanta.2016.08.086](https://doi.org/10.1016/j.talanta.2016.08.086).
- [16] H. M. Yang, X. L. Song, T. L. Yang, Z. H. Liang, C. M. Fan and X. G. Hao, Electrochemical synthesis of flower shaped morphology MOFs in an ionic liquid system and their electrocatalytic application to the hydrogen evolution reaction, *RSC Advances*, vol. 4, pp. 15720-15726, 2014.
- [17] Y. Wu, M. I. Breeze, D. O'Hare and R. I. Walton, High energy X-rays for following metal-organic framework formation: Identifying intermediates in interpenetrated MOF-5 crystallisation, *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 254, pp. 178-183 2017;
- [18] S. Gurunathan, J. W. Han, V. Eppakayala, A. A. Dayem, D. Kwon and J. Kim, Biocompatibility effects of biologically synthesized graphene in primary mouse embryonic fibroblast cells. *Nanoscale Research Letters*, vol. 8, pp. 393-405, 2013.
- [19] J. A. Greathouse and M. D. Allendorf, The Interaction of Water with MOF-5 Simulated by Molecular Dynamics. *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 128, pp. 10678-10679, 2006.

- [20] X. Wang, Q. Wang, Q. Wang, F. Gao, F. Gao, Y. Yang, and H. Guo, Highly dispersible and stable copper terephthalate MOF-graphene oxide nanocomposite for electrochemical sensing application, *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 6, no. 14, pp.11573-11580, 2014.
- [21] Y. Wang, Z. Shi, and J. Yin, Facile Synthesis of Soluble Graphene via a Green Reduction of Graphene Oxide in Tea Solution and Its Biocomposites. *Appl. Mater. Interfaces*, vol. 3, pp. 1127-1133, 2011.
- [22] J. F. S. Nascimento, B. S. Barros, J. Kulesza, J. B. L. Oliveira, A. K.P. Leite and R. S. Oliveira, Influence of synthesis time on the microstructure and photophysical properties of Gd-MOFs doped with Eu^{3+} . *Materials Chemistry and Physics*, vol. 190, pp. 166-174, 2017.
- [23] Y. Cao, Y.X. Zhao, Z.J. Lv, F.J. Song and Q. Zhong, Preparation and enhanced CO_2 adsorption capacity of UiO-66/graphene oxide composites. *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 27, pp. 102-107, 2015.
- [24] Cl. A. Lucchesi and W. T. Lewis, Latent heat of sublimation of terephthalic acid from differential thermal analysis data. *J. Chem. Eng. Data*, vol. 13, no. 3, pp. 389-391, 1968.
- [25] A. S. Eltaweil, E. M. El-Monaem, G.M.A. El-Subruiti, M. M. A. El-Latif and A. M. Omer, Fabrication of UiO-66/MIL-101(Fe) binary MOF/ carboxylated-GO composite for adsorptive removal of methylene blue dye from aqueous solutions. *RSC Advances*, vol. 10, pp. 19008-19019.
- [26] H. Su, W. Li, Y. Han and N. Liu, Magnetic carboxyl functional nanoporous polymer: synthesis, characterization and its application for methylene blue adsorption. *Scientific reports*, vol. 8, no. 1, pp. 6506-6514, 2018.
- [27] Y. Li, Q. Du, T. Liu, X. Peng, J. Wang, J. Sun, Y. Wang, S. Wu, Z. Wang, Y. Xia and L. Xia, Comparative study of methylene blue dye adsorption onto activated carbon, graphene oxide, and carbon nanotubes. *Chemical Engineering Research and Design*, vol. 91, pp. 361-368, 2013.
- [28] X. Zhao, S. Liu, Z. Tang, H. Niu, Y. Cai, W. Meng, F. Wu, and J. P. Giesy, Synthesis of magnetic metalorganic framework (MOF) for efficient removal of organic dyes from water. *Scientific report*, vol. 5, pp. 11849-11859, 2015.
- [29] A. A. Alqadami, Mu. Naushad, Z.A. Allothman and T. Ahamad, Adsorptive performance of MOF nanocomposite for methylene blue and malachite green dyes: Kinetics, isotherm and mechanism. *Journal of Environmental Management*, vol. 223, pp. 29-36, 2018.
- [30] Sh. Yang, Sh. Chen, Y. Chang, A. Cao, Y. Liu and H. Wang, Removal of methylene blue from aqueous solution by graphene oxide. *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 359, pp. 24-29, 2011.
- [31] Y. Li, Q. Du, T. Liu, X. Peng, J. Wang, J. Sun, Y. Wang, Sh. Wu, Z. Wang, Y. Xia and L. Xia, Comparative study of methylene blue dye adsorption onto activated carbon, graphene oxide, and carbon nanotubes. *Chem. Eng. Res. Des.*, vol. 91, pp. 361-368, 2013.
- [32] M. Rajabi, K. Mahanpoor and O. Moradi, Preparation of PMMA/GO and PMMA/GO- Fe_3O_4 nanocomposites for malachite green dye adsorption: Kinetic and thermodynamic studies, *Composites Part B*, 167, pp. 544-555, 2019.
- [33] T. Wu, X. Cai, Sh. Tan, H. Li, J. Liu and W. Yang, Adsorption characteristics of acrylonitrile, p-toluenesulfonic acid, 1-naphthalenesulfonic acid and methyl blue on graphene in aqueous solutions, *Chemical Engineering Journal*, vol. 173, pp.144-149, 2011.
- [34] H. N. Bich, N. T. Thuong, B. T. Quynh, B. G. Long, V. N. Dai-Viet, T. D. Chinh, B. T. Xuan and N. D. Trinh, Enhanced selective adsorption of cation organic dyes on polyvinyl alcohol/agar/maltodextrin water-resistance biomembrane, *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 137, pp. 48904, 2019.

- [35] L. Li, X. L. Liu, H. Y. Geng, B. Hu, G. W. Song and Z. Sh. Xu, A MOF/graphite oxide hybrid (MOF: HKUST-1) material for the adsorption of methylene blue from aqueous solution. *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 1, pp. 10292-1029, 2013.
- [36] S.J. Allen, G. Mckay, J.F. Porter, Adsorption isotherm models for basic dye adsorption by peat in single and binary component systems. *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 280, pp. 322-333, 2004.
- [37] F. He, J. Fan, D. Ma, L. Zhang, Ch. Leung, H. L. Chan, The attachment of Fe_3O_4 nanoparticles to graphene oxide by covalent bonding. *Carbon*, vol. 48, no. 11, pp. 3139-3144, 2010.
- [38] L. Fan, Ch. Luo, M. Sun, X. Li, F. Lu and H. Qiu, Preparation of novel magnetic chitosan/graphene oxide composite as effective adsorbents toward methylene blue. *Bioresource Technology*, vol. 114, pp. 703-706, 2012.
- [39] H. Shi, W. Li, L. Zhong, and C. Xu, Removal of methylene blue from aqueous solution with magnetite loaded Cellulose/Graphene Oxide Composite: Equilibrium, Kinetics, and Thermodynamics, *American Chemical Society*, vol. 53, pp. 1108-1118, 2014.

Ngày nhận bài: 27/08/2020

Ngày chấp nhận đăng: 22/01/2021