

VẬT LIỆU CuBDC TỪ TÍNH: TỔNG HỢP, ĐẶC TRƯNG VÀ ỨNG DỤNG XỬ LÝ CHẤT MÀU XANH METHYLEN

ĐỖ THỊ LONG

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

Tóm tắt. Vật liệu CuBDC@Fe₃O₄ đã được tổng hợp, đặc trưng bằng các phương pháp XRD, FTIR, EDX, TGA, SEM và đánh giá khả năng xử lý chất màu xanh methylen (MB). Vật liệu được tổng hợp từ axit terephthalic tái sinh từ chai nhựa thải PET có giá thành thấp, thân thiện môi trường, xử lý nhanh trong 40 phút, dễ dàng thu hồi bằng nam châm và có thể sử dụng nhiều lần. Đã làm rõ cơ chế hấp phụ MB với tương tác xếp chồng pi-pi là chủ đạo ở pH = 4, ngoài ra với pH < 4 và pH > 4 lần lượt có thêm sự đóng góp của liên kết hydro và tương tác tĩnh điện. Đã xác định được mô hình đẳng nhiệt Langmuir thích hợp để mô tả kết quả thực nghiệm và dung lượng hấp phụ cực đại đạt 50.01 mg/g. Kết quả động học hấp phụ được nghiên cứu dựa trên mô hình động học khả kiến bậc 1 và động học khả kiến bậc 2.

Từ khóa. axit terephthalic tái sinh, chai nhựa PET, CuBDC từ tính, xanh methylen, hấp phụ.

MAGNETIC METALORGANIC FRAMEWORK CuBDC@Fe₃O₄: SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND ITS APPLICATION FOR METHYLENE BLUE ADSORPTION

Abstract. CuBDC@Fe₃O₄ material has been synthesized, characterized by the methods of XRD, FTIR, EDX, TGA, SEM and used as an adsorbent for removal of methylene blue (MB) from wastewater. The novel adsorbent from recycled terephthalic acid from PET bottles waste combine advantages of MOFs and magnetic nanoparticles and possess low cost, environment-friendly, rapid removal within 40 minutes, easy separation of the solid phase and can be recycled many times. It was clarified that MB adsorption with pi-pi stacking interaction is dominant at pH = 4, in addition, with pH < 4 and pH > 4, respectively, there is the contribution of H-bonding and electrostatic interactions. The adsorption isotherm data were fitted well to Langmuir isotherm and maximum adsorption capacity reaches 50.01 mg/g. Adsorption kinetic results were studied based on well-known kinetic models: pseudo first-order, second-order.

Keywords. recycled terephthalic acid, PET bottles, magnetic CuBDC, methylene blue, adsorption.

1 MỞ ĐẦU

Ngành dệt may hiện nay đóng góp tích cực vào tăng trưởng chung của nền kinh tế cả nước và tạo việc làm cho một lượng lớn lao động. Tuy nhiên nước thải dệt nhuộm cũng là một nguồn ô nhiễm không nhỏ đối với môi trường. Với các thành phần chính là những hợp chất khó phân hủy, các chất trong nước thải dệt nhuộm dần dần tích tụ trong nước, đất và cuối cùng ảnh hưởng trực tiếp đến môi trường và sức khỏe con người. Hiện nay có nhiều phương pháp xử lý nước thải dệt nhuộm đang được các nhà khoa học nghiên cứu và sử dụng như hấp phụ, keo tụ hóa học, tách bằng màng lỏng, điện di, xử lý sinh học, oxy hóa... [1]. Tuy nhiên, các phương pháp này lại có tính hiệu quả và giá thành khác nhau, cũng ảnh hưởng đến môi trường ở những mức độ nhất định. Trong đó, phương pháp hấp phụ có tính cạnh tranh hơn cả vì dễ tiếp cận, giá thành thấp và phạm vi áp dụng rộng. Hơn nữa, nếu như vật liệu hấp phụ bền trong điều kiện sử dụng, dễ dàng thu hồi để sử dụng nhiều lần và đặc biệt là được lấy hay tổng hợp từ nguồn nguyên liệu không có ích sẵn có, là một giải pháp tối ưu.

Vật liệu khung cơ kim với đặc tính như độ xốp cao, diện tích mao quản lớn và bền nhiệt tốt, đã được một số nhà khoa học nghiên cứu và chứng minh khả năng xử lý chất màu nổi trội so với nhiều vật liệu [2-4]. Tuy nhiên, sử dụng chúng trong mục đích công nghiệp vẫn còn là một thách thức khi chi phí tổng hợp quá cao [2]. Để góp phần làm giảm chi phí sản xuất trên quy mô lớn cần tìm nguồn nguyên liệu rẻ tiền, và rác thải nhựa PET có thể đáp ứng được yêu cầu này. Chai nhựa PET hiện nay là loại rác thải khó xử lý với phương pháp chôn lấp truyền thống vì tính phân hủy sinh học kém. Trong khi đó, thành phần chính

của nó, axit terephthalic, là một cầu nối sử dụng phổ biến để tổng hợp nhiều loại vật liệu khung cơ kim [5]. Do đó việc tận dụng nguồn rác thải này tái sinh axit terephthalic để tổng hợp vật liệu có khả năng xử lý môi trường như MOFs là chiến lược hấp dẫn về kinh tế. Tất nhiên, axit terephthalic tái sinh từ chai nhựa PET không thể có độ tinh khiết như hóa chất thương mại nên trước khi sử dụng trên quy mô lớn cần phải khảo sát lại quy trình tổng hợp, đánh giá lại khả năng xử lý chất màu và độ bền của vật liệu trong điều kiện sử dụng. Thế nhưng những nghiên cứu như vậy đến nay gần như không có. Chỉ có Jianwei Ren và cộng sự [6] đã tổng hợp vật liệu Cr-MOF từ axit terephthalic tái sinh và chứng minh khả năng lưu trữ khí hydro vượt trội so với vật liệu cùng loại tổng hợp từ acid terephthalic thương mại. Cũng từ nguồn nguyên liệu này chúng tôi đã tổng hợp thành công vật liệu CuBDC có khả năng sử dụng nhiều lần trong xử lý xanh methylen [7]. Tuy nhiên để dễ dàng thu hồi sau mỗi lần sử dụng, chúng tôi muốn tiếp tục gắn oxit sắt từ vào vật liệu nhưng vẫn đảm bảo được cấu trúc và khả năng hấp phụ ban đầu. Đó chính là mục tiêu của nghiên cứu này.

2 THỰC NGHIỆM

2.1 Hóa chất

Các hóa chất sử dụng trong nghiên cứu bao gồm: NaOH rắn, HCl, Dimethylformamide đậm đặc (DMF), $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ và Xanh methylen (MB) có nguồn gốc Trung Quốc; Dichloromethane (DCM) (Việt Nam), $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Đức) 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 trình bày tại [7]. 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 $n_{\text{NaOH}} : n_{\text{PET}} = 3 : 1$) 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°C đến khối lượng không đổi, thu được axit terephthalic (H_2BDC).

2.3 Tổng hợp vật liệu

Tổng hợp Fe_3O_4

Hỗn hợp hai muối $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ và $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ với tỷ lệ mol 2:1 hòa tan trong 100 mL nước cất, dung dịch được khuấy trên bếp từ ở 80°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°C thu được nano Fe_3O_4 .

Tổng hợp CuBDC và $\text{CuBDC}@Fe_3O_4$

Vật liệu CuBDC được tổng hợp theo quy trình như đã trình bày tại [7], cụ thể khối lượng tác chất được lấy như trong Bảng 1. Để tổng hợp vật liệu $\text{CuBDC}@Fe_3O_4$, lấy khối lượng cần thiết của Fe_3O_4 như trong Bảng 1 cho vào cốc đựng 50 mL H_2O , đánh siêu âm 2 giờ để tạo thành hỗn hợp đồng nhất. Cho lần lượt H_2BDC tái sinh và muối đồng $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ vào 90 mL DMF đánh đến tan. Sau đó, hai hỗn hợp trên được trộn với nhau, đánh siêu âm 1 giờ rồi cho vào bình phản ứng. Bình phản ứng được sấy liên tục trong 24 giờ ở 100 °C. 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.

Oxit sắt từ được lấy với các lượng khác nhau như trong Bảng 1 để từ đó lựa chọn vật liệu tối ưu có từ tính và vẫn đảm bảo được cấu trúc của vật liệu khung cơ kim ban đầu.

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

Vật liệu	Khối lượng muối Cu(CH ₃ COO) ₂ .H ₂ O (g)	Khối lượng H ₂ BDC (g)	Khối lượng Fe ₃ O ₄ (g)
CuBDC	1.204	1.000	0
CuBDC@Fe ₃ O ₄ (1)	1.204	1.000	0.073
CuBDC@Fe ₃ O ₄ (2)	1.204	1.000	0.157
CuBDC@Fe ₃ O ₄ (3)	1.204	1.000	0.360

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_{Initial} = 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_{Final} của dung dịch. Vẽ đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc của hiệu số $\Delta\text{pH} = \text{pH}_{\text{Initial}} - \text{pH}_{\text{Final}}$ theo pH_{Initial}. Điểm cắt trục hoành đó là pH_{pzc} [8].

2.4 Đánh giá khả năng hấp phụ MB trên CuBDC@Fe₃O₄

Khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến khả năng xử lý chất màu của vật liệu CuBDC@Fe₃O₄

Một số yếu tố ảnh hưởng đến hiệu suất xử lý MB của vật liệu CuBDC@Fe₃O₄ đã được khảo sát như lượng vật liệu, pH, thời gian và nhiệt độ. Các khảo sát được thực hiện với lượng vật liệu: 0.05; 1.0; 1.5; 2.0 g/L; pH = 2; 3; 4; 5; 6; 8; thời gian: 5; 15; 20; 25; 30; 35; 40; 45; 50; 55; 60; 65; 70 phút và nhiệt độ: 30; 40; 50; 60°C. Tất cả các khảo sát đều thực hiện với ba nồng độ là 10; 25 và 50 mg/L. Các điều kiện đã tối ưu sẽ được sử dụng cho các khảo sát tiếp theo. Nồng độ MB được xác định bằng cách đo mật độ quang tại 664 nm. Dung lượng 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, L; m là khối lượng vật liệu, g.

Đẳng nhiệt hấp phụ

Cho khối lượng tối ưu của CuBDC@Fe₃O₄ vào các bình đựng 100 mL dung dịch MB có nồng độ tăng dần từ 5 mg/L. Lắc hỗn hợp ở nhiệt độ tối ưu. Sau khi đạt cân bằng hấp phụ, lắng vật liệu bằng nam châm, xác định nồng độ dung dịch MB còn lại. Tính q (mg/g) và R (%) theo công thức (1) và (2).

Đánh giá khả năng tái sử dụng vật liệu CuBDC@Fe₃O₄

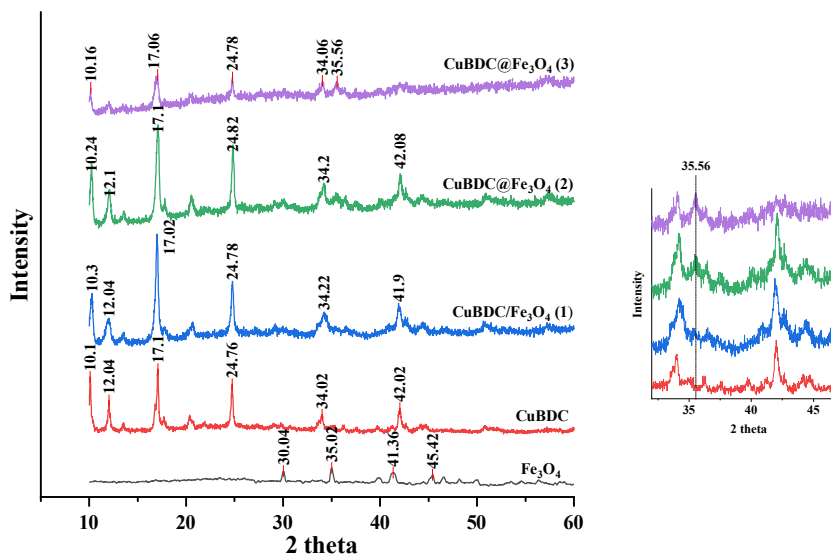
Vật liệu CuBDC@Fe₃O₄ cho vào 100 mL dung dịch MB, tạo điều kiện hấp phụ tối đa. Sau đó dùng nam châm tách lấy vật liệu, dung dịch thu được đem đo quang để xác định nồng độ MB bị hấp phụ. Vật liệu thu hồi được giải hấp bằng dung dịch HCl 0.1 M, H₂O hoặc NaOH 0.1 M với điều kiện khuấy liên tục ở 60°C trong 24 h. Sau đó tách lấy vật liệu, dung dịch thu được đem đi đo quang để xác định nồng độ MB giải hấp. Rửa vật liệu thu hồi bằng nước cất đến khi pH trung tính, để khô rồi tiếp tục sử dụng lần 2 với các điều kiện tương tự như lần 1. Làm tương tự với lần 3. Dựa vào hiệu suất xử lý và giải hấp sau 3 lần sử dụng, lựa chọn dung môi giải hấp tối ưu và lấy vật liệu thu hồi sau 3 lần sử dụng với dung môi đó đem đi phân tích XRD. Hiệu suất giải hấp được tính theo công thức (3) sau đây, với C_a và C_d nồng độ MB bị hấp phụ và giải hấp, mg/L:

$$D (\%) = \frac{C_d}{C_a} \cdot 100 \quad (3)$$

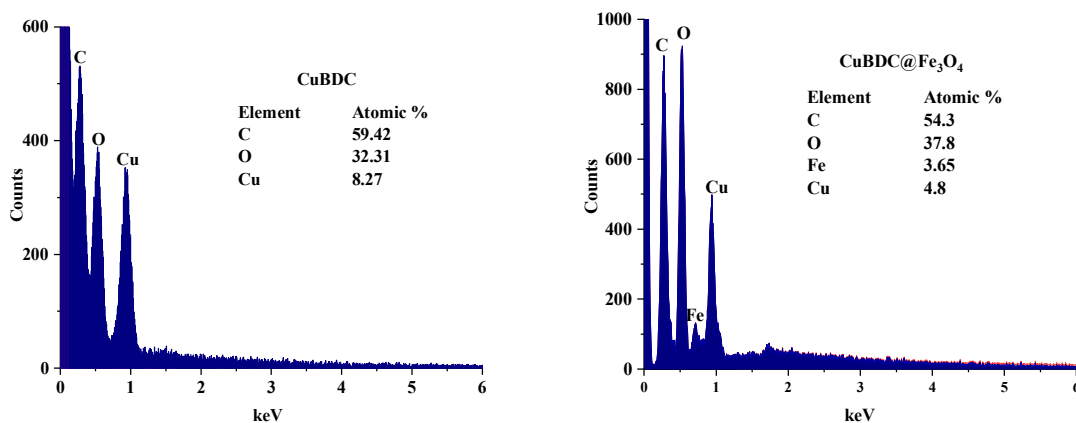
3 KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1 Đặc trưng vật liệu

Sự tạo thành vật liệu CuBDC@Fe₃O₄ được khẳng định bằng kết quả phân tích XRD (Hình 1). Phổ XRD của Fe₃O₄ và CuBDC phù hợp với các kết quả đã được công bố [9,10]. Cả ba sản phẩm CuBDC@Fe₃O₄ (1), (2) và (3) đều có các peak đặc trưng của hai thành phần Fe₃O₄ và CuBDC, không có peak lạ. Điều này chứng tỏ cả ba vật liệu được tổng hợp với các lượng chất ban đầu khác nhau đều tạo thành từ CuBDC và Fe₃O₄, không chứa tạp chất. Tuy nhiên, vật liệu thứ 2 được chọn là tối ưu vì khi đó tín hiệu của hai thành phần là rõ nhất. Để đơn giản, vật liệu này được ký hiệu là CuBDC@Fe₃O₄ và sẽ sử dụng trong các thí nghiệm tiếp theo.



Hình 1. Phổ XRD của composite và các thành phần.



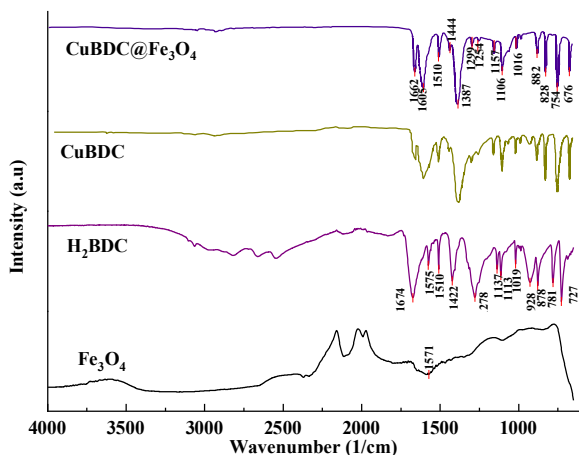
Hình 2. Kết quả phân tích EDX của CuBDC và CuBDC@Fe₃O₄

Kết quả phân tích EDX cho thấy, so với CuBDC, thành phần nguyên tố CuBDC@Fe₃O₄ ngoài C, O, Cu còn có một lượng Fe từ oxit sắt từ (Hình 2). Việc không có nguyên tố lạ xuất hiện trên kết quả EDX của CuBDC@Fe₃O₄ một lần nữa khẳng định rằng vật liệu tổng hợp được không chứa tạp chất.

CuBDC và CuBDC@Fe₃O₄ có phổ FTIR tương tự nhau (Hình 3). Các peak đặc trưng của H₂BDC xuất hiện trong phổ của tất cả các vật liệu, trong đó một số peak giữ nguyên vị trí ban đầu, đặc biệt là peak tại

1510 cm^{-1} đặc trưng cho dao động kéo dài liên kết C = C trong vòng thơm, các peak trong vùng 1137-878 cm^{-1} tương ứng với dao động kéo dài của các liên kết trong nhóm O-C=O [11].

Tuy nhiên, tương tự với các kết quả tại [10,12,13], một số vùng hấp thụ bị dịch chuyển sang vùng số sóng ngắn hơn so với H₂BDC, như cực đại hấp thụ đặc trưng cho nhóm carbonyl C = O của 1,4 benzenedicarboxylic tại 1674 cm^{-1} dịch chuyển mạnh về 1606 cm^{-1} . Sự dịch chuyển này có thể do sự deproton hóa nhóm carboxylic khi hình thành liên kết mới trong vật liệu. Điều này còn thể hiện ở việc biến mất peak đặc trưng cho dao động uốn của liên kết O-H trong -COOH tại 928 cm^{-1} [12]. Vùng hấp thụ 878-727 cm^{-1} đặc trưng cho dao động uốn vòng đặc trưng của vòng thơm [13] bị dịch chuyển về vùng 828-676 cm^{-1} . Peak tại 1422 cm^{-1} đặc trưng cho liên kết C-O trong H₂BDC bị dịch chuyển về 1390 cm^{-1} do sự hình thành liên kết mới Cu-O trong vật liệu.

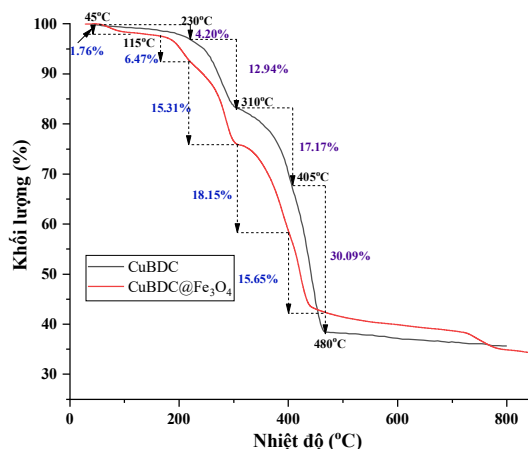


Hình 3. Phổ FTIR của vật liệu tổng hợp và các thành phần

Ngoài ra, trên phổ FTIR còn ghi nhận đỉnh hấp thụ tại 1444 cm^{-1} và 1662 cm^{-1} , đặc trưng cho dao động biến dạng đối xứng của CH₃ và C = O trong phân tử DMF [14]. Cường độ peak tại 1390 cm^{-1} tăng lên đáng kể so với tại 1422 cm^{-1} của H₂BDC có thể do xen phủ với vùng hấp thụ của dao động uốn C-H trong DMF. Peak này cũng được ghi nhận tại [11] khi MOF chưa được sấy khô hoàn toàn. Điều này chứng tỏ mẫu CuBDC@Fe₃O₄ cũng như CuBDC sau khi sấy khô vẫn còn DMF trong các lỗ xốp của vật liệu. Vùng hấp thụ đặc trưng cho Fe₃O₄ thường thể hiện trong vùng 600 – 550 cm^{-1} không được ghi nhận trên phổ FTIR của vật liệu composite ở vùng số sóng khảo sát.

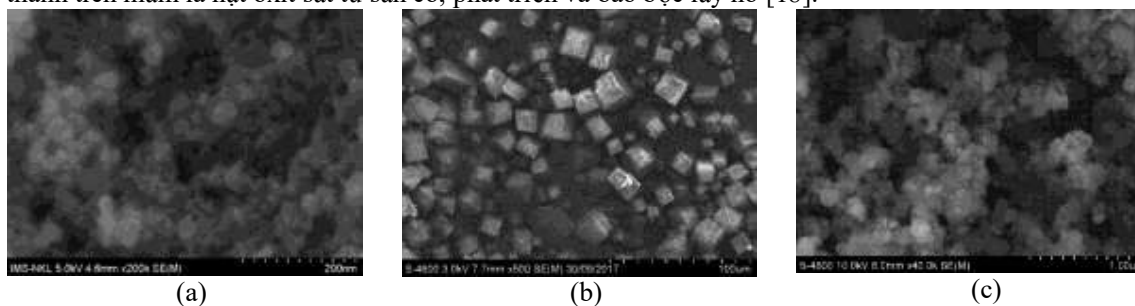
Trong quá trình gia nhiệt từ 25°C đến 800°C, tương tự CuBDC, CuBDC@Fe₃O₄ cũng trải qua 4 giai đoạn giảm khối lượng (Hình 4). Nước bay hơi ở giai đoạn gia nhiệt đầu tiên (dưới 230°C). Trong đó, các phân tử nước hấp phụ vật lý trên bề mặt vật liệu (chiếm 1.76% về khối lượng) được giải hấp khi gia nhiệt đến 115°C. Sau đó, các phân tử nước từ các phần bên trong vật liệu (chiếm 6.472%) bị tách khỏi các liên kết hóa học, được loại bỏ khi tiếp tục làm nóng đến 230°C. Phần dung môi DMF trong mao quản không bị loại bỏ hoàn toàn trong quá trình ngâm rửa và sấy khô (chiếm 15.31%) bay hơi khi tăng nhiệt độ từ 230°C đến 310°C [15,16]. Hai giai đoạn cuối 310 – 405°C và 405 – 480°C với khối lượng giảm mạnh nhất tại 397.52°C và 437°C liên quan đến sự thăng hoa và loại bỏ các phân tử axit terephthalic liên kết trong cấu trúc [15]. Hai giai đoạn này được các tác giả ghi nhận tại [16] ứng với 2 nhiệt độ là 402 và 427°C. Sau 480°C, việc tiếp tục gia nhiệt gần như không làm thay đổi khối lượng còn lại. Với kết quả này cho thấy việc gắn oxit sắt từ vào vật liệu không ảnh hưởng đến độ bền nhiệt của CuBDC. Sự khác biệt so với khi chưa gắn oxit sắt từ thể hiện ở độ giảm khối lượng trong mỗi giai đoạn có thể do bản thân Fe₃O₄ cũng thay đổi khối lượng khi gia nhiệt đến 400°C [17]. Với khả năng bền nhiệt lên đến 300°C, vật liệu hoàn toàn có thể đáp ứng yêu cầu về nhiệt độ trong các thí nghiệm hấp phụ.

Hình thái bề mặt của Fe₃O₄, CuBDC và CuBDC@Fe₃O₄ được đặc trưng bởi kết quả SEM (Hình 5). Các hạt oxit sắt từ có dạng hình cầu và kích thước trung bình 20-30 nm. CuBDC@Fe₃O₄ có hình thái không còn đối xứng và kích thước cũng nhỏ hơn so với CuBDC, 0.1-0.3 μm và 9-24 μm , tương ứng với



Hình 4. Kết quả phân tích TGA của vật liệu

CuBDC@Fe₃O₄ và CuBDC. Sự thay đổi hình dạng hạt sau khi gắn Fe₃O₄ có thể do tinh thể CuBDC hình thành trên mầm là hạt oxit sắt từ sẵn có, phát triển và bao bọc lấy nó [18].



Hình 5. Hình SEM của Fe₃O₄ (a), CuBDC (b) và CuBDC@Fe₃O₄ (c)

3.2 Ảnh hưởng của lượng vật liệu

Hiệu suất xử lý chất màu tăng cùng lượng vật liệu (Hình 6a). Với lượng vật liệu tăng từ 0.5 g/L đến 2.0 g/L, hiệu suất xử lý MB tăng từ 47.2, 39.2, 28.5% đến 99.9; 99.9 và 98.9 %, tương ứng với các nồng độ 10, 25 và 50 mg/L. Độ hấp phụ tuy tăng nhẹ khi thay đổi lượng vật liệu từ 0.5 đến 1.0 g/L, nhưng sau đó lại giảm dần. Điều này có thể giải thích do tăng diện tích bề mặt và số lượng các tâm hấp phụ có thể tiếp cận nên độ hấp phụ ban đầu tăng cùng với lượng vật liệu. Tuy nhiên, khi lượng vật liệu lớn hơn 1.0 g/L, mật độ hạt trong dung dịch quá lớn làm tăng khả năng va chạm và che phủ các tâm hấp phụ của nhau, kết quả làm giảm độ hấp phụ [19].

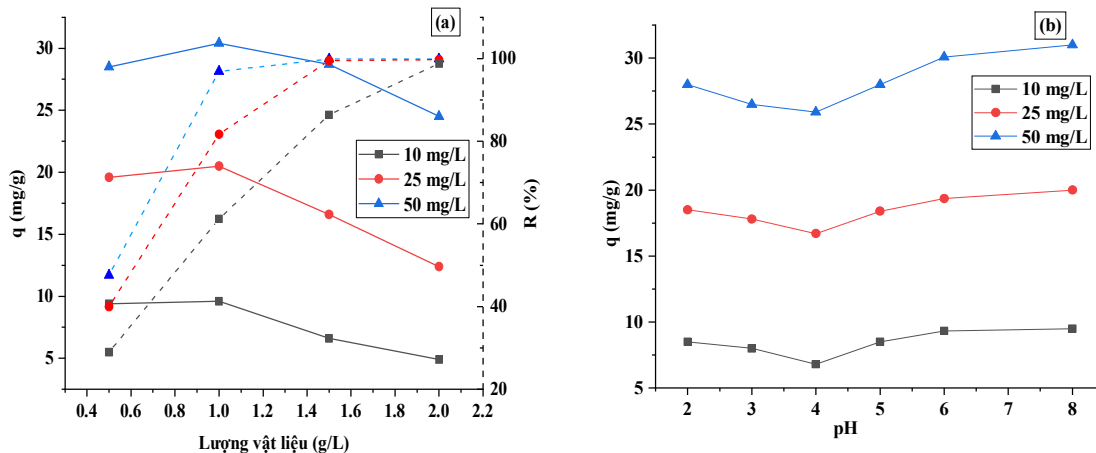
3.3 Ảnh hưởng của pH

Ảnh hưởng của pH được khảo sát ở 30°C và lắc liên tục trong thời gian 60 phút (Hình 6b). Hiệu suất xử lý chất màu của vật liệu giảm dần khi tăng pH từ 2 đến 4, sau khi đạt giá trị cực tiểu tại pH = 4 độ hấp phụ lại tiếp tục được cải thiện khi tăng pH của dung dịch. Với các nồng độ đã khảo sát, tuy dung lượng hấp phụ của vật liệu tỉ lệ thuận với nồng độ MB ban đầu nhưng quy luật ảnh hưởng của pH vẫn được giữ nguyên. Tại pH = 6, khả năng hấp phụ của vật liệu không đạt giá trị cực đại nhưng cũng không khác biệt nhiều so với pH = 8. Do đó để thân thiện với môi trường chúng tôi lựa chọn pH là điều kiện tối ưu.

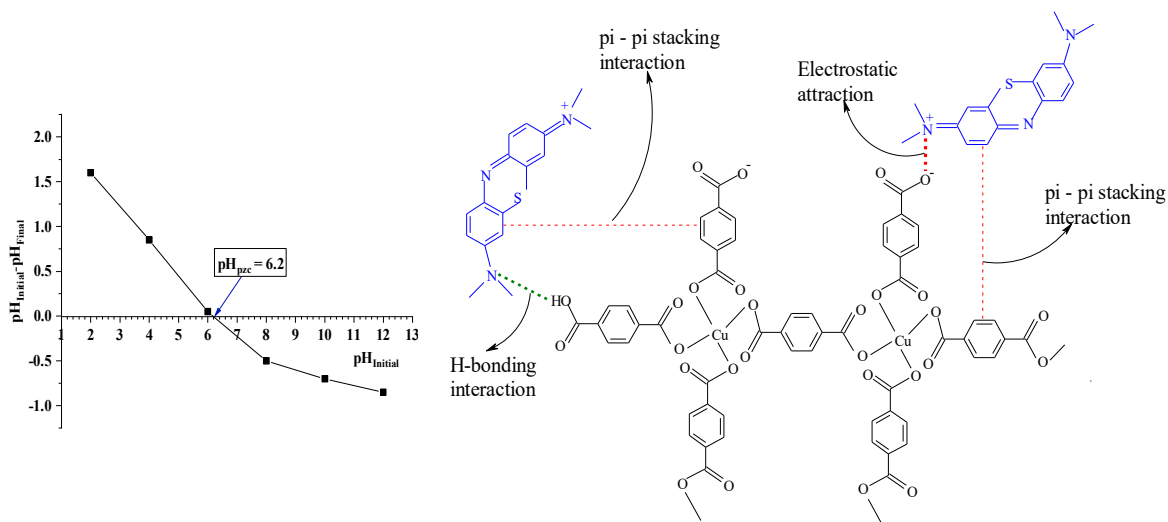
Hiện nay, hiện tượng hấp phụ chất màu MB trên một số vật liệu xốp có bề mặt tích điện và vòng benzen trong cấu trúc nói chung và vật liệu khung cơ kim nói riêng, được các tác giả giải thích dựa vào: tương tác xếp chồng pi-pi giữa vòng benzen của MB và vật liệu; liên kết hydro giữa nhóm -N(CH₃)₂ với OH trong nhóm cacboxylic của vật liệu; và lực hút tĩnh điện giữa bề mặt vật liệu tích điện và ion MB [3,4,18,20,21]. Tuy nhiên tương tác đóng vai trò chủ đạo trong quá trình hấp phụ tùy thuộc vào vật liệu và pH của môi trường. Để hiểu rõ cơ chế hấp phụ MB trên vật liệu CuBDC@Fe₃O₄ có thể dựa vào ảnh hưởng của pH đến quá trình hấp phụ (Hình 6b) đồng thời cần xét đến điện tích của chất màu và bề mặt vật liệu ở các pH khác nhau.

Trước hết cần ghi nhận rằng bề mặt vật liệu CuBDC@Fe₃O₄ chứa nhóm chức của cầu nối axit terephthalic dễ dàng bị deproton hóa khi tăng pH và sẽ chủ yếu tích điện âm khi pH > pH_{pzc}, với pH_{pzc} = 6.2 (Hình 7). Trong khi đó xanh methylen với giá trị pK_a = 3.8 [22], dạng tồn tại chủ yếu của MB là cation khi pH > 3.8. Theo Hình 6a cho thấy hiện tượng hấp phụ ghi nhận tại mọi giá trị pH từ 2 đến 8, tuy nhiên độ hấp phụ có sự khác biệt ở các pH khác nhau. Điều này chứng tỏ giữa MB và vật liệu có một tương tác luôn tồn tại ở mọi pH của môi trường. Đó chính là tương tác xếp chồng pi-pi giữa các vòng thơm của MB và cầu nối axit terephthalic trên bề mặt vật liệu. Sự khác biệt thu được ở các pH khác nhau là do sự đóng góp của hai tương tác còn lại đã được kể đến. Trong đó liên kết hydro chỉ có thể hình thành giữa nhóm -N(CH₃)₂ với nhóm -COOH của vật liệu khi axit terephthalic trên bề mặt vật liệu chưa bị deproton hóa hoàn toàn (với axit terephthalic, ở 25 °C, pK₁ = 3.45, pK₂ = 4.46 [23]). Phần đóng góp của liên kết hydro giảm dần khi tăng pH do khả năng deproton hóa nhóm -COOH trong vật liệu càng mạnh, tương ứng với việc giảm độ hấp phụ khi pH thay đổi từ 2 đến 4. Sau đó, việc tiếp tục tăng pH tuy càng làm giảm khả năng tạo liên kết hydro nhưng lại được bù đắp bởi khả năng hấp phụ nhờ lực hút tĩnh điện, vì khi gốc -COOH bị deproton hóa sẽ tạo ra điện tích âm trên bề mặt vật liệu. Với pH = 8 > pH_{pzc} (pH_{pzc} = 6.2) bề mặt vật

liệu tích điện âm nhiều nhất nên độ hấp phụ thu được là lớn nhất nhờ tương tác tĩnh điện. Trên cơ sở phân tích này có thể chỉ ra ba loại tương tác giữa cation MB và bề mặt vật liệu như Hình 8.



Hình 6. Ảnh hưởng của lượng vật liệu (a) và Ảnh hưởng của pH (b)

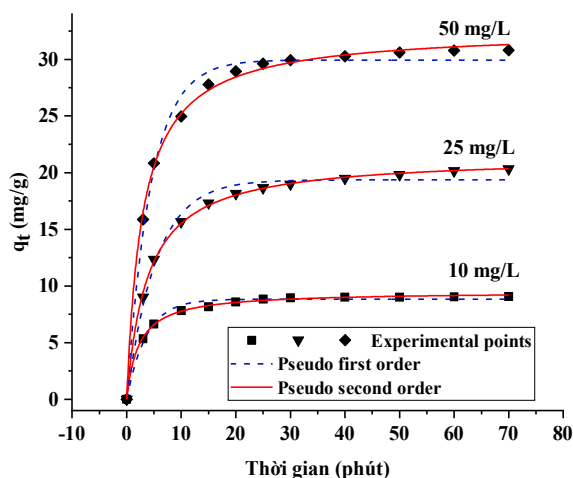


Hình 7. Kết quả xác định điểm pH_{pzc}

Hình 8. Tương tác giữa MB và CuBDC@Fe₃O₄ [4,13]

3.4 Ảnh hưởng của thời gian và động học hấp phụ

Theo kết quả khảo sát ảnh hưởng của thời gian đến khả năng hấp phụ MB trên vật liệu CuBDC@Fe₃O₄ (Hình 9), độ hấp phụ tăng cùng với thời gian tiếp xúc và đạt giá trị cực đại sau 40 phút. Quá trình hấp phụ diễn ra nhanh ở giai đoạn đầu nhờ các phân tử MB dễ dàng tiếp cận các tâm hấp phụ trống trên bề mặt vật liệu [24]. Khi tăng nồng độ từ 10 đến 50 mg/L độ hấp phụ của CuBDC@Fe₃O₄ tăng từ 9.09 to 30.43 mg/g, trong khi đó hiệu suất xử lý giảm từ 90.9 % đến 60.8 %. Điều này có thể do khi nồng độ cation MB trên bề mặt vật liệu quá cao sẽ gây cản trở các cation MB khác tiến lại gần vật liệu do lực đẩy giữa chúng [25].



Hình 9. Ảnh hưởng của thời gian và kết quả xử lý theo mô hình động học bậc 1, 2.

Động học hấp phụ MB trên vật liệu CuBDC@Fe₃O₄ được đánh giá dựa vào hai mô hình động học khả kiến bậc 1 và bậc 2 [26,27] theo các công thức sau:

Mô hình động học bậc 1:

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (4)$$

Mô hình động học bậc 2:

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad (5)$$

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) và k_2 (g/mg.phút) là hằng số tốc độ, tương ứng với động học bậc 1 và bậc 2.

Kết quả thực nghiệm gần như phù hợp với cả hai mô hình động học, các hệ số tương quan tương đối cao, lần lượt là $R^2 > 0.98$ và $R^2 > 0.99$ ứng với mô hình bậc 1 và bậc 2 (Hình 9, Bảng 2). Tuy nhiên, mô hình động học bậc 2 phù hợp hơn để mô tả quá trình hấp phụ do hệ số tương quan lớn hơn và giá trị độ hấp phụ tính toán gần với giá trị thực nghiệm. Ngoài ra, hằng số tốc độ k_2 giảm dần khi tăng nồng độ ban đầu, điều đó có nghĩa nồng độ của chất hấp phụ càng cao, thời gian cần thiết để đạt đến trạng thái cân bằng càng lớn [27].

Bảng 2. Các thông số động học đối với mô hình khả kiến bậc 1 và 2 khi hấp phụ MB trên CuBDC@Fe₃O₄

C, mg/L	$q_{e,exp}$ (mg/g)	Động học bậc 1			Động học bậc 2		
		$q_{e,cal}$ (mg/g)	k_1 (1/phút)	R^2	$q_{e,cal}$ (mg/g)	k_2 (g/mg.phút)	R^2
10	9.06	8.84	0.279	0.988	9.49	0.047	0.998
25	20.31	19.34	0.186	0.988	21.47	0.012	0.999
50	30.76	29.94	0.226	0.990	32.61	0.010	0.998

3.5 Ảnh hưởng của nhiệt độ

Với các nồng độ được khảo sát, ảnh hưởng của nhiệt độ đều tuân theo quy luật chung với độ hấp phụ giảm dần khi gia nhiệt (Hình 10a). Khi tăng nhiệt độ từ 30°C đến 60°C độ hấp phụ giảm từ 9.2; 19.5 và 30.5 mg/g, tương ứng với ba nồng độ khảo sát, đến 7.5; 15.7 và 26.2 mg/g.

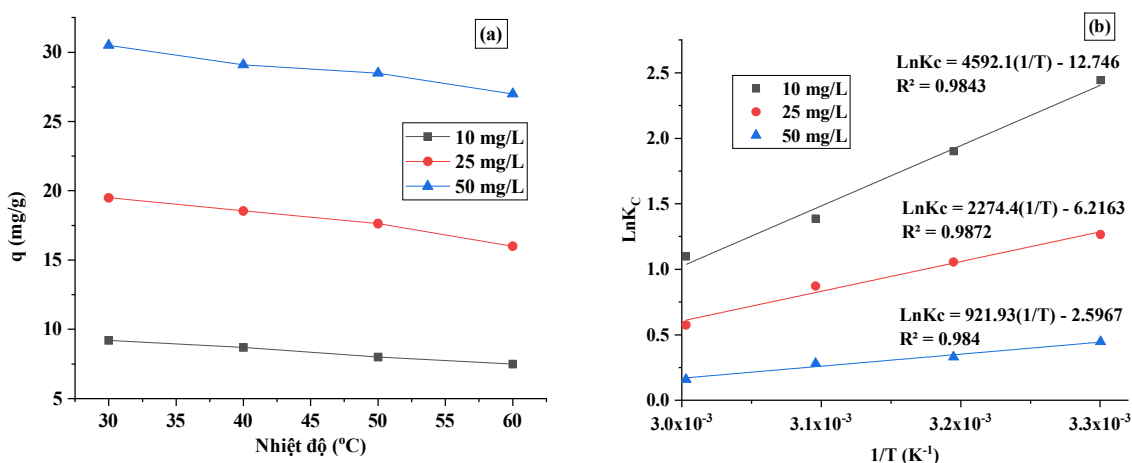
Để hiểu rõ hơn ảnh hưởng của nhiệt độ đến quá trình hấp phụ MB trên CuBDC@Fe₃O₄, dựa vào kết quả khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ chúng tôi tính toán các thông số nhiệt động như biến thiên năng lượng tự do (ΔG), enthalpy (ΔH) và entropy (ΔS) theo các công thức (6) – (8):

$$\Delta G = -RT \ln K_c \quad (6)$$

$$\ln K_c = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (7)$$

$$K_c = \frac{C_{ad}}{C_e} \quad (8)$$

Trong đó, K_C là hệ số cân bằng hấp phụ; R là hằng số khí (8.314 J/mol.K); T là nhiệt độ tuyệt đối (K); C_{ad} và C_e là nồng độ cân bằng MB (mg/L) trên vật liệu và trong dung dịch. Các giá trị thu được của ΔG , ΔH và ΔS được tính bằng cách sử dụng phương pháp hồi quy sự phụ thuộc của $\ln K_C$ theo $1/T$ (Hình 10b, Bảng 3).



Hình 10. Ảnh hưởng của nhiệt độ đến khả năng hấp phụ (a) và Đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc $\ln K_C$ vào $1/T$ (b)

Bảng 3: Các thông số nhiệt động học hấp phụ MB trên CuBDC@Fe3O4

Nồng độ	303 K	313 K	323 K	333 K	ΔH , kJ/mol	ΔS , J/mol.K
	ΔG , kJ/mol					
10 mg/L	-6.152	-4.946	-3.722	-3.041	-38.17	-105.97
25 mg/L	-3.188	-2.749	-2.342	-1.592	-19.90	-52.07
50 mg/L	-1.126	-0.861	-0.756	-0.443	-7.66	-21.59

Giá trị âm của biến thiên năng lượng tự do ΔG cho thấy bản chất tự xảy ra của quá trình hấp phụ MB trên vật liệu. Giá trị ΔH và ΔS chỉ ra bản chất tỏa nhiệt của quá trình và làm giảm tính mất trật tự của các phân tử chất bị hấp phụ. Kết quả tương tự cũng được ghi nhận trong một số công bố về hấp phụ MB [19,28].

3.6 Đẳng nhiệt hấp phụ

Đường đẳng nhiệt hấp phụ thu được khi tăng dần nồng độ MB từ 5 đến 260 mg/L (Hình 11). Độ hấp phụ q tăng mạnh khi nồng độ đầu của MB tăng từ 5 đến 50 mg/L, tiếp tục tăng chậm đến khi $C_0 = 150$ mg/L và sau đó gần như không thay đổi. Trong khi đó, hiệu suất xử lý chất màu đạt giá trị cực đại trên 95% khi nồng độ đầu nhỏ hơn 25 mg/L. Sau đó, việc tiếp tục tăng nồng độ làm giảm dần hiệu suất xử lý chất màu MB và chỉ còn hơn 20% khi $C_0 = 260$ mg/L. Điều này có thể giải thích rằng khi nồng độ đầu lớn hơn 25 mg/L, 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 [24].

Hai mô hình đẳng nhiệt được sử dụng để đánh giá mức độ phù hợp với kết quả thực nghiệm là mô hình Freundlich và Langmuir.

Mô hình Freundlich:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (9)$$

Mô hình Langmuir:

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (10)$$

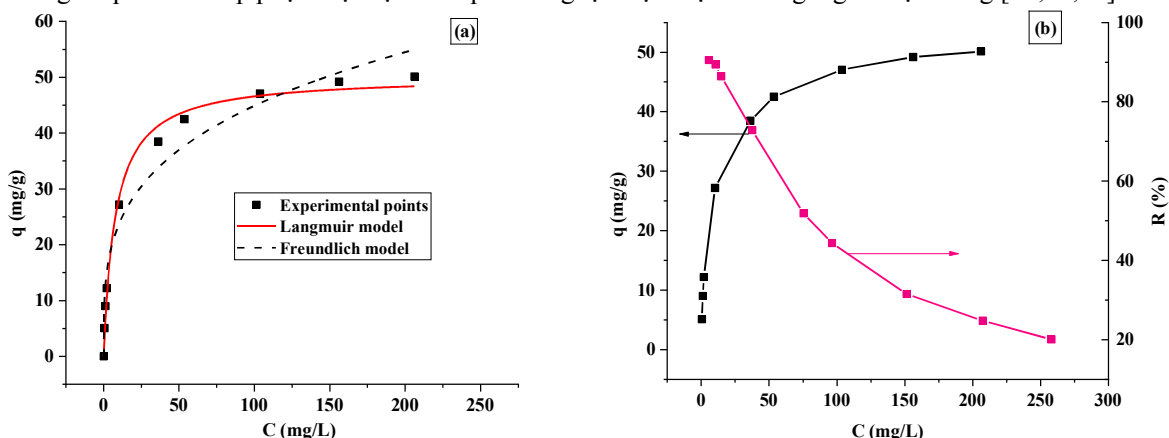
Trong đó, q_e (mg/g) và q_m (mg/g) là độ hấp phụ và độ hấp phụ cực đại; K_L (L/mg) là hằng số cân bằng hấp phụ Langmuir liên quan đến năng lượng hấp phụ; C_e (mg/L) là nồng độ cân bằng của chất màu; K_F và

n là hằng số trong phương trình Freundlich đặc trưng cho bản chất của chất hấp phụ và chất bị hấp phụ, trong đó K_F được xem là chỉ báo cho khả năng hấp phụ của vật liệu [29,30].

Từ hằng số cân bằng hấp phụ K_L trong phương trình Langmuir có thể tính tham số R_L đối với mỗi nồng độ ban đầu C_0 của chất màu [28,31,32]. R_L phản ánh ái lực giữa MB với bề mặt của vật liệu, đặc trưng cho năng lượng của các tâm hấp phụ và liên quan đến nhiệt hấp phụ. Mô hình đẳng nhiệt không phù hợp khi $R_L > 1$; tuyến tính khi $R_L = 1$; phù hợp khi $0 < R_L < 1$ và không thuận nghịch $R_L = 0$.

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \cdot C_0} \quad (11)$$

So với mô hình Freundlich, mô hình đẳng nhiệt Langmuir cho hệ số tương quan cao hơn nên thích hợp để mô tả kết quả thực nghiệm (Hình 9, Bảng 4). Độ hấp phụ cực đại và hằng số hấp phụ được tính theo mô hình Langmuir tương ứng là 50.21 mg/g và 0.127 L/mg. Độ hấp phụ cực đại có tăng nhẹ so với vật liệu CuBDC tổng hợp trong cùng điều kiện (41.01 mg/g) [7]. Điều này có thể giải thích do kích thước hạt giảm sau khi gắn oxit sắt từ vào CuBDC, làm tăng diện tích bề mặt vật liệu với cùng một khối lượng như nhau. Tuy nhiên, dung lượng hấp phụ cực đại vẫn còn thấp so với mong đợi do các phân tử DMF vẫn còn trong các lỗ xốp của vật liệu sau khi sấy, như đã bàn luận trong kết quả TGA và FTIR, phần nào đã làm cản trở khả năng hấp phụ của MB. Trong khoảng nồng độ khảo sát, R_L dao động trong khoảng 0 - 1 chứng tỏ quá trình hấp phụ thuận lợi. Kết quả tương tự được một số tác giả ghi nhận trong [28,31,32].



Hình 11. Đẳng nhiệt hấp phụ MB trên CuBDC@Fe₃O₄ (a) và Ảnh hưởng của nồng độ đầu (b)

Bảng 4. Các thông số đẳng nhiệt hấp phụ MB trên CuBDC@Fe₃O₄ ở nhiệt độ 30oC

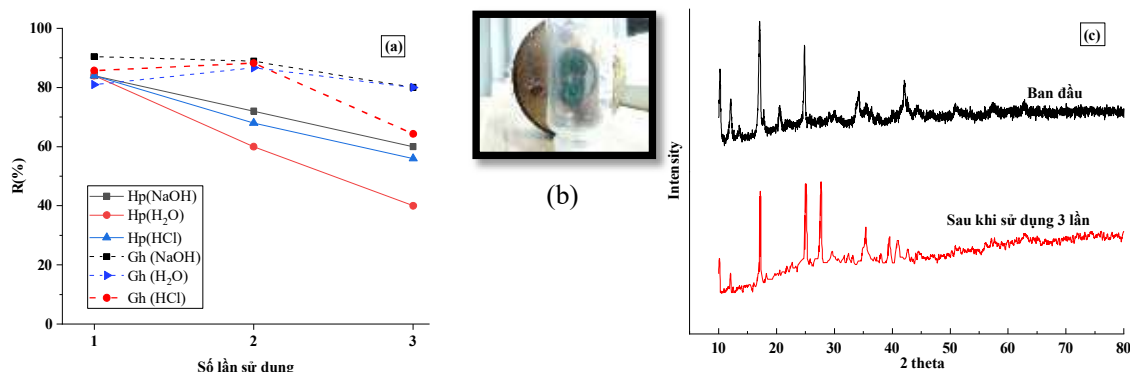
Mô hình Langmuir				Mô hình Freundlich		
q_m (mg/g)	K_L (L/mg)	R_L	R^2	K_F (mg/g)	N	R^2
50.21	0.127	0.580 - 0.029	0.991	12.40	3.58	0.961

So sánh khả năng hấp phụ MB trên một số vật liệu từ tính khác (Bảng 5) cho thấy CuBDC@Fe₃O₄ có độ hấp phụ cực đại tương đương với MCFNP, M-MWCNT, tốt hơn một số vật liệu như Fe₃O₄@C, G-Fe₃O₄/CA, CS/Fe₃O₄/GO, nhưng thấp hơn nhiều so với MAC, Fe₃O₄/Cu₃(BTC)₂, HNTs/Fe₃O₄. Tuy nhiên so với các vật liệu từ tính được so sánh thì điều kiện hấp phụ đối với CuBDC@Fe₃O₄ để thực hiện hơn như: nhiệt độ phòng, pH trung tính và đặc biệt là thời gian thực hiện ngắn. Hơn nữa bên cạnh khả năng hấp phụ, điều kiện thực hiện thì việc ứng dụng CuBDC@Fe₃O₄ tổng hợp trong đề tài này càng có tính khả thi khi chúng thân thiện với môi trường vì được tổng hợp từ nguyên liệu chính là axit terephthalic tái sinh từ rác thải nhựa PET.

Bảng 5. So sánh độ hấp phụ cực đại của một số vật liệu MOF từ tính đối với chất màu MB

Chất hấp phụ	Điều kiện hấp phụ (pH, nhiệt độ, thời gian)	Độ hấp phụ cực đại (mg/g), mô hình đẳng nhiệt, mô hình động học	Trích dẫn
CS/Fe ₃ O ₄ /GO	pH = 10.5; 25°C; 96 giờ	30.1 mg/g, Langmuir, động học bậc 2	[32]
G-Fe ₃ O ₄ /CA	pH = 6; 30 °C; 120 phút	37 mg/g, Langmuir, động học bậc 2	[33]
Fe ₃ O ₄ @C	- ; 25°C; 100 phút	44.38 mg/g, -, -	[34]
M-MWCNT	pH = 6; 25°C; 120 phút	48.06 mg/g, Langmuir, động học bậc 2	[31]
CuBDC@Fe ₃ O ₄	pH = 6; 30°C; 40 phút	50.21 mg/g; Langmuir, động học bậc 2	Bài này
MCFNP	pH = 6; 25°C; 30 phút	57.74 mg/g, Langmuir, -	[20]
MWCNTs	pH = 7; 10 °C; 30 phút	65.79 mg/g, Langmuir, động học bậc 2	[35]
MCGO	pH = 6; 25°C; 14 giờ	70.03 mg/g, Langmuir, động học bậc 2	[28]
MAC	pH = 6; 25°C; 24 giờ	162.28 mg/g, Langmuir và Dubinin–Radushkevich, động học bậc 2	[36]
Fe ₃ O ₄ / Cu ₃ (BTC) ₂	pH = 6; 25°C; 14 giờ	245 mg/g, Freundlich, động học bậc 2	[18]
HNTs/Fe ₃ O ₄	-; 45°C; 40 phút;	714.29 mg/g, Langmuir, động học bậc 2	[37]

3.7 Tái sử dụng vật liệu



Hình 12. Kết quả tái sử dụng CuBDC@Fe₃O₄ trong xử lý MB: a) Kết quả hấp phụ và giải hấp sau 3 lần sử dụng; b) Hình ảnh vật liệu bị hút bởi nam châm; c) Phổ XRD của vật liệu trước và sau khi sử dụng 3 lần

Để đánh giá khả năng tái sử dụng của vật liệu, góp phần làm giảm chi phí trong ứng dụng thực tế, vật liệu được đem xử lý dung dịch MB 25 mg/L, thực hiện với ba trường hợp HCl 0.1 M, H₂O và NaOH 0.1M để làm dung môi giải hấp. Kết quả cho thấy trường hợp giải hấp với NaOH 0.1M đạt được hiệu quả giải hấp tốt nhất, sau đó là H₂O. Khả năng hấp phụ MB trên CuBDC@Fe₃O₄ giảm dần theo số lần sử dụng. Có thể loại bỏ khoảng 60% MB sau 3 lần sử dụng đối với cả hai dung môi NaOH 0.1M và H₂O. Để dễ thực hiện, thân thiện với môi trường thì dung môi giải hấp nước là lựa chọn tối ưu. Vật liệu sau khi tái sử dụng 3 lần với nước là dung môi giải hấp đã được đánh giá XRD (Hình 12). Kết quả cho thấy sau khi sử dụng 3 lần và ngâm lâu trong nước để giải hấp vẫn ghi nhận rõ các peak đặc trưng của vật liệu ban đầu CuBDC@Fe₃O₄.

4 KẾT LUẬN

Đã tổng hợp thành công vật liệu CuBDC@Fe₃O₄ từ axit terephthalic tái sinh với cấu trúc tương tự nhưng có độ hấp phụ cực đại cải thiện hơn so với CuBDC. Quá trình hấp phụ MB trên vật liệu CuBDC@Fe₃O₄ tuân theo mô hình động học khả kiến bậc 2 và mô hình Langmuir thích hợp để mô tả kết quả thực nghiệm. Vật liệu có từ tính dễ dàng thu hồi bằng nam châm với cấu trúc gần như không đổi sau 3 lần sử dụng và đạt hiệu suất xử lý trên 60% đối với dung dịch MB có nồng độ 25 mg/L cho thấy tính khả thi trong việc ứng dụng xử lý chất màu MB.

CÁM 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] Ch. R. Holkar, A. J. Jadhav, D. V. Pinjari, N. M. Mahamuni and A. B. Pandit, A critical review on textile wastewater treatments: Possible approaches, *Journal of Environmental Management*, vol. 182, pp. 351-366, 2016.
- [2] A. A. Adeyemo, I. O. Adeoye and O. S. Bello, Metal organic frameworks as adsorbents for dye adsorption: overview, prospects and future challenges, *Toxicological & Environmental Chemistry*, vol. 94, no. 10, pp. 1846-1863, 2012.
- [3] 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.
- [4] A. A. Alqadami, Mu. Naushad, Z.A. Alothman 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.
- [5] Sh. Yuan, et.al, Stable Metal–Organic Frameworks: Design, Synthesis, and Applications, *Advanced Materials*, pp. 1704303-1704338, 2018.
- [6] J. Ren, X. Dyosiba, N. M. Musyoka, H. W. Langmi, B. C. North, M. Mathe, M. S. Onyango, Green synthesis of chromium-based metal-organic framework (Cr-MOF) from waste polyethylene terephthalate (PET) bottles for hydrogen storage applications, *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 41, no. 40, pp. 18141-18146, 2016.
- [7] 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>.
- [8] 10. A. Xie, J. Dai, X. Chen, J. He, Z. Chang, Y. Yan, C. Li, Hierarchical porous carbon materials derived from a waste paper towel with ultrafast and ultrahigh performance for adsorption of tetracycline, *RSC Advances*, vol. 6, pp. 72985–72998, 2016.
- [9] Y. Wei, B. Han, X. Hu, Y. Lin, X. Wang and X. Deng, Synthesis of Fe₃O₄ nanoparticles and their magnetic properties, *Procedia Engineering* 27, pp. 632 – 637, 2012.
- [10] K. Huang, Y. Xu, L. Wang, and D. Wu, Heterogeneous catalytic wet peroxide oxidation of simulated phenol wastewater by copper metal-organic frameworks, *RSC Advances*, vol. 5, pp. 32795–32803, 2015.
- [11] C. G. Carson, K. Hardcastle, J. Schwartz, X. Liu, C. Hoffmann, R. A. Gerhardt and R. Tannenbaum, Synthesis and Structure Characterization of Copper Terephthalate Metal–Organic Frameworks, *European Journal of Inorganic Chemistry*, no 16, pp. 2338–2343, 2009.
- [12] Y. Wang, K. Kretschmer, J. Zhang, A. K. Mondal, X. G. and G. Wang, Organic Sodium Terephthalate@Graphene Hybrid Anode Materials for Sodium-Ion Batterie, *RSC Advances*, 1-3, 2013.
- [13] E. D. Dikio, and A. Farah, Synthesis, Characterization and Comparative Study of Copper and Zinc Metal Organic Frameworks, *Chem Sci Trans*, vol. 2, no. 4, pp. 1386-1394, 2013.
- [14] 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 Eu³⁺, *Materials Chemistry and Physics*, vol. 190, pp. 166-174, 2017.
- [15] 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 Appl. Mater. Interfaces*, vol. 6, no. 14, pp. 11573-11580, 2014.

- [16] 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.
- [17] L. Fan, H. Wu, X. Wu, M. Wang, J. Cheng, N. Zhang, Y. Feng and K. Sun, Fe-MOF derived jujube pit like Fe₃O₄/C composite as sulfur host for lithium-sulfur battery, *Electrochimica Acta*, vol. 295, pp. 444-451, 2019.
- [18] X. Zhao, Sh. Liu, Zh. 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 Reports*, vol. 5, pp. 11849-11859, 2015.
- [19] A. Khodabandehloo, A. Rahbar-Kelishami, H. Shayesteh, Methylene blue removal using *Salix babylonica* (Weeping willow) leaves powder as a low-cost biosorbent in batch mode: kinetic, equilibrium, and thermodynamic studies. *Journal of Molecular Liquids*, vol. 244, pp. 540-548, 2017.
- [20] 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.
- [21] 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.
- [22] T.R. Williams, Handbook of analytical chemistry (Meites, Louis), *J. Chem. Educ.*, vol.40, pp. 560, 1963.
- [23] Park, C.M.; Sheehan, R.J. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*; John Wiley & Sons: New York, NY, 1999-2011.
- [24] G. Manikandan, P. S. Kumar, A. Saravanan, Modelling and analysis on the removal of methylene blue dye from aqueous solution using physically/chemically modified *Ceiba pentandra* seeds. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 62, pp. 446-461, 2018.
- [25] M. Peydayesh, and A. Rahbar-Kelishami, Adsorption of methylene blue onto *platanus orientalis* leaf powder: kinetic, equilibrium and thermodynamic studies. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 21, pp. 1014 - 1019, 2015.
- [26] D. Suteu, C. Zaharia and M. Badeanu, Kinetic modeling of dye sorption from aqueous solutions onto apple seed powder, *Cellulose chemistry and technology*, vol. 50, no. 9-10, pp. 1085-1091, 2016.
- [27] A. Al-Ghouti, M. Khraishe, M. Ahmad and S. Allen, Adsorption behaviour of methylene blue onto Jordanian diatomite: a kinetic study, *J Hazard Mater*, vol. 165, no. 1-3, pp. 589-598, 2009.
- [28] 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.
- [29] H. Freundlich, Uber die adsorption in lo sungen. *Z Phy. Chem.*, vol. 57, pp. 385-471, 1906.
- [30] I. Langmuir, The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 40, pp.1361-1403, 1918.
- [31] Lunhong Ai, Chunying Zhang, Fang Liaoa, Yao Wang, Ming Li, Lanying Meng, Jing Jiang, Removal of methylene blue from aqueous solution with magnetite loaded multi-wall carbon nanotube: Kinetic, isotherm and mechanism analysis, *Journal of Hazardous Materials*, vol. 198, pp. 282-290, 2011.
- [32] H. V. Tran, L. T. Bui, Th. T. Dinh, D. H. Le, C. D. Huynh and A. X. Trinh, Graphene oxide/Fe₃O₄/chitosan nanocomposite: a recoverable and recyclable adsorbent for organic dyes removal. Application to methylene blue, *Mater. Res. Express*, vol. 4, pp. 35701-35711, 2017.
- [33] N. Song, X.L. Wu, S. Zhong, H. Lin and J.R. Chen, Biocompatible G-Fe₃O₄/CA nanocomposites for the removal of

Methylene Blue, J. Mol. Liq. vol. 212, pp. 63-69, 2015.

[34] Zh. Zhang, and J. Kong, Novel magnetic Fe₃O₄@C nanoparticles as adsorbents for removal of organic dyes from aqueous solution, Journal of Hazardous Materials, vol. 193, pp. 325-329, 2011.

[35] P. Wang, M. Cao, C. Wang, Y. Ao, J. Hou, J. Qian, Kinetics and thermodynamics of adsorption of methylene blue by a magnetic graphene-carbon nanotube composite, Applied Surface Science, vol. 290, pp. 116–124, 2014.

[36]. C. Chen, S. Mi, D. Lao P. Shi, Zh. Tong, Zh. Li and H. Hu, Single-step synthesis of eucalyptus sawdust magnetic activated carbon and its adsorption behavior for methylene blue, RSC Adv., vol. 9, pp. 22248-22262, 2019.

[37] X. Wan, Y. Zhan, Z. Long, G. Zeng, Y. He, Core@double-shell structured magnetic halloysite nanotube nano-hybrid as efficient recyclable adsorbent for methylene blue removal, Chemical Engineering Journal, vol. 330, pp. 491-504, 2017.

Ngày nhận bài: 01/11/2019

Ngày chấp nhận đăng: 09/01/2020