

## Tổng hợp vật liệu khung cơ kim MIL-101 (Cr) và nghiên cứu khả năng hấp phụ kháng sinh Ciprofloxacin

### Synthesis of metal-organic framework MIL-101 (Cr) and investigation of its adsorption performance for the antibiotic Ciprofloxacin

Nguyễn Thị Thu<sup>a</sup>, Nguyễn Hạ Vi<sup>b</sup>, Trần Nguyên Tiến<sup>b,c\*</sup>  
Nguyen Thi Thu<sup>a</sup>, Nguyen Ha Vi<sup>b</sup>, Tran Nguyen Tien<sup>b,c\*</sup>

<sup>a</sup>Khoa Dược, Khối Y Dược, Đại học Duy Tân, Đà Nẵng, Việt Nam

<sup>a</sup>Faculty of Pharmacy, Medicine & Pharmacy Division, Duy Tan University, Da Nang, 550000, Vietnam

<sup>b</sup>Khoa Môi trường và Khoa học tự nhiên, Trường Công nghệ và Kỹ thuật, Đại học Duy Tân, Đà Nẵng, Việt Nam

<sup>b</sup>Faculty of Environment and Natural Sciences, School of Engineering and Technology, Duy Tan University, Da Nang, 550000, Vietnam

<sup>c</sup>Trung tâm Hóa học Tiên tiến, Viện Nghiên cứu và Phát triển Công nghệ cao, Đại học Duy Tân, Đà Nẵng, Việt Nam

<sup>c</sup>Center for Advanced Chemistry, Institute of Research and Development, Duy Tan University, Da Nang, 550000, Vietnam

(Ngày nhận bài: 22/05/2024, ngày phản biện xong: 25/09/2024, ngày chấp nhận đăng: 10/10/2024)

#### Tóm tắt

Thuốc kháng sinh thải vào môi trường là một mối đe dọa nghiêm trọng đối với sức khỏe của con người và cả hệ sinh thái, do đó việc loại bỏ chúng một cách hiệu quả ra khỏi nước thải là rất quan trọng. Trong nghiên cứu này, MIL-101 (Cr), một loại vật liệu khung hữu cơ kim loại ổn định trong cấu trúc, độ bền cao sẽ được sử dụng để hấp phụ loại bỏ kháng sinh Ciprofloxacin (CIP) trong môi trường nước. Sau khi tổng hợp, MIL-101 được khảo sát bởi nhiều phương pháp đặc trưng khác nhau: SEM, XRD, FTIR, BET, TGA. MIL-101 thể hiện khả năng hấp phụ tốt khi dung lượng hấp phụ CIP cực đại đạt được là 148,2mg/g và tốc độ loại bỏ nhanh trong 20 phút đầu khi tiến hành hấp phụ. Kết quả này cao hơn gấp 3 lần so với than hoạt tính trong cùng điều kiện thí nghiệm. Các mô hình hấp phụ động học bậc hai, Langmuir, Freundlich, Temkin cũng được sử dụng để mô tả và xác định khả năng hấp phụ của vật liệu. Ngoài ra, MIL-101 còn thể hiện khả năng tái sử dụng tuyệt vời sau 5 vòng lặp hấp phụ. Kết quả này cho thấy tiềm năng to lớn của vật liệu MOFs trong lĩnh vực này và phù hợp để tập trung đầu tư nghiên cứu nhiều hơn.

*Từ khóa:* Vật liệu khung cơ kim; Ciprofloxacin; MIL-101; hấp phụ.

#### Abstract

The release of antibiotics into aquatic environment can pose grave intimidations to human health and ecological system, making it of extreme importance to eliminate them efficiently from wastewater. In this study, MIL-101(Cr), a stable porous metal-organic frameworks (MOFs), was explored for the adsorption removal of fluoroquinolone (FQA) antibiotics from water by using Ciprofloxacin as example. The synthesized material samples investigated by various characterization methods such as SEM, XRD, FTIR, BET, TGA. MIL-101 show the maximum CIP adsorption capacity

\*Tác giả liên hệ: Trần Nguyên Tiến  
Email: trannguyentien@duytan.edu.vn

is 148.2mg/g and the removal rate is fast in the first 20 minutes of adsorption. This result is 3 times higher than activated carbon under the same experimental conditions. The pseudo-second-order, Langmuir, Freundlich, Temkin models are also used to describe and determine the adsorption process. In addition, MIL-101 also demonstrates excellent reusability after 5 adsorption cycles. The result shows the great potential of MOFs materials in this field that deserves further study.

*Keywords:* Metal organic framework; Ciprofloxacin; MIL-101; adsorption.

## 1. Đặt vấn đề

Thuốc kháng sinh họ Fluoroquinolone (FQA) là các loại kháng sinh có phổ kháng khuẩn rộng và được sử dụng rộng rãi trong trị liệu cho con người, chăn nuôi gia súc và nuôi trồng thủy sản [1]. Trong số đó, ciprofoxacin (CIP,  $C_{17}H_{18}FN_3O_3$ ) là một trong những loại kháng sinh FQA được sử dụng rộng rãi nhất trên thế giới [2]. Do khả năng phân hủy sinh học của CIP thấp nên phương pháp xử lý sinh hóa truyền thống không thể loại bỏ hoàn toàn dư lượng CIP ra khỏi nước thải [3]. Do đó, CIP đã được phát hiện trong nước mặt và nước thải được báo cáo trong các nghiên cứu trước đây lần lượt là  $\mu\text{g/L}$  và  $\text{mg/L}$  [4]. Dư lượng CIP còn lại trong nước rất có hại cho các sinh vật dưới nước ngay cả ở nồng độ thấp. Hơn nữa, sự hiện diện của CIP trong môi trường cũng có thể thúc đẩy sự gia tăng vi khuẩn kháng thuốc kháng sinh, điều này sẽ gây ra mối đe dọa tiềm ẩn đối với sức khỏe con người [5]. Vì vậy, việc phát triển các phương pháp xử lý hiệu quả để loại bỏ CIP khỏi nước thải là đặc biệt cấp bách và quan trọng. Do đó, nhiều công nghệ và phương pháp khác nhau đã được phát triển để loại bỏ CIP, bao gồm quá trình oxy hóa, phân hủy quang, công nghệ màng và phương pháp hấp phụ [6, 7]. Trong số các phương pháp này, hấp phụ là một phương pháp thích hợp để loại bỏ các chất ô nhiễm kháng sinh khác nhau từ nước bị ô nhiễm và nước thải công nghiệp vì hiệu quả cao, thiết kế đơn giản, dễ vận hành và khả năng loại bỏ chất ô nhiễm ở nhiều nồng độ khác nhau, chất hấp phụ bão hòa có thể dễ dàng được tách ra để có thể tái sinh và tái sử dụng [8, 9]. Ngoài ra, công nghệ hấp phụ không tạo ra chất trung gian độc hại [10]. Do đó, nhiều loại vật liệu hấp phụ khác nhau đã được nghiên cứu

và sử dụng để loại bỏ CIP khỏi môi trường nước như than hoạt tính (AC) [11], montmorillonite [12], ống nano carbon [13], than sinh học [14] và zeolit [15]. Tuy nhiên, các chất hấp phụ thông thường này, đặc biệt là AC tỏ ra không đủ hiệu quả, độ chọn lọc thấp do độ xốp không đủ cao hoặc thiếu các nhóm chức cần thiết để “bắt giữ” các phân tử kháng sinh gây ô nhiễm.

Gần đây, vật liệu khung cơ kim (MOFs), một trong những loại vật liệu lỗ xốp nổi bật, được chế tạo bằng cách kết nối các ion kim loại chuyển tiếp khác nhau với các cầu nối hữu cơ [16]. MOFs ngày càng thu hút sự quan tâm nghiên cứu nhờ các đặc điểm cấu trúc độc đáo của nó, chẳng hạn như diện tích bề mặt lớn, độ xốp cao, kích thước lỗ xốp có thể điều chỉnh và các nhóm chức năng bề mặt [17]. Do đó, MOFs được coi là loại vật liệu lỗ xốp tiềm năng đầy hứa hẹn cho một số ứng dụng, bao gồm lưu trữ khí, hấp phụ và tách khí/lông, xúc tác và phân phối thuốc [18]. Nhiều loại MOFs ổn định thủy nhiệt đã được sử dụng để loại bỏ các thành phần hữu cơ độc hại bao gồm các chất kháng sinh và các ion kim loại ra khỏi nguồn nước [19].

MIL-101 (Cr) được nhóm nghiên cứu của Ferey công bố lần đầu tiên vào năm 2005 [20]. Mạng lưới tinh thể của MIL-101 được hình thành bởi sự liên kết giữa các chuỗi bát diện  $\text{CrO}_6$  và các anion benzen dicarboxylat, đây là ví dụ đầu tiên về MOFs có cấu trúc tinh thể với hệ thống lỗ phân cấp độc đáo và diện tích bề mặt riêng rất cao. MIL-101 có công thức hóa học  $\{\text{Cr}_3\text{F}(\text{H}_2\text{O})_2\text{O}(\text{BDC})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}\}$  ( $n \sim 25$ ; 1,4-benzencarboxylate (BDC)) với các đặc tính lý hóa vượt trội. Kích thước lỗ xốp lớn (29 và 34Å) và diện tích bề mặt BET cao ( $>3000\text{m}^2/\text{g}$ ) cùng với các nốt mạng kim loại mở không bão hòa giúp MIL-101 có thể hoạt động ở nhiều điều kiện

khác nhau [21]. Thêm vào đó là độ ổn định thủy nhiệt/hóa học tuyệt vời, làm cho MIL-101 đặc biệt hấp dẫn đối với các ứng dụng hấp phụ. Trong nghiên cứu này, MIL-101 sẽ được ứng dụng để hấp phụ CIP. Quá trình hấp phụ sẽ được mô tả chi tiết bởi các mô hình Langmuir, Freundlich và Temkin. Đồng thời khả năng hấp phụ CIP của MIL-101 sẽ được so sánh với than hoạt tính, là một loại vật liệu hấp phụ điển hình.

## 2. Thực nghiệm

### 2.1. Tổng hợp MIL-101 (Cr)

Hòa tan 1,35g  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , 0,549g axit terephthalic ( $\text{H}_2\text{BDC}$ ,  $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_4$ ) trong 12 mL nước khử ion và đánh sóng siêu âm trong 15 phút để đảm bảo các hóa chất được phân tán đồng đều. Sau đó, 0,07g axit flohydric (HF) được thêm vào và tiếp tục đánh sóng siêu âm trong 15 phút. Hỗn hợp phản ứng được đưa vào Teflon autoclave, đậy kín và gia nhiệt trong lò gia nhiệt đối lưu từ nhiệt độ phòng lên  $220^\circ\text{C}$  trong vòng 200 phút và giữ ở nhiệt độ này trong 8 giờ, sau đó trước tiên làm nguội hỗn hợp xuống  $150^\circ\text{C}$  trong vòng 1 giờ, tiếp tục giảm nhiệt độ từ từ xuống nhiệt độ môi trường trong vòng 12 giờ. Sau phản ứng, sản phẩm màu xanh lam thu được sẽ được ly tâm (6000 rpm, 15 phút), lọc và tinh chế bằng cách rửa nhiều lần với dung môi DMF và etanol. Cuối cùng, MIL-101 sẽ được sấy khô ở  $70^\circ\text{C}$  trong 12 giờ [20].

### 2.2. Nghiên cứu đặc trưng vật liệu

Thành phần tinh thể của MIL-101 được xác định bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD) trên máy Rigaku MAC-18XHF (Nhật Bản) với đầu dò (Detector) D/teX Ultra 250, dùng bức xạ của Cu-K, tại điện thế gia tốc 40kV, cường độ dòng 30mA, khoảng quét  $2\theta$  từ  $3^\circ$  đến  $60^\circ$  với tốc độ quét  $3^\circ/\text{phút}$ . Đặc trưng hình thái học của các hạt tinh thể MIL-101 được xác định bằng phương pháp hiển vi điện tử quét (SEM) trên máy Leo-Supra 55 tại thế gia tốc 15kV. Phổ FTIR của vật liệu được thực hiện trên máy

PHILIPS PU 9714, dải bước sóng nằm trong khoảng từ  $4000\text{-}400\text{cm}^{-1}$ . Phân tích nhiệt trọng trường (TGA) để đánh giá độ bền nhiệt của vật liệu, thu được trên máy Perkin-Elmer TGA 8000. Diện tích bề mặt riêng và các đặc trưng mao quản được xác định bằng phương pháp đẳng nhiệt hấp phụ/khử hấp phụ  $\text{N}_2$  ở  $77\text{K}$  trên thiết bị BELSORP-max, BEL Japan. Dung lượng hấp phụ AMP của vật liệu MIL-101 được đo bằng thiết bị UV-Vis Cary 60 Agilent ở bước sóng 275nm.

### 2.3. Khảo sát khả năng hấp phụ CIP

30mL dung dịch CIP (từ 50 đến 200mg/L) và 5mg MIL-101 sẽ được cho vào bình nón và lắc với tốc độ 180 vòng/phút trong máy lắc ổn định nhiệt trong thời gian xác định từ 0 đến 80 phút. Thí nghiệm được thực hiện ở điều kiện phòng và  $\text{pH} = 7$ . Sau khi hoàn thành quá trình hấp phụ, chất hấp phụ được tách ra khỏi dung dịch bằng cách sử dụng màng lọc  $0,22\mu\text{m}$  qua ống tiêm. Nồng độ kháng sinh còn lại trong dung dịch lọc được xác định bằng máy quang phổ UV-vis (Cary 60, Agilent) ở bước sóng 245nm.

Dung lượng hấp phụ ( $q$ , mg/g) của vật liệu MIL-101 đối với CIP sẽ được tính toán theo công thức sau [22]:

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

Trong đó,  $C_o$  và  $C_e$  (mg/L) lần lượt là nồng độ ban đầu và nồng độ khi đạt đến trạng thái cân bằng của CIP trong dung dịch.  $V$  (L) là thể tích của dung dịch CIP và  $m$  (g) là khối lượng chất hấp phụ.

Để nghiên cứu động học hấp phụ, mô hình động học bậc hai (phương trình (2)) được sử dụng để mô tả các dữ liệu thí nghiệm [23].

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

Trong đó,  $t$  là thời gian hấp phụ (min),  $q_e$  và  $q_t$  (mg/g) là dung lượng hấp phụ ở cân bằng và

thời gian  $t$ .  $k_2$  ( $g\ mg^{-1}\ h^{-1}$ ) là hằng số tốc độ của mô hình động học bậc 2.

Để nghiên cứu các đường đẳng nhiệt hấp phụ, ba mô hình đẳng nhiệt, cụ thể là Langmuir (Phương trình (3)), Freundlich (Phương trình (4)) và Temkin (Phương trình (5)) được sử dụng để phân tích các dữ liệu thí nghiệm [22, 23].

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_{max}} + \frac{1}{q_{max}K_L} \quad (3)$$

$$\ln q_e = \frac{1}{n} \ln C_e + \ln K_F \quad (4)$$

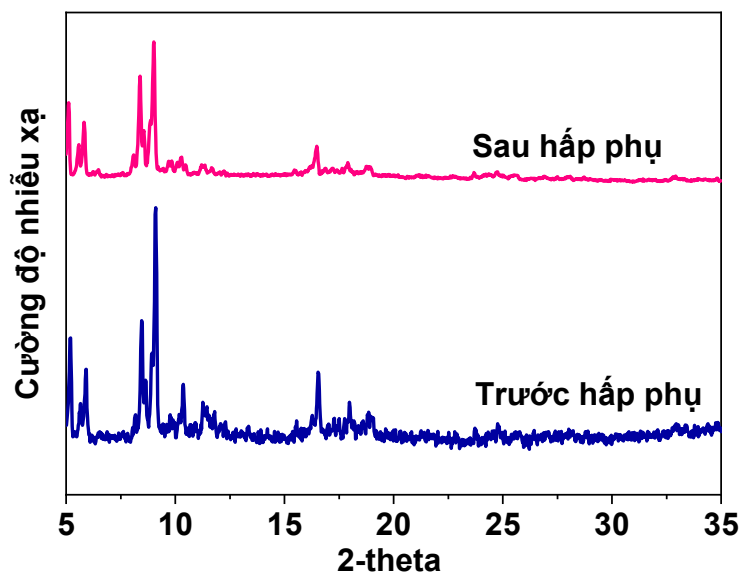
$$q_e = K_T \ln C_e + K_T \ln f \quad (5)$$

Trong đó,  $C_e$  là nồng độ tại thời điểm cân bằng ( $mg/L$ ),  $q_e$  là dung lượng hấp phụ tại thời điểm cân bằng ( $mg/g$ ) và  $q_{max}$  là dung lượng hấp phụ cực đại ( $mg/g$ ).  $K_L$ ,  $K_F$  và  $K_T$  là hằng số tốc độ hấp phụ Langmuir, Freundlich và Temkin.

$1/n$  và  $f$  ( $L/mg$ ) phản ánh cường độ hấp phụ và hằng số liên kết Tempkin.

### 3. Kết quả và thảo luận

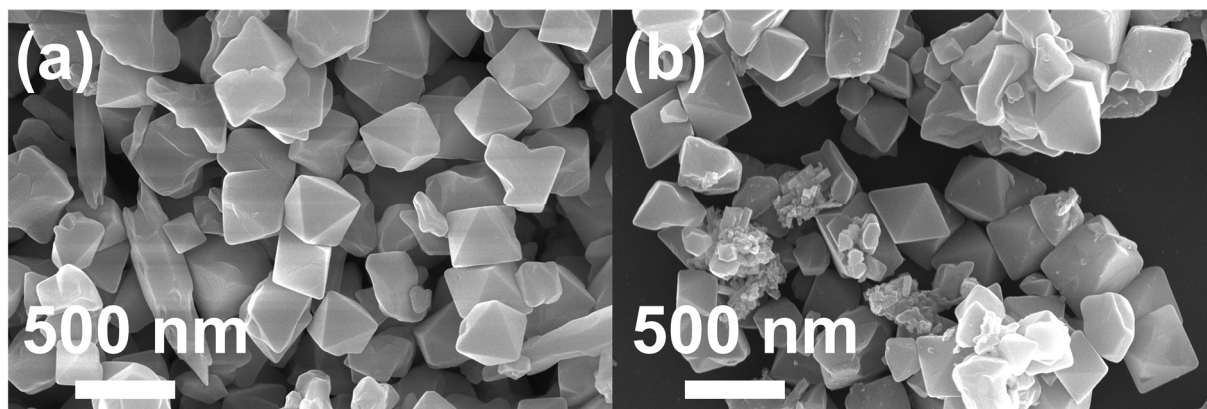
Thành phần và cấu trúc pha tinh thể của MIL-101 sau khi tổng hợp và hấp phụ CIP được khảo sát bởi phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD) và trình bày trong Hình 1. Có thể thấy, các đỉnh đặc trưng của MIL-101 xuất hiện ở các góc  $2\theta = 5,3; 8,0; 8,8; 10,2; 16,8$ . Kết quả này phù hợp với những nghiên cứu trước đây và cho thấy độ tinh khiết cao của vật liệu sau khi tổng hợp [20, 24]. Sau khi thực hiện hấp phụ CIP, ngoại trừ một sự khác biệt nhỏ về cường độ, các đỉnh đặc trưng của vật liệu vẫn rõ ràng, sắc nét. Cho thấy khả năng ổn định cao của MIL-101 trong quá trình hấp phụ CIP.



Hình 1. Phổ XRD của vật liệu MIL-101 (Cr) trước (a) và sau (b) khi hấp phụ CO.

Hình thái cấu trúc bề mặt của các hạt tinh thể kích thước nano MIL-101 trước và sau khi thực hiện hấp phụ CIP được quan sát bởi kính hiển vi điện tử quét (SEM) và thể hiện trên Hình 2. Hình 2a cho thấy tuy vẫn còn một ít tạp chất xuất hiện sau khi tổng hợp, các hạt MIL-101 cho thấy sự phân tán tốt với kích thước trung bình từ 400-600nm, là các khối bát diện hình chóp điển hình, với các mặt, cạnh và góc tương đối rõ ràng. Bên

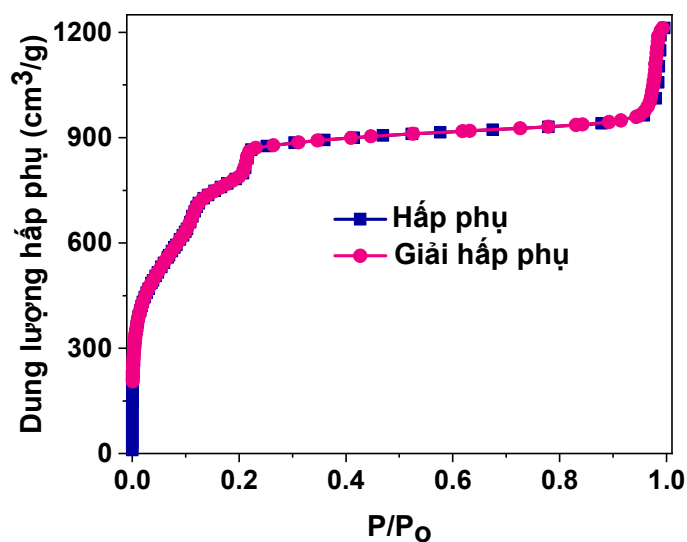
cạnh đó, sau khi thực hiện hấp phụ CIP, các hạt MIL-101 vẫn phân tán tốt, không chất đống. Hình thái và cấu trúc không có sự thay đổi đáng kể ngoại trừ xuất hiện một vài tạp chất trên bề mặt (Hình 2b). Điều này cho thấy sự ổn định và độ bền cao của các hạt MIL-101 trong các điều kiện thí nghiệm. Kết quả này khẳng định thêm cho độ ổn định cao của vật liệu sau khi hấp phụ CO như đã nêu ở kết quả SEM.



Hình 2. Hình ảnh SEM của vật liệu MIL-101 trước (a) và sau (b) khi hấp phụ CIP.

Hình 3 thể hiện đường đẳng nhiệt hấp phụ-giải hấp phụ  $N_2$  của các hạt nano MIL-101. Đường đẳng nhiệt hấp phụ của MIL-101 thuộc loại I theo phân loại của IUPAC [21], chứng tỏ MIL-101 là loại vật liệu vi mao quản. Diện tích

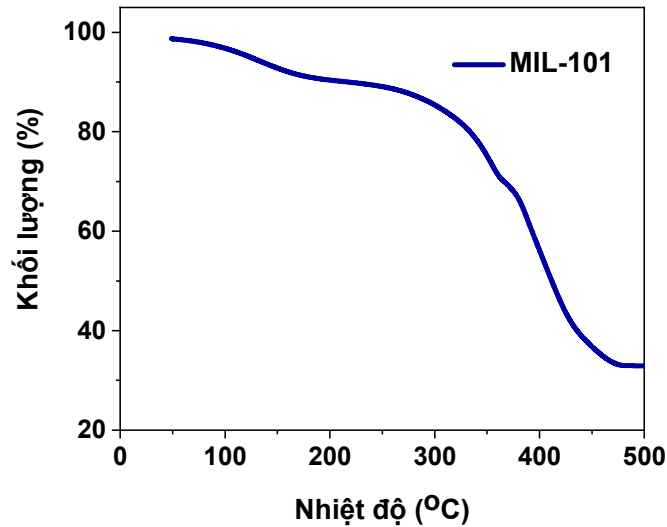
bề mặt riêng và tổng thể tích lỗ xốp của vật liệu được xác định theo mô hình BET lần lượt là  $2805\text{m}^2/\text{g}$  và  $1,80\text{cm}^3/\text{g}$ . Kết quả phân tích cho thấy vật liệu có độ xốp cao và phù hợp cho các ứng dụng trong lĩnh vực hấp phụ.



Hình 3. Đường đẳng nhiệt hấp phụ và giải hấp phụ  $N_2$  của MIL-101

Độ bền và khả năng ổn định nhiệt của vật liệu MIL-101 được xác định bởi kết quả phân tích nhiệt trọng trường (TGA). Từ giản đồ TGA hiển thị trên Hình 3 có thể thấy 3 giai đoạn mất khối lượng của MIL-101. Ở khoảng nhiệt độ nhỏ hơn  $200^\circ\text{C}$  ứng với việc loại bỏ  $\text{H}_2\text{O}$ . Sự phân hủy

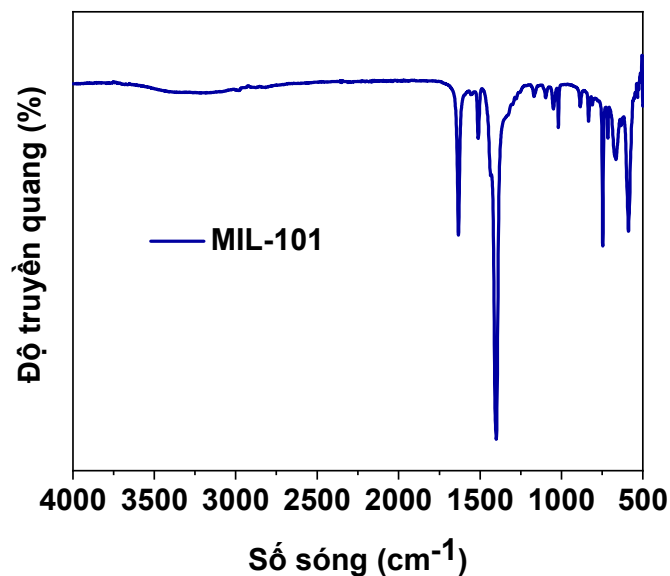
của dung môi DMF và phối tử ( $\text{H}_2\text{BDC}$ ) nằm trong khoảng nhiệt độ từ  $200\text{-}350^\circ\text{C}$ . Còn giai đoạn mất khối lượng ở trên  $350^\circ\text{C}$  có thể gán cho sự phân hủy cấu trúc của MIL-101 [24]. Khi nhiệt độ vượt quá  $500^\circ\text{C}$  khối lượng mẫu gần như không thay đổi.



Hình 4. Đường cong phân tích nhiệt trọng trường (TGA) của MIL-101

Hình 5 là giản đồ FT-IR của MIL-101. Ở khoảng  $583\text{cm}^{-1}$  là tín hiệu điển hình do dao động Cr–O. Sự rung động kéo giãn của liên kết C–H thể hiện ở  $745, 887, 1016$  và  $1167\text{cm}^{-1}$ , và độ giãn C=C được phát hiện ở  $1508\text{cm}^{-1}$ . Các dao động đối xứng của dicarboxylate được phát

hiện ở bước sóng  $1400\text{cm}^{-1}$ , chứng tỏ sự tồn tại của các liên kết hữu cơ trong MIL-101 [24]. Các đỉnh đại diện cho liên kết với các phân tử  $\text{H}_2\text{O}$  được phát hiện ở  $1620\text{cm}^{-1}$ . Các kết quả này phù hợp với các nghiên cứu trước đây [20, 24].



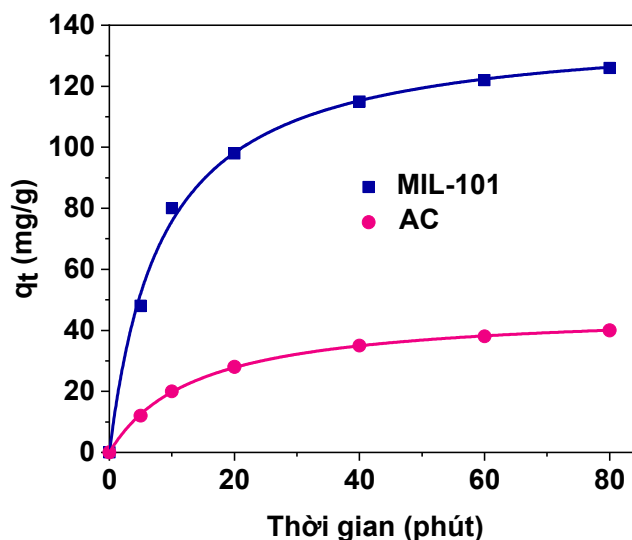
Hình 5. Giản đồ FTIR của MIL-101

Trong nghiên cứu này, chúng tôi sử dụng than hoạt tính (AC), là một loại vật liệu hấp phụ điển hình và tiến hành các thí nghiệm hấp phụ song song với MIL-101 để so sánh và hiểu rõ hơn khả năng hấp phụ CIP của vật liệu MIL-101. Các thí nghiệm hấp phụ được thực hiện với 30mL CIP có nồng độ ban đầu là 200mg/L và khối lượng MIL-101 là 5mg. Kết quả trên Hình 6 cho thấy,

sự hấp phụ của CIP của MIL-101 và AC tăng mạnh trong 20 phút đầu tiên. Sau đó, trong khi MIL-101 vẫn cho thấy sự gia tăng tương đối của dung lượng hấp phụ thì AC gần như đã đạt đến trạng thái cân bằng. Để mô tả quá trình hấp phụ rõ ràng hơn, động học hấp phụ CIP của MIL-101 được nghiên cứu bằng mô hình động học biểu kiến bậc hai (phương trình 2). Kết quả từ các tính

toán cho thấy dung lượng hấp phụ CIP của AC và MIL-101 lần lượt là 40,6 và 129,5mg/g, các hằng số động học và hệ số tương quan thu được tóm tắt trong Bảng 1. Hệ số tương quan  $R^2$  của quá trình hấp phụ của MIL-101 và AC lần lượt là 0,997 và 0,999, chứng tỏ mô hình động học

bậc hai rất phù hợp để mô tả quá trình hấp phụ. Đồng thời cũng cho thấy rằng sự hấp phụ phụ thuộc vào lượng CIP hấp phụ cả trên bề mặt và lỗ xốp MIL-101 đồng thời lượng hấp phụ đạt trạng thái cân bằng [22].



Hình 6. Đường cong hấp phụ CIP của vật liệu MIL-101 và AC

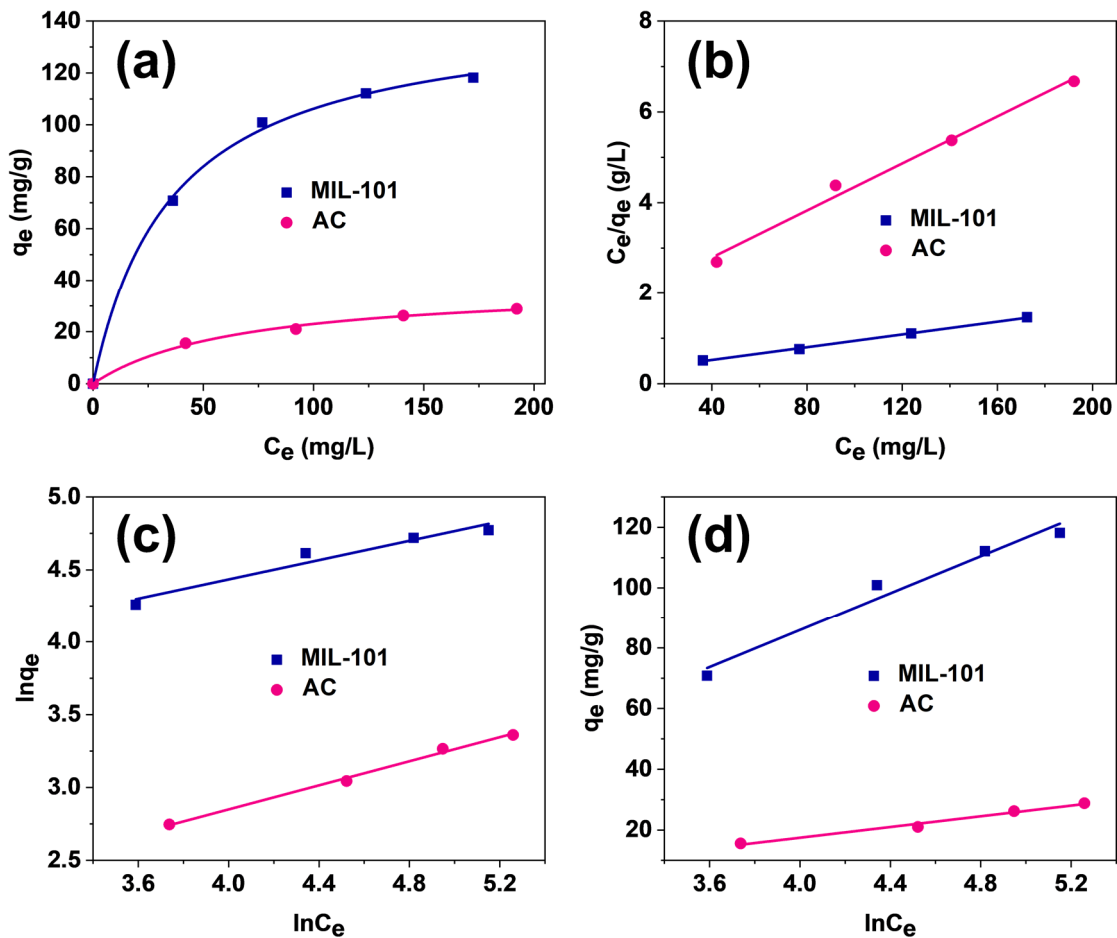
Bảng 1. Các tham số của mô hình động học và đẳng nhiệt hấp phụ CIP của MIL-101 và AC.

Mô hình	Tham số	MIL-101	AC
Động học bậc 2	$q_{e,cal}$ (mg/g)	129,5	40,6
	$k_2$ (g/mg.min)	0,0009	0,002
	$R^2$	0,998	0,999
Langmuir	$q_m$ (mg/g)	148,2	45,9
	$K_L$	0,028	0,015
	$R^2$	0,998	0,995
Freundlich	$K_F$	22,19	3,32
	$1/n$	0,33	0,42
	$R^2$	0,925	0,992
Temkin	$K_T$	30,66	8,82
	$R^2$	0,958	0,978

Các đường đẳng nhiệt hấp phụ CIP của AC và MIL-101 với thời gian hấp phụ là 100 phút ở điều kiện phòng được thể hiện trong Hình 7. Có thể thấy rằng khi nồng độ CIP ban đầu tăng lên, giá trị của  $q_e$  tăng dần và đạt đến trạng thái bão hòa. Để nghiên cứu sâu hơn về các đường đẳng nhiệt hấp phụ này một cách định lượng, ba phương trình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir, Freundlich và Temkin được sử dụng để mô tả quá trình hấp phụ [22, 23]. Mô hình hấp phụ

Langmuir có thể được sử dụng dựa trên giả định hấp phụ đơn lớp trên bề mặt đồng nhất và có thể đạt được dung lượng hấp phụ cực đại ( $q_m$ ). Mặt khác, mô hình hấp phụ Freundlich được sử dụng cho quá trình hấp phụ đa lớp ở các bề mặt không đồng nhất với năng lượng hấp phụ khác nhau cho các vị trí khác nhau. Đường đẳng nhiệt Temkin là mô hình hấp phụ hóa học trên cơ sở tương tác tĩnh điện giữa chất hấp phụ và chất bị hấp phụ.





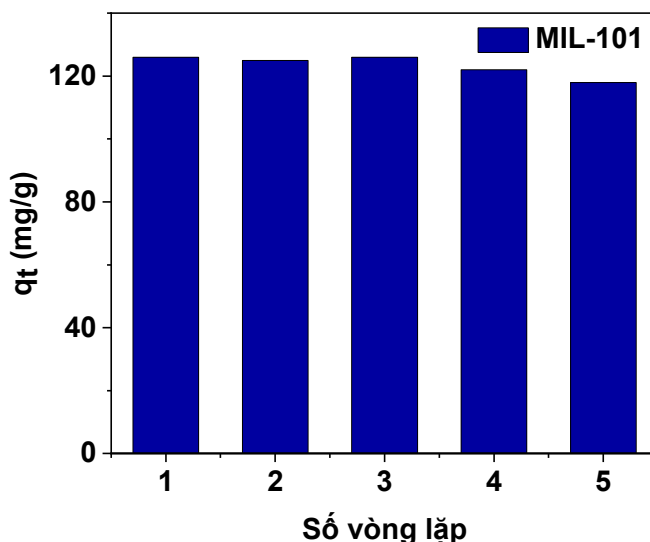
Hình 7. Đường đẳng nhiệt hấp phụ (a), biểu đồ Langmuir (b), Freundlich (c) và Temkin (d) của quá trình hấp phụ CIP của MIL-101 và AC.

Kết quả dữ liệu ở Bảng 1 cho thấy hệ số tương quan  $R^2$  của các mô hình hấp phụ Langmuir, Freundlich và Temkin lần lượt là 0,998, 0,925 và 0,958. Kết quả này chứng tỏ Langmuir là mô hình phù hợp nhất để mô tả quá trình hấp phụ CIP của MIL-101 với giá trị hệ số tương quan cao ( $\sim 1$ ). Cho thấy rằng quá trình hấp phụ là đơn lớp [18]. Dung lượng hấp phụ cực đại được xác định từ mô hình đẳng nhiệt Langmuir của MIL-101 và AC lần lượt là 148,2 và 45,9mg/g. Kết quả này cao hơn nhiều so với các loại vật liệu khác như than sinh học (48,8 mg/g), palygorskite-montmorillonite (81,0 mg/g), zeolit MCM-41 (83,3 mg/g) [12, 14-15]. Khả năng hấp phụ vượt trội của MIL-101 có thể được giải thích là do hệ thống lỗ xốp và diện tích bề mặt riêng lớn của MIL-101 so với AC đã cung

cấp thêm các tâm hấp phụ cho quá trình hấp phụ. Ngoài ra còn có các liên kết xảy ra giữa chất hấp phụ và chất bị hấp phụ. Các liên kết này dựa trên các tương tác hóa học (liên kết hydro, tạo phức của các kim loại không bão hòa và xếp chồng  $\pi$ - $\pi$ ), ngoài ra còn có các tương tác vật lý khác như tương tác tĩnh điện [24, 25].

Độ bền và khả năng tái sử dụng là một trong những thông số quan trọng quyết định chất lượng của vật liệu hấp phụ. Vì vậy, chúng tôi tiến hành các vòng lặp hấp phụ để khảo sát khả năng này của MIL-101. Hình 8 trình bày khả năng hấp phụ AMP của MIL-101 sau 5 vòng lặp hấp phụ. Kết quả cho thấy độ bền cũng như khả năng tái sử dụng tuyệt vời của MIL-101 khi dung lượng hấp phụ AMP chỉ giảm khoảng 8% so với lần hấp phụ đầu tiên.





Hình 8. Vòng lặp hấp phụ CIP của MIL-101 (Cr)

#### 4. Kết luận

Vật liệu MIL-101 đã được tổng hợp và kiểm tra bằng nhiều phép đo đặc trưng khác nhau (XRD, SEM, BET, FTIR, TGA). Kết quả khẳng định cấu trúc MIL-101 của vật liệu với chất lượng và độ kết tinh cao. Khảo sát sự hấp phụ CIP của vật liệu cho thấy, dung lượng hấp phụ CIP của MIL-101 và AC tăng nhanh trong 20 phút đầu và đạt bão hòa sau 80 phút thí nghiệm. Kết quả từ mô hình đẳng nhiệt Langmuir cho thấy dung lượng hấp phụ CIP cực đại của MIL-101 vượt trội so với AC và đạt được lần lượt là 148,2 và 45,9mg/g. Ngoài ra, MIL-101 còn cho thấy độ bền và khả năng tái sử dụng tuyệt vời sau 5 vòng lặp hấp phụ. Từ đó cho thấy, MIL-101 là một vật liệu đầy tiềm năng cho lĩnh vực hấp phụ các chất kháng sinh gây ô nhiễm làm sạch nguồn nước.

#### Lời Cảm ơn

Xin cảm ơn Đại học Duy Tân đã tạo điều kiện về thiết bị và cơ sở vật chất để thực hiện đề tài nghiên cứu này (Mã số Đ23-24 VIEN7-1).

#### Tài liệu tham khảo

- [1] L. Riaz, T. Mahmood, A. Khalid, A. Rashid, M.B.A. Siddique, A. Kamal, M.S. Coyne. (2018). "Fluoroquinolones (FQs) in the environment: a review on their abundance, sorption and toxicity in soil", *Chemosphere* 191, 704–720.
- [2] Q.Q. Zhang, G.G. Ying, C.G. Pan, Y.S. Liu, J.L. Zhao. (2015). "Comprehensive evaluation of antibiotics emission and fate in the river basins of China: source analysis, multimedia modeling, and linkage to bacterial resistance", *Environ. Sci. Technol.* 49, 6772–6782.
- [3] M.F. Li, Y.G. Liu, S.B. Liu, D. Shu, G.M. Zeng, X.J. Hu, X.F. Tan, L.H. Jiang, Z.L. Yan, X.X. Cai. (2017). "Cu(II)-influenced adsorption of ciprofloxacin from aqueous solutions by magnetic graphene oxide/nitrilotriacetic acid nanocomposite: competition and enhancement mechanisms", *Chem. Eng. J.* 319, 219–228.
- [4] X.V. Doorslaer, J. Dewulf, H.V. Langenhove, K. Demeestere. (2014). "Fluoroquinolone antibiotics: an emerging class of environmental micropollutants", *Sci. Total Environ.* 500–501, 250–269.
- [5] M. Feng, Z. Wang, D.D. Dionysiou, V.K. Sharma. (2018). "Metal-mediated oxidation of fluoroquinolone antibiotics in water: a review on kinetics, transformation products, and toxicity assessment", *J. Hazard. Mater.* 344, 1136–1154.
- [6] C. Du, Z. Zhang, G. Yu, H. Wu and H. Chen. (2021). "A review of metal organic framework (MOFs)-based materials for antibiotics removal via adsorption and photocatalysis", *Chemosphere*, 272, 129501.
- [7] B.L. Phoon, C.C. Ong, M.S.M. Saheed, P.L. Show. (2020). "Conventional and emerging technologies for removal of antibiotics from wastewater", *Journal of Hazardous Materials*, 400, 122961.
- [8] J. Dutta and A. Mala. (2020). "Removal of antibiotic from the water environment by the adsorption technologies: A review", *Water Science & Technology*, 82, 401–26.

- [9] M.B. Ahmed, J.L. Zhou, H.H. Ngo, W. Guo. (2015). “Adsorptive removal of antibiotics from water and wastewater: progress and challenges”, *Science of The Total Environment*, 532, 112–126.
- [10] G. Wu, J. Ma, S. Li, J. Guan, B. Jiang, L. Wang, J. Li, X. Wang, L. Chen. (2018). “Magnetic copper-based metal organic framework as an effective and recyclable adsorbent for removal of two fluoroquinolone antibiotics from aqueous solutions”, *J. Colloid Interface Sci.* 528, 360–371.
- [11] M. Wang, G. Li, L. Huang, J. Xue, Q. Liu, N. Bao, J. Huang. (2017). “Study of ciprofloxacin adsorption and regeneration of activated carbon prepared from *Enteromorpha prolifera* impregnated with H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> and sodium benzenesulfonate”, *Ecotox. Environ. Safe.* 139, 36–42.
- [12] T.M. Berhane, J. Levy, M.P.S. Krekeler, N.D. Danielson. (2016). “Adsorption of bisphenol A and ciprofloxacin by palygorskite-montmorillonite: effect of granule size, solution chemistry and temperature”, *Appl. Clay Sci.* 132–133, 518–527.
- [13] F. Yu, S. Sun, S. Han, J. Zheng, J. Ma. (2016). “Adsorption removal of ciprofloxacin by multi-walled carbon nanotubes with different oxygen contents from aqueous solutions”, *Chem. Eng. J.* 285, 588–595.
- [14] Z. Zeng, X. Tan, Y. Liu, S. Tian, G. Zeng, L. Jiang, S. Liu, J. Li, N. Liu, Z. Yin. (2018). “Comprehensive adsorption studies of doxycycline and ciprofloxacin antibiotics by biochars prepared at different temperatures”, *Front. Chem.* 6, 80.
- [15] Y. Wu, Y. Tang, L. Li, P. Liu, X. Li, W. Chen, Y. Xue. (2018). “The correlation of adsorption behavior between ciprofloxacin hydrochloride and the active sites of Fe-doped MCM-41”, *Front. Chem.* 6, 17.
- [16] S. Yuan, L. Feng, K. Wang, J. Pang, M. Bosch, C. Lollar, Y. Sun, J. Qin, X. Yang, P. Zhang, Q. Wang, L. Zou, Y. Zhang, L. Zhang, Y. Fang, J. Li, H.-C. Zhou. (2018). “Stable metal-organic frameworks: design, synthesis, and applications”, *Adv. Mater.* 30, 1704303.
- [17] N.L. Rosi, J. Eckert, M. Eddaoudi, D.T. Vodak, J. Kim, M. O’keefe, O.M. Yaghi. (2003). “Hydrogen storage in microporous metalorganic frameworks”, *Science* 300, 1127–1129.
- [18] A.U. Czaja, N. Trukhan, U. Müller. (2009). “Industrial applications of metal-organic frameworks”, *Chemical Society Reviews*, 38, 1284–1293.
- [19] [19] X. Liu, Y. Shan, S. Zhang, Q. Kong, H. Pang. (2023). “Application of metal organic framework in wastewater treatment”, *Green Energy & Environment*, 8, 698-721.
- [20] G. Férey, S. Surble, I. Margiolaki. (2005). A Chromium Terephthalate-Based Solid with Unusually Large Pore Volumes and Surface Area, *Science*, 5743, 2040-2042.
- [21] M. Y. Zorainy, M. G. Alalm, S. Kaliaguine, D. C. Boffito. (2021). Revisiting the MIL-101 metal-organic framework: design, synthesis, modifications, advances, and recent applications. *J. Mater. Chem. A*, 9, 22159-22217.
- [22] H. Yang, J. Li, S. Hu, Y. Liu, C. Peng and C. Deng. (2022). “Fe-doped zeolitic imidazolate framework-8 as superior adsorbent for enhanced ciprofloxacin removal from aqueous solution”, *Applied Surface Science*, 586, 152687.
- [23] [23] S. Li, X. Zhang and Y. Huang. (2017). “Zeolitic imidazolate framework-8 derived nanoporous carbon as an effective and recyclable adsorbent for removal of ciprofloxacin antibiotics from water”, *Journal of Hazardous Materials*, 321, 711–9, 2017.
- [24] J. Jin, Z. Yang, W. Xiong, Y. Zhou and Y. Zhang. (2019). “Cu and Co nanoparticles co-doped MIL-101 as a novel adsorbent for efficient removal of tetracycline from aqueous solutions”, *Science of The Total Environment*, 650, 408–18.
- [25] T. Hu, S. Shan, Q. Jia, H. Su and N. Tian. (2016). “Porous structured MIL-101 synthesized with different mineralizers for adsorptive removal of oxytetracycline from aqueous solution”, *RSC Advanced*, 6, 73741–7.