

NGHIÊN CỨU KHẢ NĂNG HẤP PHỤ LOẠI BỎ AMPICILLIN TRONG NƯỚC VỚI VẬT LIỆU MIL-101 (Cr)

PERFORMANCE STUDY ON ADSORPTIVE REMOVAL OF AMPICILLIN FROM WATER USING MIL-101 (Cr) MATERIALS

Trần Nguyên Tiến¹, Nguyễn Kim Minh², Phạm Cẩm Nam^{1*}

¹*Viện Khoa học và Công nghệ Bách khoa Đà Nẵng, Trường Đại học Bách khoa – Đại học Đà Nẵng, Việt Nam*

²*Khoa Dược, Trường Đại học Chungnam, Hàn Quốc*

*Tác giả liên hệ / Corresponding author: pcnam@dut.udn.vn

(Nhận bài / Received: 27/2/2024; Sửa bài / Revised: 05/6/2024; Chấp nhận đăng / Accepted: 12/7/2024)

Tóm tắt - Vật liệu khung cơ kim được sử dụng rộng rãi làm vật liệu hấp phụ trong những năm gần đây. Trong nghiên cứu này, MIL-101 được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt đơn giản và khảo sát bằng các phương pháp đặc trưng SEM, XRD, FTIR, BET, TGA, và sau đó được sử dụng để hấp phụ loại bỏ kháng sinh được sử dụng rất phổ biến hiện nay, ampicillin (AMP). Phương pháp quang phổ UV-Vis được sử dụng để xác định dung lượng hấp phụ AMP của MIL-101. Các mô hình hấp phụ động học bậc hai, Langmuir, Freundlich, Temkin cũng được sử dụng để mô tả và xác định dung lượng hấp phụ cực đại của vật liệu. Kết quả cho thấy khả năng hấp phụ tốt của MIL-101 đối với AMP khi dung lượng hấp phụ cực đại đạt được là 163,6 mg/g, cao gấp 4 lần so với than hoạt tính. MIL-101 còn thể hiện khả năng tái sử dụng tuyệt vời sau 5 vòng lặp hấp phụ. MIL-101 là vật liệu rất tiềm năng cho vấn đề xử lý dư lượng kháng sinh làm sạch nguồn nước.

Từ khóa – MIL-101; Ampicillin; Vật liệu khung cơ kim; Hấp phụ

1. Đặt vấn đề

Trong những năm gần đây, do sự gia tăng dân số và quá trình đô thị hóa, công nghiệp hóa ngày càng nhanh, ô nhiễm môi trường do thuốc và kháng sinh ngày càng trở nên nghiêm trọng và là mối đe dọa đối với sức khỏe của con người [1]. Các nghiên cứu gần đây cho thấy, có hơn 250 loại kháng sinh đã được phát hiện trong nước thải của các nhà máy dược phẩm, bệnh viện, các nhà máy xử lý nước thải đô thị, nước mặt và nước ngầm, với tình trạng ngày càng xấu đi [2]. Việc sử dụng chất kháng sinh quá liều trong quá trình nuôi trồng thủy sản cũng như lạm dụng kháng sinh trong quá trình điều trị bệnh ở con người đã làm cho dư lượng kháng sinh trong nước ngày càng gia tăng, dẫn đến nguy cơ cao gây ô nhiễm nguồn nước [3]. Vì vậy, việc loại bỏ thuốc, kháng sinh khỏi môi trường và nguồn nước là cần thiết và là một thách thức đòi hỏi các giải pháp khoa học và thực tiễn. Các giải pháp này bao gồm: sử dụng hệ thống xử lý nước thải tiên tiến, sử dụng công nghệ lọc và các chất hấp phụ ở kích thước nano, sử dụng vi khuẩn và nấm để phân hủy các chất kháng sinh, phương pháp oxy hóa và đánh sóng siêu âm, phương pháp quang xúc tác... [2, 4]. Trong tất cả các phương pháp này, việc sử dụng các loại chất hấp phụ là một phương pháp thích hợp để loại bỏ các chất kháng sinh khác

Abstract - Metal-Organic Frameworks (MOFs) materials have been widely used as adsorbent in recent years. In this study, the most commonly prepared metal organic framework, MIL-101, was synthesized using a simple hydrothermal method. The prepared MIL-101 were characterized using XRD, FTIR, SEM, TGA, BET, and then used for the adsorptive removal of one of the most commonly used antibiotics, ampicillin (AMP). The UV-vis spectroscopy was employed to determine the AMP adsorption capacity. The pseudo-second-order, Langmuir, Freundlich, and Temkin models were also applied to describe and determine the maximum adsorption capacity of AMP. The results showed that MIL-101 possesses a high AMP adsorption ability with a maximum adsorption capacity of 163.6 mg/g, four times higher than that of activated carbon. The excellent regeneration and reusability of MIL-101 were also demonstrated with 5 adsorption cycles. Hence, MIL-101 is a suitable candidate for the removal of antibiotics from water.

Key words – MIL-101; Ampicillin; Metal organic framework; adsorption

n nhau ra khỏi môi trường nước với nhiều ưu điểm như hiệu quả về chi phí, thân thiện với môi trường, thiết kế đơn giản, dễ vận hành và khả năng loại bỏ chất ô nhiễm ở nhiều nồng độ khác nhau... [5, 6]. Ngoài ra, chất hấp phụ bão hòa còn có thể dễ dàng được thu hồi để tái sinh và tái sử dụng [6]. Đối với phương pháp xử lý bằng hấp phụ, chất hấp phụ đóng vai trò quan trọng quyết định đến hiệu quả của toàn bộ quá trình. Các chất hấp phụ truyền thống bao gồm than hoạt tính (AC), organoclay, graphene oxit, zeolite, và polyme đã được nhiều nhóm nghiên cứu sử dụng để làm vật liệu hấp phụ các chất kháng sinh khác nhau trong nước [7, 8]. Tuy nhiên, các chất hấp phụ thông thường này, đặc biệt là AC tỏ ra không đủ hiệu quả và dung lượng hấp phụ không cao [9].

Cho đến nay, nhiều chất hấp phụ có kích thước nano (NP) đã được nghiên cứu để xử lý các chất kháng sinh trong nước, bao gồm các NP kim loại (NP bạc, sắt, vàng...), carbon, MOFs, NP silica và NP oxit kẽm [10, 11]. Trong đó, vật liệu MOFs gần đây đã thu hút rất nhiều sự quan tâm trong lĩnh vực hấp phụ với rất nhiều ưu điểm như diện tích bề mặt riêng lớn, độ bền cao, cấu trúc đa dạng... [12, 13]. MOFs là loại vật liệu lai giữa vô cơ-hữu cơ với khung lỗ xốp được xây dựng bằng cách tự lắp ráp giữa cluster kim loại hoặc đơn vị xây dựng thứ cấp đa hạt nhân (secondary building units,

¹ Danang Polytechnic Institute of Science and Technology, The University of Danang - University of Science and Technology, Danang, Vietnam (Tran Nguyen Tien, Pham Cam Nam)

² College of Pharmacy, Chungnam National University, Daejeon, Republic of Korea (Nguyen Kim Minh)

SBU) và phối tử hữu cơ [12]. Cho đến nay, hơn 5.000 cấu trúc MOFs đa dạng đã được xây dựng và ghi nhận tại Trung tâm Dữ liệu Tinh thể học Cambridge (Cambridge Crystallographic Data Centre). MIL-101 là một loại vật liệu MOFs điển hình có công thức hóa học là $\text{Cr}_3(\text{F},\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2\text{O}[(\text{O}_2\text{C})-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{CO}_2)]_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n \approx 25$) bao gồm các chuỗi bát diện CrO_6 được kết nối với các anion benzen dicarboxylat [14, 15]. MIL-101 có kích thước lỗ xốp lớn (29 và 34Å) và diện tích bề mặt riêng BET cao ($>2500\text{m}^2/\text{g}$) cùng với các nốt mạng kim loại mở không bão hòa giúp MIL-101 có thể hoạt động ở nhiều điều kiện khác nhau [15].

Trong nghiên cứu này, nhóm tác giả trình bày những kết quả nghiên cứu về quá trình tổng hợp và ứng dụng hấp phụ ampicillin của vật liệu MIL-101. Khả năng hấp phụ, tái hấp phụ, sự ảnh hưởng của thời gian đến quá trình hấp phụ của MIL-101 sẽ được nghiên cứu chi tiết và so sánh với than hoạt tính (AC) ở cùng điều kiện thí nghiệm. Các mô hình hấp phụ động học biểu kiến, Langmuir, Freundlich... cũng sẽ được áp dụng để mô tả các số liệu thực nghiệm của quá trình hấp phụ.

2. Thực nghiệm

2.1. Tổng hợp MIL-101

Hòa tan 1,35g $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 0,549 g axit terephthalic (H_2BDC , $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_4$) và 0,07 g axit flohydric (HF) trong 12 mL nước khử ion. Đánh sóng siêu âm để đảm bảo các hóa chất được phân tán đồng đều. Sau đó, hỗn hợp được cho vào ống Teflon và đặt trong Autoclave làm bằng thép không gỉ, gia nhiệt từ nhiệt độ phòng lên 220°C trong vòng 200 phút và giữ ở nhiệt độ này trong 8 giờ. Sau khi phản ứng kết thúc, hỗn hợp được làm nguội xuống 150°C trong vòng 1 giờ, sau đó tiếp tục giảm nhiệt độ từ từ xuống nhiệt độ môi trường trong vòng 12 giờ. Sản phẩm màu xanh lam thu được sẽ được ly tâm, 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°C trong 12 giờ [16].

2.2. Các phương pháp đánh giá đặc trưng vật liệu

Thành phần tinh thể của MIL-101 (Cr) 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 40 kV, cường độ dòng 30 mA, khoảng quét 2θ từ 3° đến 60° . Đặc trưng hình thái học của các hạt tinh thể MIL-101 (Cr) 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 $4000-400\text{ cm}^{-1}$. 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 N_2 ở 77K 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 245 nm [9].

2.3. Khảo sát khả năng hấp phụ AMP

30 mL dung dịch AMP (từ 50 đến 200 mg/L) và 5 mg 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 100 phút. Thí nghiệm được thực hiện ở điều kiện phòng và 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 245 nm.

Dung lượng hấp phụ (q_t , mg/g) của vật liệu MIL-101 đối với AMP sẽ được tính toán theo công thức sau [17]:

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{m} \quad (1)$$

Trong đó, C_0 và C_t (mg/L) lần lượt là nồng độ ban đầu và nồng độ của AMP trong dung dịch tại thời điểm t . V (L) là thể tích của dung dịch AMP 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 [18].

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

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 ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$) 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 [17, 18].

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

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

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

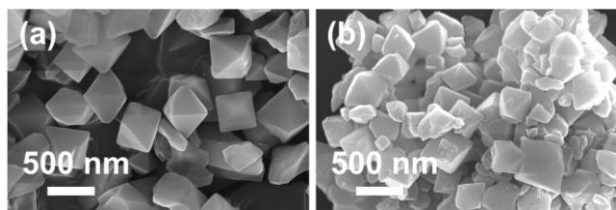
Trong đó, C_e là nồng độ tại thời điểm cân bằng (mg/L), q_e là dung lượng hấp phụ tại thời điểm cân bằng (mg/g) và q_{\max} là dung lượng hấp phụ cực đại (mg/g). K_L , K_F và K_T là hằng số tốc độ hấp phụ Langmuir, Freundlich và Temkin. $1/n$ và f (L/mg) phản ánh cường độ hấp phụ và hằng số liên kết Temkin.

Vật liệu sau khi thực hiện quá trình hấp phụ sẽ được ngâm và khuấy từ trong etanol trong 6 giờ, sau đó tiếp tục lọc, rửa bằng etanol nhiều lần và cuối cùng sấy qua đêm ở 70°C để tiếp tục sử dụng. Quá trình tái sinh tương tự được lặp lại cho các vòng lặp hấp phụ tiếp theo. Các vòng lặp hấp phụ được tiến hành trong cùng điều kiện thí nghiệm.

3. Kết quả và thảo luận

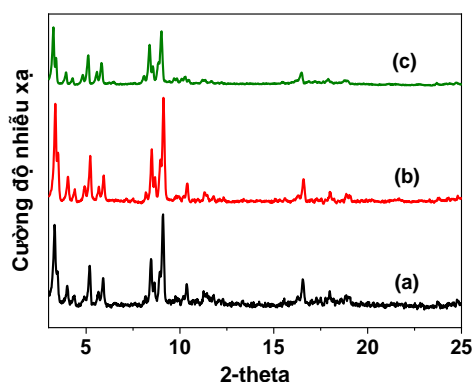
3.1. Đặc trưng hóa lý của vật liệu MIL-101

Hình 1 thể hiện hình thái và cấu trúc của các hạt tinh thể MIL-101 ở kích thước nano được quan sát bởi kính hiển vi điện tử quét (SEM). Hình 1a cho thấy, các hạt MIL-101 là các khối bát diện đều, đối xứng, với các cạnh, mặt, và góc tương đối rõ ràng. Không nhận thấy sự xuất hiện của các tinh thể hình kim (H_2BDC không phản ứng), cho thấy sự hiệu quả của quá trình tinh chế sau khi tổng hợp [19]. Hình 1b là hình ảnh của MIL-101 sau khi thực hiện hấp phụ AMP, hình thái và cấu trúc của các hạt MIL-101 không có sự thay đổi đáng kể ngoại trừ sự xuất hiện một vài mảnh vỡ có thể là do tác động của quá trình rung lắc trong khi thực hiện hấp phụ.



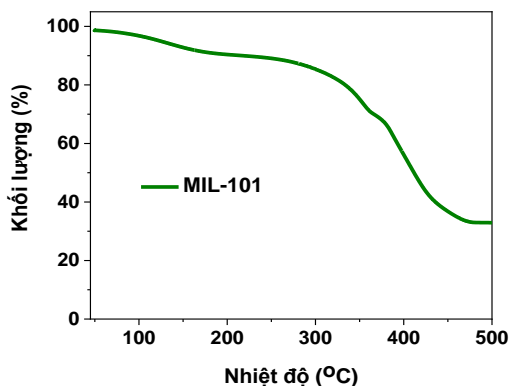
Hình 1. Hình ảnh SEM của MIL-101 trước (a) và sau (b) khi hấp phụ AMP

Để khảo sát thành phần và cấu trúc pha tinh thể của các hạt MIL-101, các giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD) của MIL-101 trước và sau khi hấp phụ AMP được thể hiện trong Hình 2. So với phổ chuẩn (2a), phổ XRD của MIL-101 ko có sự sai khác, các đỉnh đặc trưng của MIL-101 đều xuất hiện ở các góc $2\theta = 3,3; 5,2; 8,5; 9,1; 10,3;$ và $16,6$, kết quả này phù hợp với những nghiên cứu trước đây [16, 20]. Hình 2c là phổ XRD của MIL-101 sau khi hấp phụ AMP, các đỉnh đặc trưng lúc này vẫn rõ ràng sắc nét ngoại trừ một sự khác biệt nhỏ về cường độ. Điều này càng chứng minh thêm cho khả năng ổn định tốt của MIL-101 trong quá trình hấp phụ AMP.



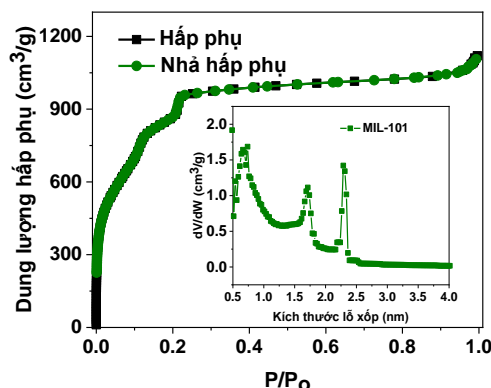
Hình 2. Phổ XRD của MIL-101 chuẩn (a), trước (b) và sau (c) khi hấp phụ AMP

Kết quả phân tích nhiệt trọng trường (TGA) được hiển thị trên Hình 3 cho thấy, độ bền và khả năng ổn định nhiệt của vật liệu MIL-101. Từ giản đồ có thể chia thành 3 giai đoạn mất khối lượng của vật liệu, giai đoạn đầu tiên là sự loại bỏ nước ở khoảng nhiệt độ nhỏ hơn 200°C . Ứng với giai đoạn $200-350^{\circ}\text{C}$ là sự phân hủy của dung môi DMF và phối tử (H_2BDC). Còn giai đoạn mất khối lượng ở trên 350°C có thể gán cho sự phân hủy cấu trúc của MIL-101 [15, 16]. Khi nhiệt độ vượt quá 500°C khối lượng mẫu gần như không thay đổi.

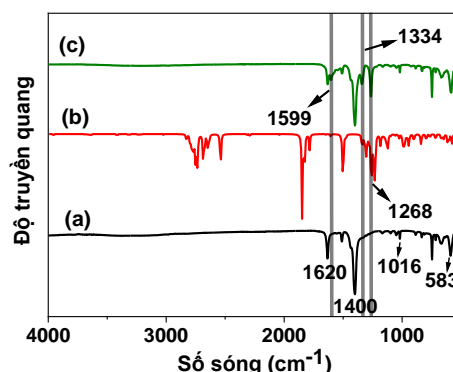


Hình 3. Giản đồ TGA của vật liệu MIL-101

Trên Hình 4 biểu diễn đường đẳng nhiệt hấp phụ-giải hấp phụ N_2 và phân bố kích thước lỗ xốp của MIL-101. Đường đẳng nhiệt hấp phụ của MIL-101 thuộc loại I theo phân loại của IUPAC [16], 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 $2935 \text{ m}^2/\text{g}$ và $2,08 \text{ cm}^3/\text{g}$. 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 4. Đường đẳng nhiệt hấp phụ N_2 ở 77K và phân bố kích thước lỗ xốp của MIL-101



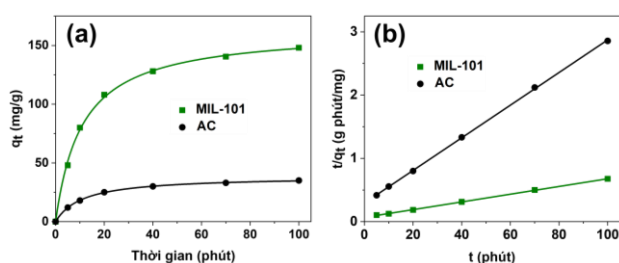
Hình 5. Phổ FTIR của vật liệu MIL-101 trước (a) và sau (c) khi hấp phụ và của AMP (b)

FT-IR được sử dụng để phân tích các liên kết đặc trưng của MIL-101 trước và sau khi hấp phụ AMP (Hình 5). Tín hiệu điển hình do dao động Cr–O được quan sát thấy ở khoảng 583 cm^{-1} . Sự rung động kéo giãn của liên kết C–H thể hiện ở $745, 887, 1016$ và 1167 cm^{-1} , và độ giãn C=C được phát hiện ở 1508 cm^{-1} . Các dao động đối xứng của dicarboxylate được phát hiện ở bước sóng 1400 cm^{-1} , chứng tỏ sự tồn tại của các liên kết hữu cơ trong MIL-101 [14]. Các đỉnh đại diện cho liên kết với các phân tử H_2O được phát hiện ở 1620 cm^{-1} . Các kết quả này phù hợp với các nghiên cứu trước đây [14, 20]. Sau khi thực hiện hấp phụ, phổ FTIR của MIL-101 xuất hiện thêm một số đỉnh đặc trưng của AMP ở $1268, 1334$ và 1599 cm^{-1} .

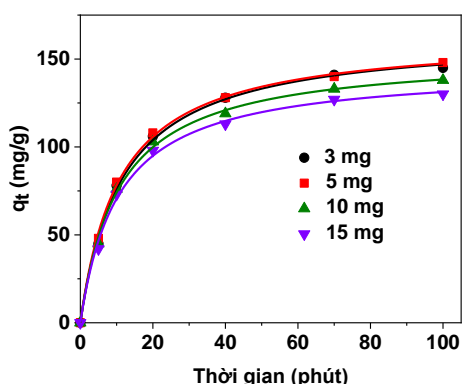
3.2. Tính chất hấp phụ AMP của MIL-101

Để hiểu rõ khả năng hấp phụ AMP của vật liệu MIL-101 sau khi tổng hợp, nhóm tác giả tiến hành các thí nghiệm hấp phụ song song và so sánh với than hoạt tính (AC), là một loại vật liệu hấp phụ điển hình. Các thí nghiệm hấp phụ được thực hiện với 30 mL AMP có nồng độ ban đầu là 200 mg/L và khối lượng MIL-101 là 5 mg . Kết quả

trên Hình 6 cho thấy, sự hấp phụ AMP 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 AMP 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 ở thời điểm 100 phút của AC và MIL-101 lần lượt là 35,2 và 150,8 mg/g, sau đó không còn nhận thấy sự thay đổi đáng kể nào của dung lượng hấp phụ nên nhóm tác giả đề xuất đây là điểm cân bằng của quá trình hấp phụ. Các hằng số động học và hệ số tương quan thu được tóm tắt trong Bảng 1. Hệ số xác định R^2 là 0,998, chứng tỏ mô hình động học bậc hai rất phù hợp để mô tả quá trình hấp phụ AMP của MIL-101. Đồng thời cũng cho thấy rằng sự hấp phụ phụ thuộc vào lượng AMP hấp phụ cả trên bề mặt và lỗ xốp MIL-101 và lượng hấp phụ đạt trạng thái cân bằng [17]. Hình 7 thể hiện sự ảnh hưởng của liều lượng MIL-101 đến khả năng hấp phụ. Kết quả cho thấy dung lượng hấp phụ giảm nhẹ khi giảm hàm lượng chất hấp phụ. Khi tăng hàm lượng chất hấp phụ từ 5 đến 15 mg, dung lượng hấp phụ giảm từ 150,8 xuống 126,5 mg/g. Kết quả này có thể là do hàm lượng quá mức đã làm cho các hạt chất hấp phụ kết tụ lại với nhau trong quá trình hấp phụ làm giảm diện tích bề mặt cũng như chông chéo các tâm hấp phụ và làm giảm khả năng hấp phụ của vật liệu [21].



Hình 6. Đường cong hấp phụ AMP của vật liệu MIL-101 và AC (a) và đồ thị phương trình động học biểu kiến bậc hai (b)



Hình 7. Ảnh hưởng của hàm lượng MIL-101 đến quá trình hấp phụ AMP

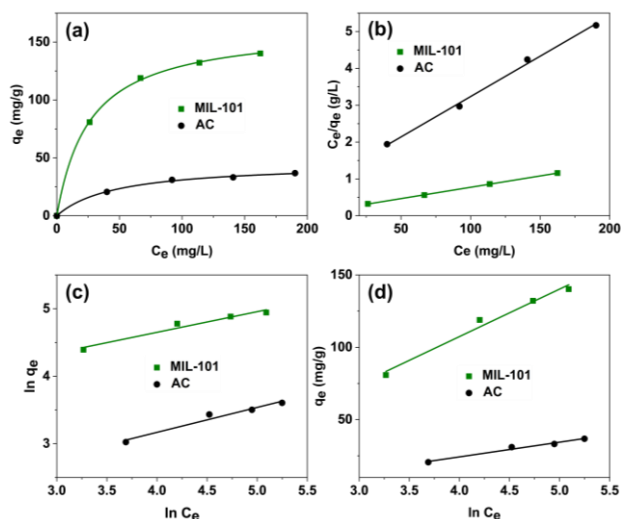
Hình 8 biểu diễn các đường đẳng nhiệt hấp phụ AMP của AC và MIL-101 với thời gian hấp phụ là 100 phút ở điều kiện phòng. Có thể thấy rằng khi nồng độ AMP ban đầu tăng lên, giá trị của q_e tăng dần và đạt đến trạng thái bão hòa. Để nghiên cứu sâu hơn về các đường đẳng nhiệt hấp phụ này một cách định lượng, ba phương trình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir, Freundlich và Temkin được sử

dụng để mô tả quá trình hấp phụ [17, 18]. 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 để hấp phụ ở các bề mặt không đồng nhất với năng lượng hấp phụ khác nhau cho các vị trí khác nhau dẫn đến hấp phụ đa lớp. 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.

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

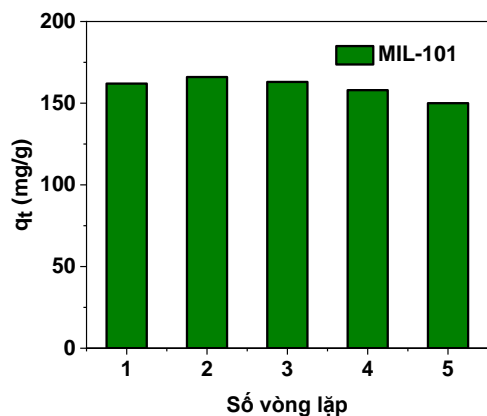
Mô hình	Tham số	MIL-101	AC
Động học bậc 2	$q_{e,cal}$ (mg/g)	150,8	35,2
	k_2 (g/mg.min)	0,08	0,09
	R^2	0,998	0,999
	q_m (mg/g)	163,6	40,5
Langmuir	K_L	0,038	0,021
	R^2	0,999	0,997
	K_F	30,88	5,43
Freundlich	n	3,26	2,71
	R^2	0,942	0,950
	K_T	32,83	10,18
Temkin	R^2	0,972	0,971

Hình 8. Đường đẳng nhiệt hấp phụ (a), biểu đồ Langmuir (b),



Freundlich (c) và Temkin (d) của quá trình hấp phụ AMP của MIL-101 và AC

Kết quả dữ liệu ở Bảng 1 cho thấy, mô hình Langmuir phù hợp hơn với quá trình hấp phụ AMP của MIL-101 dựa trên giá trị hệ số xác định R^2 ($R^2 = 0,999$) cao hơn so với các mô hình Freundlich và Temkin. Cho thấy 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 163,6 và 40,5 mg/g. 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 π - π), ngoài ra còn có các tương tác vật lý khác như tương tác tĩnh điện [19, 22].



Hình 9. Vòng lặp hấp phụ AMP của MIL-101

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, nhóm tác giả tiến hành các vòng lặp hấp phụ/giải hấp phụ để khảo sát khả năng này của MIL-101. Hình 9 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 6% so với lần hấp phụ đầu tiên.

4. Kết luận

Trong nghiên cứu này, MIL-101 đã được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt đơn giản và ứng dụng làm vật liệu hấp phụ AMP trong môi trường nước. MIL-101 sau khi tổng hợp đã được khảo sát bởi nhiều phương pháp khác nhau như SEM, XRD, BET... và cho thấy vật liệu có chất lượng cũng như độ kết tinh cao. Khảo sát khả năng hấp phụ AMP cho thấy, dung lượng hấp phụ tăng mạnh trong 20 phút đầu sau khi tiến hành hấp phụ đối với cả MIL-101 và AC. Sau đó, dung lượng hấp phụ AMP của AC gần như bão hòa trong khi MIL-101 vẫn có sự gia tăng tương đối. Kết quả từ mô hình đẳng nhiệt Langmuir cho thấy, dung lượng hấp phụ AMP cực đại của MIL-101 vượt trội so với AC và đạt được lần lượt là 163,6 và 40,5 mg/g. MIL-101 còn cho thấy, độ bền và khả năng tái hấp phụ tuyệt vời sau 5 vòng lặp hấp phụ. Từ đó cho thấy, MIL-101 là một ứng viên đầy tiềm năng cho lĩnh vực hấp phụ kháng sinh gây ô nhiễm làm sạch nguồn nước.

Lời cảm ơn: Trần Nguyên Tiến được tài trợ bởi Chương trình học bổng sau tiến sĩ trong nước của Quỹ Đổi mới sáng tạo Vingroup (VINIF), mã số VINIF.2023.STS.70.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1] F. Zhao, L. Yang, H. Yen, Q. Feng, M. Li, and L. Chen, "Reducing risks of antibiotics to crop production requires land system intensification within thresholds", *Nature Communications*, vol. 14, no. 1, pp. 6094, 2023.

[2] Y. Zhou, T. Wang, Z. Dan, B. Gou, and L. Luo, "Applications of nanoscale zero-valent iron and its composites to the removal of antibiotics: a review", *Journal of Materials Science*, vol. 54, no. 19, pp. 12171-12188, 2019.

[3] C. Leder and S. Surble, "Reducing environmental pollution by antibiotics through design for environmental degradation", *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, vol. 9, no. 28, pp. 9358-9368, 2021.

[4] C. Du, Z. Zhang, G. Yu, H. Wu, and H. Chen, "A review of metal organic framework (MOFs)-based materials for antibiotics removal via adsorption and photocatalysis", *Chemosphere*, vol. 272, pp. 129501, 2021.

[5] S. Gai, J. Zhang, R. Fan, D. Wang, X. Zheng, and Y. Yang, "Highly Stable Zinc-Based Metal-Organic Frameworks and Corresponding Flexible Composites for Removal of Antibiotics in Water", *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 12, no. 7, pp. 8650-8662, 2020.

[6] J. Dutta and A. Mala, "Removal of antibiotic from the water environment by the adsorption technologies: A review", *Water Science & Technology*, vol. 82, no. 3, pp. 401-426, 2020.

[7] D. Oliveira, E. Fernandez, E. Destandau, M. Boussafir, and M. Sohmiya, "Competitive association of antibiotics with a clay mineral and organoclay derivatives as a control of their lifetimes in the environment.", *ACS Omega*, vol. 3, no. 11, pp. 15332-15342, 2018.

[8] D. Mangla, A. Annu, A. Sharma and I. Saiga, "Critical review on adsorptive removal of antibiotics: Present situation, challenges and future perspective", *Journal of Hazardous Materials*, vol. 425, pp. 127946, 2022.

[9] R. Abazari, A. Mahjoub, and J. Shariati, "Synthesis of a nanostructured pillar MOF with high adsorption capacity towards antibiotics pollutants from aqueous solution", *Journal of Hazardous Materials*, vol. 366, pp. 439-451, 2019.

[10] S. Singh, V. Kumar, A. Anil, D. Kapoor, and S. Khasnabis, "Adsorption and detoxification of pharmaceutical compounds from wastewater using nanomaterials: A review on mechanism, kinetics, valorization and circular economy", *Journal of Environmental Management*, vol. 300, pp. 113569, 2021.

[11] A. S. Ezeuko, O. M. Ojemaye, and A.I. Okoh, "Potentials of metallic nanoparticles for the removal of antibiotic resistant bacteria and antibiotic resistance genes from wastewater: A critical review", *Journal of Water Process Engineering*, vol. 41, pp. 102041, 2020.

[12] H. Furukawa, K. E. Cordova, M. O'Keeffe, and O. Yaghi, "The chemistry and applications of metal-organic frameworks", *Science*, vol. 341, no. 6149, pp. 80, 2013.

[13] J. Zhang, S. Xiang, P. Wu, D. Wang, S. Lu, and S. Wang, "Recent advances in performance improvement of Metal-organic Frameworks to remove antibiotics: Mechanism and evaluation", *Science of The Total Environment*, vol. 811, pp. 152351, 2022.

[14] M. Zou, D. Ming, and Z. Tian, "Advances in Metal-Organic Frameworks MIL-101 (Cr)", *International Journal of Molecular Sciences*, vol. 23, no. 16, pp. 9380-9396, 2022.

[15] M. Zorainy, A. Mohamed, S. Kaliaguine and C. Boffito, "Revisiting the MIL-101 metal-organic framework: design, synthesis, modifications, advances, and recent applications", *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 9, pp. 22159-22217, 2021.

[16] G. Férey, S. Surble, and I. Margiolaki "A Chromium Terephthalate-Based Solid with Unusually Large Pore Volumes and Surface Area", *Science*, vol. 309, no. 5743, pp. 2040-2042, 2005.

[17] H. Yang, J. Li, S. Hu, Y. Liu, C. Peng, and C. Deng, "Fe-doped zeolitic imidazolate framework-8 as superior adsorbent for enhanced ciprofloxacin removal from aqueous solution", *Applied Surface Science*, vol. 586, pp. 152687, 2022.

[18] S. Li, X. Zhang, and Y. Huang, "Zeolitic imidazolate framework-8 derived nanoporous carbon as an effective and recyclable adsorbent for removal of ciprofloxacin antibiotics from water", *Journal of Hazardous Materials*, vol. 321, pp. 711-719, 2017.

[19] S. Marziye, A. Masood, A. Rashidi, A. Samimi, and M. Davoud, "Synthesis and adsorption performance of a modified microporous MIL-101(Cr) for VOCs removal at ambient conditions", *Chemical Engineering Journal*, vol. 341, pp. 164-174, 2018.

[20] J. Jin, Z. Yang, W. Xiong, Y. Zhou, and Y. Zhang, "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*, vol. 650, pp. 408-418, 2019.

[21] A. Tarig, M. Nezamaddin, M. Taghavi, A. Mohebi and B. Davoud, "Activated carbon derived from Azolla filiculoides fern: a high-adsorption-capacity adsorbent for residual ampicillin in pharmaceutical wastewater", *Biomass Conversion and Biorefinery*, vol. 13, no. 13, pp. 12179-12191, 2023.

[22] T. Hu, S. Shan, Q. Jia, H. Su, and N. Tian, "Porous structured MIL-101 synthesized with different mineralizers for adsorptive removal of oxytetracycline from aqueous solution", *RSC Advanced*, vol. 6, no. 77, pp. 73741-73747, 2016.