

ĐẠI HỌC ĐÀ NẴNG  
TRƯỜNG ĐẠI HỌC SƯ PHẠM KỸ THUẬT

**BÁO CÁO TỔNG KẾT**

**ĐỀ TÀI KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ CẤP TRƯỜNG**

**NGHIÊN CỨU TỔNG HỢP VẬT LIỆU KHUNG CƠ  
KIM ĐỊNH HƯỚNG ỨNG DỤNG XỬ LÝ DƯ LƯỢNG  
DƯỢC PHẨM TRONG NƯỚC**

**Mã số: T2024-06-08**

**Chủ nhiệm đề tài: ThS. Nguyễn Thị Trung Chinh  
Đơn vị: Khoa Công nghệ Hoá học-Môi trường  
Chương trình đào tạo: Ngành Công nghệ Kỹ thuật Hoá học**

*Đà Nẵng, 12/2025*

ĐẠI HỌC ĐÀ NẴNG  
TRƯỜNG ĐẠI HỌC SƯ PHẠM KỸ THUẬT

**BÁO CÁO TỔNG KẾT**  
**ĐỀ TÀI KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ CẤP TRƯỜNG**

**NGHIÊN CỨU TỔNG HỢP VẬT LIỆU KHUNG CƠ**  
**KIM ĐỊNH HƯỚNG ỨNG DỤNG XỬ LÝ DƯ LƯỢNG**  
**DƯỢC PHẨM TRONG NƯỚC**

**Mã số: T2024-06-08**

**Xác nhận của cơ quan chủ trì đề tài**  
**KT. HIỆU TRƯỞNG**  
**PHÓ HIỆU TRƯỞNG**

**Chủ nhiệm đề tài**  
*(ký, họ tên)*

**PGS. TS. Võ Trung Hùng**

**ThS. Nguyễn Thị Trung Chinh**

## DANH SÁCH THÀNH VIÊN THAM GIA NGHIÊN CỨU

STT	Họ và tên	Đơn vị công tác và lĩnh vực chuyên môn
1.	Huỳnh Thị Diễm Uyên	Khoa Công nghệ Hoá học – Môi trường, Trường Đại học Sư phạm Kỹ thuật; chuyên ngành: Công nghệ Sinh học.
2.	Phan Chi Uyên	Khoa Công nghệ Hoá học – Môi trường, Trường Đại học Sư phạm Kỹ thuật; chuyên ngành: Hoá cơ bản.
3.	Lê Thị Diệu Hương	Khoa Công nghệ Hoá học – Môi trường, Trường Đại học Sư phạm Kỹ thuật; chuyên ngành: Công nghệ Sinh học.

# MỤC LỤC

DANH MỤC BẢNG BIỂU .....	vi
DANH MỤC HÌNH ẢNH.....	vii
DANH MỤC CÁC CHỮ VIẾT TẮT.....	viii
THÔNG TIN KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU .....	ix
MỞ ĐẦU .....	1
1.Mở đầu.....	1
2.Mục tiêu nghiên cứu .....	2
3.Cách tiếp cận .....	3
4.Đối tượng và phạm vi nghiên cứu .....	3
5.Phương pháp nghiên cứu .....	4
6.Nội dung nghiên cứu .....	4
CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN LÝ THUYẾT.....	5
1.1. Tổng quan lý thuyết và sự cần thiết tiến hành nghiên cứu .....	5
1.1.1. Tổng quan về vật liệu MOF.....	5
1.1.2. Tổng quan về phương pháp thủy nhiệt.....	8
1.1.3. Tổng quan về hoá chất trong nghiên cứu .....	10
1.1.4. Tổng quan về phương pháp hấp phụ .....	19
1.1.5. Sự cần thiết tiến hành nghiên cứu .....	23
1.2. Tình hình nghiên cứu trong và ngoài nước .....	28
CHƯƠNG 2. THỰC NGHIỆM CHẾ TẠO VẬT LIỆU VÀ KỸ THUẬT NGHIÊN CỨU ....	34
2.1. Hoá chất, thiết bị.....	34
2.2. Tổng hợp vật liệu.....	36
2.3. Các kỹ thuật phân tích tính chất đặc trưng của vật liệu.....	36
CHƯƠNG 3. KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU VÀ THẢO LUẬN .....	41
3.1. Tính chất đặc trưng vật liệu .....	41
3.2. Đặc tính hấp phụ kháng sinh của vật liệu MOF-235 .....	44
KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ .....	51
1. Kết luận .....	51
2. Kiến nghị .....	51
TÀI LIỆU THAM KHẢO .....	52
THUYẾT MINH ĐỀ TÀI KHCN	
HỢP ĐỒNG TRIỂN KHAI ĐỀ TÀI	
PHỤ LỤC HỢP ĐỒNG	

GIẤY XÁC NHẬN PHỐI HỢP THỰC HIỆN VÀ SỬ DỤNG SẢN PHẨM  
SAU KHI HOÀN THÀNH ĐỀ TÀI  
DANH MỤC MINH CHỨNG SẢN PHẨM ĐỀ TÀI  
BỘ MINH CHỨNG SẢN PHẨM

**DANH MỤC BẢNG BIỂU**

Bảng 3.1. Tham số đường đẳng nhiệt và của mô hình động học hấp phụ kháng sinh của MOF-235.....	46
------------------------------------------------------------------------------------------------	----

## DANH MỤC HÌNH ẢNH

Hình 1. Cấu trúc phân tử của ciprofloxacin (CIP), norfloxacin (NOR) và amoxicillin (AMX).....	2
Hình 2. Mô hình xử lý nước ô nhiễm bằng MOF-235.....	3
Hình 1.1. Hình minh hoạ quá trình hấp phụ.....	20
Hình 1.2. Hình minh hoạ hấp phụ vật lí và hấp phụ hoá học .....	22
Hình 1.3. Tác hại của kháng sinh trong nước.....	26
Hình 1.4. Cấu trúc một số loại MOF thông dụng.....	27
Hình 2.1. Máy khuấy từ .....	34
Hình 2.2. Thiết bị sấy đối lưu .....	35
Hình 2.3. Thiết bị Teflon autoclave .....	35
Hình 2.4. Tổng hợp vật liệu MOF-235 .....	36
Hình 3.1. Kết quả SEM của vật liệu MOF-235 trước và sau khi tiến hành hấp phụ theo thứ tự hình a và b.....	41
Hình 3.2. So sánh kết quả SEM vật liệu MOF-235 của đề tài và của tác giả Trần Nguyễn Tiến[1].....	42
Hình 3.3. Phổ XRD của các hạt tinh thể MOF-235 trước và sau khi thực hiện hấp phụ...43	43
Hình 3.4. Đường cong hấp phụ N <sub>2</sub> ở 77K của MOF-23 .....	44
Hình 3.5. Đường cong hấp phụ và đồ thị phương trình động học biểu kiến bậc 2 của AMX (a, b), CIP (c, d), NOR (e, f).....	45
Hình 3.6. Đường đẳng nhiệt hấp phụ (a), biểu đồ Langmuir (b), Freundlich (c) và Temkin (d) của quá trình hấp phụ AMX của MOF-235 .....	47
Hình 3.7. Đường đẳng nhiệt hấp phụ (a), biểu đồ Langmuir (b), Freundlich (c) và Temkin (d) của quá trình hấp phụ CIP của MOF-235.....	48
Hình 3.8. Đường đẳng nhiệt hấp phụ (a), biểu đồ Langmuir (b), Freundlich (c) và Temkin (d) của quá trình hấp phụ NOR của MOF-235.....	49
Hình 3.9. Vòng lặp hấp phụ AMX (a), CIP (b), NOR (c) của MOF-235.....	50

**DANH MỤC CÁC CHỮ VIẾT TẮT**

AC	: Activated carbon
AMX	: Amoxicillin
BET	: Brunauer–Emmett–Teller
CIP	: Ciprofloxacin
MIL	: Materials of Institute Lavoisier
MOF	: Metal-organic framework
NOR	: Norfloxacin
SEM	: Scanning Electron Microscopy
XRD	: X-ray Diffraction
ZIF	: Zeolitic imidazolate frameworks

## THÔNG TIN KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU

### 1. Thông tin chung:

- Mã số: T2024-06-08
- Tên đề tài: Nghiên cứu tổng hợp vật liệu khung cơ kim định hướng ứng dụng xử lý dư lượng dược phẩm trong nước.
- Chủ nhiệm: ThS. Nguyễn Thị Trung Chinh
- Thành viên tham gia: TS. Huỳnh Thị Diễm Uyên, TS. Phan Chi Uyên, TS. Lê Thị Diệu Hương.
- Cơ quan chủ trì: Trường Đại học Sư phạm Kỹ thuật
- Thời gian thực hiện: 12/2024 - 12/2025

### 2. Mục tiêu:

- Nghiên cứu quy trình tổng hợp vật liệu khung cơ kim MOF-235 (Fe).
- Khảo sát khả năng hấp phụ của vật liệu khung cơ kim MOF-235 (Fe) đối với một số loại kháng sinh hiện nay.
- Đóng góp vào sự phát triển của hướng nghiên cứu về hấp phụ làm sạch dư lượng kháng sinh trong nước trong cộng đồng nghiên cứu về khoa học vật liệu ở Việt Nam.

### 3. Tính mới và sáng tạo:

Đến nay, ở nước ta chưa có nghiên cứu nào về khả năng hấp phụ kháng sinh (ciprofloxacin, norfloxacin, amoxicillin) của vật liệu khung cơ kim MOF-235.

### 4. Tóm tắt kết quả nghiên cứu:

- Đã tổng hợp vật liệu MOF-235 có chất lượng cao bằng phương pháp thủy nhiệt đơn giản. Các hạt MOF có kích thước đồng đều, độ tinh thể cao, các cạnh và bề mặt sắc nét, rõ ràng.
- So sánh và đánh giá chi tiết về khả năng hấp phụ của các hạt tinh thể MOF-235 với các chất kháng sinh mục tiêu bao gồm ciprofloxacin, norfloxacin và amoxicillin.

### 5. Sản phẩm:

#### 5.1. Sản phẩm khoa học

Sản phẩm khoa học: 1 bài báo khoa học được đăng tại Hội thảo “Ứng dụng công nghệ mới trong công trình xanh” lần thứ 10 - ATiGB 2025.

Thi Trung Chinh Nguyen, Thi Dieu Hang Nguyen, Nguyen Tien Tran, “Synthesis of metal-organic Framework -235 (MOF-235) materials directed towards the application of amoxicillin residue treatment in water”, IEEE, 2025 10th International Conference on Applying New Technology in Green Buildings (ATiGB), July 2025, 83-86, doi: [10.1109/ATiGB66719.2025.11142168](https://doi.org/10.1109/ATiGB66719.2025.11142168).

Link bài báo: [10.1109/ATiGB66719.2025.11142168](https://doi.org/10.1109/ATiGB66719.2025.11142168)

#### **6. Hiệu quả, phương thức chuyển giao kết quả nghiên cứu và khả năng áp dụng:**

Các kết quả nghiên cứu: Phương pháp tổng hợp, kết quả phân tích sẽ được bàn giao trực tiếp cho Khoa Công nghệ Hóa học Môi trường, Trường Đại học Sư phạm Kỹ Thuật - Đại học Đà Nẵng nhằm định hướng và tiếp tục mở rộng các nghiên cứu liên quan đồng thời phục vụ cho việc đào tạo đại học và sau đại học.

#### **7. Hình ảnh, sơ đồ minh họa chính**

*Ngày tháng năm 2025*

**TM. Hội đồng Khoa**

**Chủ nhiệm đề tài**

**Chủ tịch**

*(ký, họ và tên)*

**ThS. Nguyễn Thị Trung Chinh**

**XÁC NHẬN CỦA TRƯỜNG ĐẠI HỌC SƯ PHẠM KỸ THUẬT**

**KT. HIỆU TRƯỞNG**

**PHÓ HIỆU TRƯỞNG**

**PGS. TS. Võ Trung Hùng**

## INFORMATION ON RESEARCH RESULTS

### 1. General information:

Project title: Study on the synthesis of Metal-organic framework-235 (MOF-235) for antibiotics removal in aqueous solutions.

Code number: T2024-06-08

Coordinator: Nguyen Thi Trung Chinh

Implementing institution: University of Technology and Education

Duration: from 12/2024 to 12/2025

### 2. Objective(s):

- Study the synthesis process of metal–organic framework material MOF-235 (Fe).
- Investigate the adsorption capacity of MOF-235 (Fe) for several commonly used antibiotics.
- Contribute to the development of research on adsorptive removal of antibiotic residues in water within the materials science research community in Vietnam.

### 3. Creativeness and innovativeness:

To the best of our knowledge, research on MOF-235 and its application for antibiotics adsorption has not yet been started in Vietnam.

### 4. Research results:

Synthesis of high quality MOF-235 materials by simple hydrothermal method. MOF particles have uniform size, high purity, good morphology with clear edges and surfaces.

Detailed comparison and evaluation of the adsorption capacity of MOF-235 crystals with target antibiotics including ciprofloxacin, norfloxacin and amoxicillin.

### 5. Products:

One scientific article published in a journal indexed in 10th International Conference on Applying New Technology in Green Buildings (ATiGB-2025).:

Thi Trung Chinh Nguyen, Thi Dieu Hang Nguyen, Nguyen Tien Tran, “Synthesis of metal-organic Framework -235 (MOF-235) materials directed towards the application of amoxicillin residue treatment in water”, IEEE, 2025 10th International Conference on

Applying New Technology in Green Buildings (ATiGB), July 2025, 83-86,  
doi: [10.1109/ATiGB66719.2025.11142168](https://doi.org/10.1109/ATiGB66719.2025.11142168).

Link: [10.1109/ATiGB66719.2025.11142168](https://doi.org/10.1109/ATiGB66719.2025.11142168)

#### **6. Effects, transfer alternatives of research results and applicability:**

The synthesis method and analytical results will be handed over directly to the Faculty of Environmental Chemical Engineering, University of Technology and Education – The University of Danang, in order to guide and further expand related research, as well as to serve undergraduate and postgraduate training.

## MỞ ĐẦU

### 1. Mở đầu

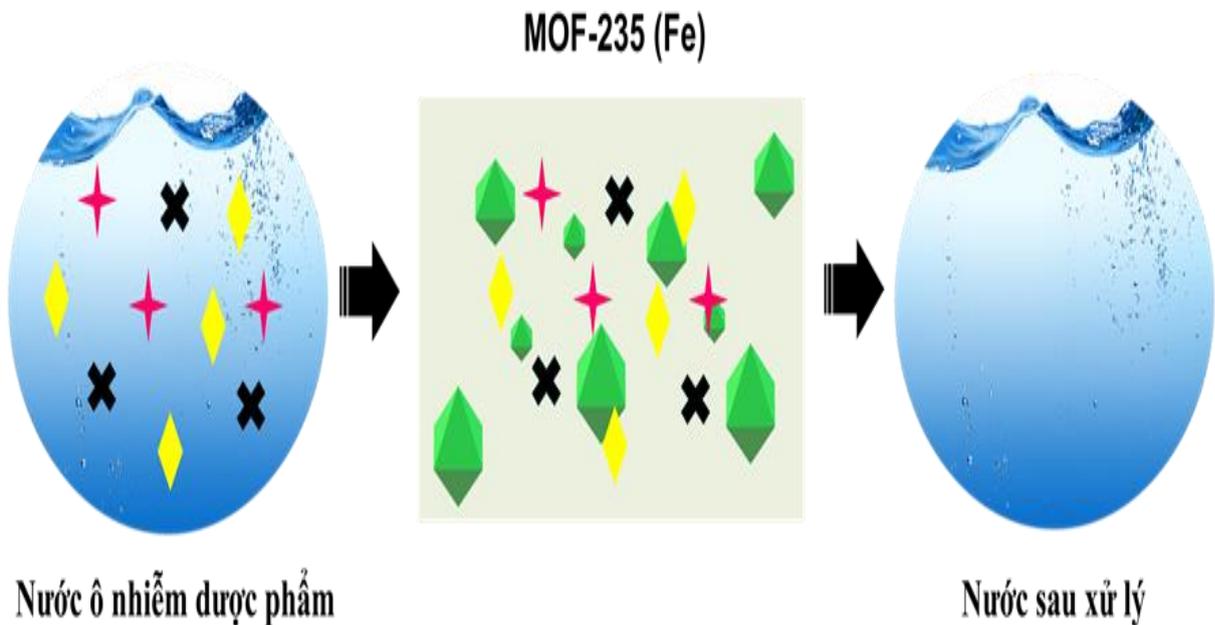
Thuốc kháng sinh và các sản phẩm dược phẩm được chiết xuất, tổng hợp để ức chế và tiêu diệt các loại vi khuẩn có hại và chăm sóc sức khỏe của con người cũng như động vật. Tuy nhiên, hiện nay một lượng dược phẩm khổng lồ được thải ra môi trường tự nhiên gây ô nhiễm nghiêm trọng, đặc biệt là nguồn nước. Dư lượng các chất kháng sinh, kháng viêm ở Việt Nam, một nước có mạng lưới sông, suối, ao hồ dày đặc và phong phú với hình thức nuôi trồng thủy sản phổ biến trong các ao hồ sông suối gây ra tương đối khó khăn trong việc loại bỏ chúng. Do con người và động vật chỉ có thể hấp thụ 30% lượng kháng sinh nên phần lớn chất kháng sinh bị đào thải ra ngoài (ví dụ, thông qua nước tiểu). Các hợp chất kháng sinh như ciprofloxacin, norfloxacin, amoxicillin là các loại kháng sinh thông dụng, được sử dụng rộng rãi nhất hiện nay và có hàm lượng lớn tồn tại trong nước thải của bệnh viện và các cơ sở chăm sóc sức khỏe của con người. Việc tìm ra một loại vật liệu có khả năng xử lý hiệu quả các loại dược phẩm này là điều cần thiết và ý nghĩa cho cả khoa học và môi trường sống của con người.

Gần đây, vật liệu khung cơ kim được biết đến là vật liệu có lỗ xốp mới với khá nhiều đặc tính tuyệt vời như bề mặt riêng lớn, hình dạng lỗ xốp đa dạng, độ bền cao. Vật liệu khung cơ – kim (Metal–Organic Frameworks, MOF) là một loại vật liệu xốp tinh thể được hình thành bởi các ion kim loại (metal nodes) liên kết với các phối tử hữu cơ (organic linkers) thông qua liên kết phối trí. Sự kết hợp này tạo nên hình dạng ba chiều có độ xốp lớn, diện tích bề mặt cao và khả năng điều chỉnh cấu trúc linh hoạt. Nhờ đó, MOF có thể xem là một loại vật liệu tiên tiến nhất trong hóa học vật liệu hiện đại. Diện tích bề mặt của MOF có thể vượt quá 6000 m<sup>2</sup>/g, cao hơn nhiều so với các vật liệu xốp truyền thống như zeolit hay than hoạt tính. Nhờ đặc tính này, MOF đã được nghiên cứu mạnh mẽ trong các ứng dụng như tách – lưu trữ khí (CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>), xúc tác dị thể, hấp phụ và giải phóng dược chất, cảm biến hóa học, năng lượng, và nhiều lĩnh vực khác.

Trong nghiên cứu này, với nỗ lực tìm kiếm một loại vật liệu hấp phụ xử lý dư lượng kháng sinh, chúng tôi dùng phương pháp thủy nhiệt đơn giản để tổng hợp MOF-235. Vật liệu sau khi tạo thành được nghiên cứu bởi các đặc trưng XRD, SEM, BET và khả năng hấp phụ các loại dược phẩm trong nước.



- Đóng góp vào sự phát triển về hướng nghiên cứu về hấp phụ làm sạch dư lượng kháng sinh trong nước trong cộng đồng nghiên cứu về khoa học vật liệu ở Việt Nam.



**Hình 2.** Mô hình xử lý nước ô nhiễm bằng MOF-235

## 2. Cách tiếp cận

Đề tài tiếp cận những vấn đề nghiên cứu từ nhiều góc độ sau:

- Tìm hiểu những tài liệu khoa học trong và ngoài nước liên quan đến vật liệu khung cơ kim: quy trình chế tạo, tính chất của vật liệu và các ứng dụng của nó cho đời sống hiện nay.
- Đưa ra các phương pháp khả thi để có thể thực hiện được trong điều kiện của phạm vi đề tài.

## 3. Đối tượng và phạm vi nghiên cứu

Đối tượng nghiên cứu của đề tài là vật liệu MOF-235 và khả năng hấp phụ của nó.

Trong phạm vi đề tài, chúng tôi tổng hợp vật liệu MOF-235 (Fe) bằng phương pháp thủy nhiệt, nghiên cứu khả năng hấp phụ một số họ kháng sinh gây ô nhiễm (ciprofloxacin, norfloxacin, amoxicillin) của vật liệu khung cơ kim MOF-235. Đề tài thực hiện trong thời gian 12 tháng tại Trường Đại học Sư phạm Kỹ thuật – Đại học Đà Nẵng.

#### **4. Phương pháp nghiên cứu**

- Phương pháp tổng hợp vật liệu: sử dụng phương pháp thủy nhiệt đơn giản và ít tốn kém để tổng hợp vật liệu
- Phương pháp Phương pháp khảo sát các đặc tính của vật liệu gồm có: SEM, XRD, BET.
- Phương pháp nghiên cứu hấp phụ.

#### **5. Nội dung nghiên cứu**

Các nội dung chính trong đề tài:

- Nội dung 1: Tổng quan tài liệu, khảo sát và tìm phương pháp phù hợp và hiệu quả để tổng hợp vật liệu MOF-235. Vật liệu sau khi tổng hợp có chất lượng cao với đầy đủ các ưu điểm của các loại vật liệu MOF.
- Nội dung 2: Xác định các đặc trưng lý hóa của vật liệu tổng hợp được.
- Nội dung 3: Đánh giá khả năng hấp phụ của vật liệu đối với các chất được phẩm mục tiêu. Tính toán xác định, thành phần, liều lượng chất hấp phụ tối ưu cho quá trình hấp phụ bằng cách thay đổi các điều kiện thí nghiệm.
- Nội dung 4: Khảo sát khả năng giải hấp, khả năng thu hồi, tái sinh và tái hấp phụ của vật liệu.

## CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN LÝ THUYẾT

### 1.1. Tổng quan lý thuyết và sự cần thiết tiến hành nghiên cứu

#### 1.1.1. Tổng quan về MOF

Vật liệu khung hữu cơ kim loại (MOF–Metal Organic Frameworks) là một loại vật liệu có cấu trúc tinh thể đặc biệt, được tạo thành từ sự kết hợp giữa các ion kim loại và các cầu nối hữu cơ.

Với cấu trúc đặc biệt, MOF có tính chất đa dạng và ứng dụng rộng trong nhiều lĩnh vực như lưu trữ và phân tách khí, xử lý nước, điện tử và năng lượng. Do đó, MOF đang nhận được sự quan tâm rất nhiều từ các nhà khoa học nghiên cứu vật liệu. Các thập kỷ gần đây đã có những bước tiến mạnh mẽ của MOF, liên quan đến quá trình tổng hợp, đặc trưng và ứng dụng.

Sự kết hợp giữa các tâm kim loại và cầu nối hữu cơ đã hình thành nhiều dạng hình học khác nhau đánh dấu một thành tựu quan trọng trong lĩnh vực hóa học và phát triển nền tảng cho việc xây dựng MOF. Nhờ vào độ xốp siêu cao và tính năng có thể điều chỉnh, MOF ứng dụng trong nhiều lĩnh vực như xúc tác cảm biến y học, lưu trữ năng lượng hấp phụ và phân tách khí.[2]

Có nhiều phương pháp để tổng hợp MOF, ví dụ phương pháp nhiệt dung môi/thủy nhiệt, điện hoá, phương pháp tổng hợp không có dung môi như nghiền cơ, phân hủy nhiệt. Phương pháp nhiệt dung môi thường được sử dụng để tổng hợp MOF.

Các hợp chất kim loại tiền thân và các phối tử có nguồn gốc hữu cơ được hoà tan trong các dung môi như DMF, DEF,  $CF_3COOH$ , ethanol và methanol, phản ứng xảy ra trong bình phản ứng autoclave ở điều kiện áp suất và nhiệt độ cao hơn điểm sôi của dung môi. Khi sử dụng nước làm dung môi, quá trình này có thể được gọi là tổng hợp thủy nhiệt. Do quá trình kết tinh chậm xảy ra trong môi trường nhiệt độ và áp suất lớn, nhiều MOF khác nhau có hình thái xác định được tạo ra bằng phương pháp này.

Tâm kim loại cần có khả năng tạo liên kết với phối tử để tạo ra cấu trúc MOF ổn định và có tính chất mong muốn. Một số kim loại phổ biến được sử dụng trong tổng hợp MOF như Zn (Zinc), Cu (copper), Fe (iron) và Co (cobalt), tạo ra các MOF cấu trúc đa dạng với các tính chất khác nhau. Kim loại chuyển tiếp như Cr (crom), Mn (mangan) và Ni (niken) có tính chất hóa học đa dạng và có thể tham gia vào các phản ứng hóa học. Các loại kim loại lanthanide như Y (Yttrium) và Lu (Lutetium) có tính chất đặc biệt, khả

năng tạo ra các MOF có tính chất quang hóa. Kim loại kiềm như Na (sodium), K (potassium) và Li (lithium) thường tạo ra các MOF có khả năng lưu trữ các phân tử khí như CO<sub>2</sub> hoặc CH<sub>4</sub>.

Các loại kim loại đất hiếm như Ce (Cerium), Pr (Praseodymium) và Nd (neodymium) cũng có tính chất đặc biệt và có thể tạo ra các MOF có tính chất hấp phụ và tái sử dụng khá tốt. Kim loại quý như Pt (Platinum), Pd (Palladium) và Rh (Rhodium) tạo ra MOF để ứng dụng quang hóa hoặc phản ứng xúc tác. Sự lựa chọn tâm kim loại phụ thuộc vào mục tiêu ứng dụng cụ thể và cấu trúc mong muốn đạt được trong MOF, tính chất ổn định và khả năng chịu nhiệt của MOF.

Cầu nối hữu cơ tạo ra các liên kết giữa những ion kim loại để hình thành mạng lưới liên kết trong khung. Các nghiên cứu đã chứng minh rằng cầu nối hữu cơ có khả năng ảnh hưởng đến hình dạng và tính chất của MOF. Cầu nối hữu cơ phải có tính tan trong dung môi tổng hợp để phản ứng với ion kim loại. Đồng thời cầu nối hữu cơ cũng phải có độ bền và ổn định cao trong điều kiện tổng hợp và sử dụng MOF. Để tạo liên kết với các tâm kim loại thì cầu nối hữu cơ phải có nhóm chức phù hợp.[3]

Các nhóm cầu nối hữu cơ acid cacboxylic như acid benzoic, acid terephthalic và acid isophthalic là những phối tử phổ biến nhất và đã được sử dụng tổng hợp trong nhiều MOF khác nhau, liên kết giữa carboxylate và ion kim loại tạo ra các MOF có cấu trúc chắc chắn và ổn định. Cầu nối hữu cơ từ acid sulfonic như acid benzenesulfonic và acid dibenzenesulfonic cũng được sử dụng cho tổng hợp khung hữu cơ kim loại, thường tạo ra các MOF có tính chất hóa học đặc biệt, có cấu trúc xếp bền vững.[4]

MOF được hình thành từ cầu nối hữu cơ nhóm amin và nhóm nitro có khả năng tạo liên kết mạnh với các ion kim loại nhờ vào cơ chế cho và nhận điện tử của các nguyên tử ở nhóm này. MOF từ cầu nối hữu cơ với cấu trúc bipyridyl (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) hoặc terpyridyl thì tâm kim loại có khả năng tạo liên kết qua các nhóm pyridyl (-N=), tạo ra các MOF có cấu trúc phức hợp và tính chất quang hóa. Đối với cầu nối hữu cơ imidazole và triazole là những chất có thể tạo liên kết qua nhiều nguyên tử cũng có thể tạo liên kết mạnh với các loại kim loại, tạo ra các MOF zeolitic imidazolate frameworks (ZIFs).[5]

Cầu nối hữu cơ ảnh hưởng khá lớn đến cấu trúc, kích thước hạt, tính chất và hiệu suất tổng hợp của MOF. Việc hiểu rõ ảnh hưởng của liên kết hữu cơ để tổng hợp ra được MOF có hiệu suất cao và tính chọn lọc tốt hơn, mở ra nhiều ứng dụng tiềm năng trong nhiều lĩnh vực khoa học.

Trong quá trình tổng hợp MOF, việc lựa chọn tiền chất và điều kiện tổng hợp rất quan trọng để đảm bảo chất lượng và hiệu suất của sản phẩm MOF. Cần xác định các thông số như nhiệt độ, áp suất, thời gian tổng hợp và tỷ lệ chất tham gia phản ứng, pH và xúc tác cho phản ứng để đạt được sản phẩm mong muốn.

Dung môi giúp hòa tan tất cả các loại muối kim loại và các phối tử hữu cơ trong quá trình tổng hợp MOF, tạo ra môi trường phản ứng cho các tác nhân tương tác với nhau. Dung môi ảnh hưởng đến tính chất của sản phẩm MOF như cấu trúc, kích thước hạt, diện tích bề mặt và tính chất hóa học. Tuy nhiên, việc sử dụng dung môi cũng có nhược điểm như chất thải nhiều, môi trường và sức khỏe con người bị ảnh hưởng. Dung môi thường phải được loại bỏ hoặc tái sử dụng sau quá trình tổng hợp MOF điều này có thể tăng chi phí và tạo ra quy trình sản xuất phức tạp.[3]

Nhiều nỗ lực nghiên cứu đang ngày càng được khám phá, tìm tòi để tìm ra các phương pháp tổng hợp MOF không sử dụng hoặc giảm thiểu sử dụng dung môi nhằm giảm tác động xấu đến môi trường và tối ưu hóa tổng hợp, tạo MOF. Trong quá trình tổng hợp MOF, nhiệt độ tác động khá lớn đến tốc độ phản ứng giữa phối tử hữu cơ và tâm kim loại, MOF có thể bị sụp cấu trúc hoặc thay đổi cấu trúc ở nhiệt độ cao. Ngoài ra, cần chú ý thêm nhiệt độ thường đi kèm với áp suất và cả hai yếu tố này thường được cân nhắc cùng nhau trong quá trình tổng hợp MOF để thu được sản phẩm chất lượng cao.[6]

Đồng thời, thời gian phản ứng ảnh hưởng đến mức độ hoàn thiện của quá trình tổng hợp, định hướng cấu trúc, ảnh hưởng đến kiểu liên kết của phối tử hữu cơ, số phối trí của ion kim loại trung tâm và tính chất của MOF.

Ngoài ra, quá trình tổng hợp MOF còn ảnh hưởng của pH đến sự hình thành liên kết giữa phối tử và trung tâm kim loại. Nếu pH không được kiểm soát kỹ lưỡng có thể dẫn đến phân hủy hoặc thay đổi cấu trúc của MOF sau một thời gian. Do đó, kiểm soát pH = 7 trong quá trình tổng hợp MOF là rất quan trọng để đảm bảo rằng MOF được tạo ra có cấu trúc và tính chất để có những ứng dụng cụ thể.

Qua những phân tích sự khác biệt về cấu trúc khi thay đổi thông số phản ứng như nhiệt độ, áp suất, thời gian tổng hợp và tỷ lệ chất tham gia phản ứng cho thấy mỗi điều kiện phản ứng có ảnh hưởng lớn đến cấu trúc hoặc kích thước của khung hữu cơ kim loại, không có quy luật tổng quát nào cho việc lựa chọn các tham số bất kỳ cho quá trình tổng hợp MOF. Ảnh hưởng của các tham số sẽ khác nhau tùy thuộc vào bản chất của kim loại và cầu nối hữu cơ tham gia vào quá trình hình thành tinh thể. [7]

Mặc dù các thông số quá trình và thành phần có những ảnh hưởng đến sản phẩm MOF, nhưng thường rất khó để xác định vai trò thích hợp của dung môi, nhiệt độ và pH cùng nhau trong quá trình tổng hợp. Đây vẫn là một thách thức lớn đối với việc xây dựng các cấu trúc theo định hướng mong muốn vì mỗi yếu tố có vai trò riêng trong việc tổng hợp các cấu trúc MOF.[3]

### 1.1.2. Tổng quan về phương pháp thủy nhiệt[8-10]

Phương pháp thủy nhiệt (Hydrothermal method) là một kỹ thuật tổng hợp vật liệu trong môi trường dung môi ở nhiệt độ và áp suất cao, thường được tiến hành trong các bình phản ứng kín như autoclave có lót teflon. Đây là phương pháp được sử dụng phổ biến trong tổng hợp vật liệu vô cơ, nano oxit kim loại, zeolit, và đặc biệt là vật liệu khung cơ kim.

Trong tổng hợp vật liệu MOF, phương pháp thủy nhiệt hoặc dung môi hóa nhiệt (solvothermal) sử dụng các dung môi hữu cơ (DMF, ethanol, methanol...) cũng được xếp cùng nhóm vì nguyên tắc hoạt động tương tự.

\* Nguyên lý của phương pháp thủy nhiệt dựa trên các yếu tố:

- Dung môi (thường là nước hoặc dung môi phân cực) khi được gia nhiệt trong môi trường kín sẽ tạo áp suất tự sinh (autogenous pressure), tăng hệ số hòa tan của nhiều chất rắn, làm thúc đẩy quá trình tinh thể hóa.

- Quá trình nucleation và phát triển tinh thể: Ở nhiệt độ cao, các ion hoặc phối tử hòa tan mạnh hơn, dẫn đến sự hình thành mầm tinh thể (nucleation) và sự phát triển cấu trúc tinh thể theo các hướng đặc trưng. Nhờ vậy, phương pháp này thường tạo ra tinh thể có độ kết tinh cao và hình thái đồng đều.

- Môi trường kín hạn chế tạp nhiễm: thiết bị autoclave đảm bảo phản ứng diễn ra trong điều kiện: không trao đổi khí, tránh oxy hóa-khử ngoài ý muốn, ổn định pH và nồng độ ion.

\*Ưu điểm của phương pháp thủy nhiệt

Phương pháp thủy nhiệt có nhiều tính năng nổi bật trong tổng hợp vật liệu tiên tiến:

- Tạo tinh thể chất lượng cao, độ kết tinh tốt.
- Điều khiển tốt kích thước và hình thái hạt (nano, micro) thông qua nhiệt độ, dung môi, thời gian phản ứng.
- Tương thích với nhiều loại vật liệu khó tổng hợp bằng phương pháp khác, như oxit kim loại, MOF, vật liệu lai hữu cơ – vô cơ.

- Nhiệt độ phản ứng thấp hơn so với phương pháp rắn nên sẽ tiết kiệm năng lượng.
- Quy trình đơn giản, dễ mở rộng quy mô.

Tuy vậy, phương pháp này vẫn có khuyết điểm nhỏ:

- Thời gian phản ứng kéo dài (từ vài giờ đến vài ngày).
- Cần thiết bị chịu được áp suất cao.
- Khó quan sát quá trình kết tinh đang diễn ra.
- Một số dung môi hữu cơ (DMF, DEF) có thể độc hại nên yêu cầu xử lý chất thải khó khăn.

\* Ứng dụng của phương pháp thủy nhiệt

- Tạo vật liệu nano
  - Hạt nano oxit kim loại:  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{CeO}_2$ ...
  - Vật liệu perovskite, spinel, ferrite...
  - Tinh thể nano có hình dạng kiểm soát: nanorod, nanowire, nanosheet.
- Ứng dụng trong sản xuất năng lượng
  - Điện cực cho pin lithium-ion và pin natri-ion: Tổng hợp  $\text{LiFePO}_4$ ,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  bằng thủy nhiệt tạo hạt tinh thể nhỏ, phân bố tốt, giúp tăng tốc độ sạc/xả.
  - Vật liệu quang xúc tác: chế tạo  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ , g- $\text{C}_3\text{N}_4$  dạng 3D dùng trong phân hủy chất hữu cơ hay tách nước tạo  $\text{H}_2$ .
  - Vật liệu siêu tụ điện: Tạo  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  dạng cấu trúc nano xốp giúp tăng diện tích bề mặt.
- Ứng dụng cho môi trường
  - Tạo vật liệu hấp phụ: zeolite, molecular sieve, biochar biến tính.
  - Chế tạo vật liệu xúc tác cho xử lý nước và khí, ví dụ:  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{TiO}_2$ /graphene.
- Ứng dụng trong hoá học – xúc tác
  - Tạo xúc tác oxit kim loại, xúc tác hỗ trợ kim loại quý (Pt, Pd).
  - Tổng hợp cấu trúc hollow, core-shell, hierarchical rất khó tạo bằng phương pháp truyền thống.
- Ứng dụng trong điện tử – quang học
  - Tổng hợp nano tinh thể bán dẫn ( $\text{CdS}$ ,  $\text{PbS}$ ,  $\text{ZnO}$ ) dùng cho cảm biến, photodetector.

- Tạo các cấu trúc perovskite oxide cho cảm biến khí độ nhạy cao.
- Ứng dụng trong y sinh
- Tổng hợp hạt nano sinh học: hydroxyapatite (HAp), ZnO, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> dùng trong dẫn thuốc, tạo xương hoặc MRI.
- Tạo vật liệu có độ tinh khiết cao và hình dạng kiểm soát cho ứng dụng mô phỏng xương – răng.
- Ứng dụng trong địa chất và mô phỏng khoáng vật
- Tái tạo điều kiện hình thành khoáng vật tự nhiên.
- Tổng hợp zeolit và khoáng silicat phục vụ nghiên cứu địa hoá.
- Ứng dụng đặc biệt trong tổng hợp vật liệu MOF

Phương pháp thủy nhiệt là kỹ thuật phổ biến nhất để tổng hợp MOF nhờ các ưu điểm:

- Kiểm soát điều kiện tạo mầm – phát triển tinh thể: tạo MOF có độ kết tinh cao
- Hòa tan tốt các phối tử hữu cơ (như H<sub>2</sub>BDC, H<sub>3</sub>BTC),
- Tạo điều kiện thuận lợi để hình thành liên kết phối trí giữa ion kim loại và ligand.

Nhiều MOF nổi tiếng như MOF-5, MIL-53, MIL-101, ZIF-8, UiO-66, MOF-235 đều từng được tổng hợp thành công bằng phương pháp này.

### 1.1.3. Tổng quan về hoá chất trong nghiên cứu

\* FeCl<sub>3</sub>: [11, 12]

- Tên hóa học: Sắt(III) clorua, Ferric chloride
- Công thức hóa học: FeCl<sub>3</sub>
- Là hợp chất vô cơ của sắt ở trạng thái oxy hóa +3
- Tính chất vật lý:

Dạng rắn tinh thể: màu nâu đen, nâu vàng hoặc tím tùy dạng hydrat.

Điểm nóng chảy: 306 °C

Điểm sôi: 315 °C (phân hủy một phần tạo FeOCl).

Tính hút ẩm mạnh: dễ hấp thụ hơi nước từ không khí và chuyển thành FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O (màu vàng).

Tan tốt trong nước, ethanol, methanol.

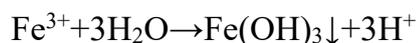
Dung dịch có tính axit (do thủy phân tạo HCl và Fe(OH)<sup>3+</sup>).

Dung dịch FeCl<sub>3</sub> đậm đặc có tính ăn mòn mạnh.

- Tính chất hoá học:

## Thủy phân

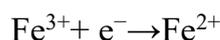
$\text{FeCl}_3$  thủy phân rất mạnh trong nước:



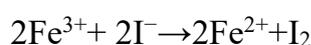
→ dung dịch có tính axit rõ rệt.

## Phản ứng oxi hóa – khử

Là chất oxy hóa trung bình:



Có thể oxi hóa iodide thành iod:



## Tạo phức

$\text{Fe}^{3+}$  tạo nhiều phức bền:

Với  $\text{Cl}^-$  tạo thành  $[\text{FeCl}_4]^-$

Với thiocyanate ( $\text{SCN}^-$ ) tạo thành phức đỏ máu  $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$  (định tính  $\text{Fe}^{3+}$ )

## Phản ứng với kim loại



- Điều chế

*Oxi hoá sắt(II) clorua ( $\text{FeCl}_2$ ) thành  $\text{FeCl}_3$*

Nguyên tắc:

$\text{Fe}^{2+}$  bị oxi hoá thành  $\text{Fe}^{3+}$  bằng chất oxi hóa thích hợp.

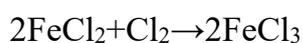
Môi trường có mặt ion  $\text{Cl}^-$  để tạo muối  $\text{FeCl}_3$ .

Chất oxi hoá thường được sử dụng:

$\text{Cl}_2$  (khí clo)

$\text{HClO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$  hoặc một số chất oxi hóa khác:

Phương trình tổng quát:

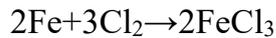


*Oxi hoá trực tiếp sắt kim loại bằng clo*

Nguyên tắc:

- Sắt kim loại phản ứng với khí clo trong điều kiện thích hợp tạo ra sắt(III) clorua.

Phản ứng:

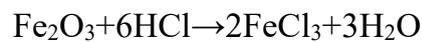


*Hòa tan Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> trong dung dịch axit mạnh có tính oxi hoá*

Nguyên tắc:

- Fe<sup>3+</sup> trong oxit sắt(III) được chuyển vào dung dịch dưới dạng ion Fe<sup>3+</sup>.
- Ion Cl<sup>-</sup> từ HCl tạo muối FeCl<sub>3</sub>.

Phương trình minh họa:



Trong công nghiệp

Oxi hóa FeCl<sub>2</sub> bằng Cl<sub>2</sub>:



Trong phòng thí nghiệm

Hòa tan Fe hoặc oxit sắt trong HCl với sự có mặt chất oxi hóa.

- Ứng dụng:

Làm hoá chất trong nghiên cứu, trong công nghiệp.

Là chất xúc tác Lewis trong các phản ứng hữu cơ: Friedel-Crafts alkylation/acylation, halogen hóa, polymerization.

Ứng dụng trong tổng hợp vật liệu nano và MOF: FeCl<sub>3</sub> thường dùng làm nguồn Fe<sup>3+</sup> trong tổng hợp MIL-53(Fe), MIL-101(Fe), MOF-235... với vai trò: cung cấp ion sắt, tạo liên kết với ligand hữu cơ (như terephthalic acid) để hình thành khung kim loại-hữu cơ, tạo hạt oxit sắt: FeCl<sub>3</sub> hydrolyze trong dung dịch kiềm tạo Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> dùng trong quang xúc tác, vật liệu từ, pin và cảm biến.

Trong xử lý nước: loại bỏ tạp chất, phosphate, .... Tạo Fe(OH)<sub>3</sub> keo tụ, giúp loại các hạt lơ lửng.

Ứng dụng trong điện tử: ăn mòn bảng mạch in (PCB): dung dịch FeCl<sub>3</sub> hòa tan đồng.

Ứng dụng chế tạo mực, nhuộm và xử lý bề mặt kim loại.

- Tác hại và an toàn: tính ăn mòn: ăn mòn da, mắt, hô hấp, tiếp xúc lâu dài có thể gây kích ứng, nhiễm độc nếu nuốt hoặc hít phải lâu.

*\*Terephthalic (PTA):[13-15]*

- Tên hóa học: Axit terephthalic
- Tên quốc tế (IUPAC): Benzene-1,4-dicarboxylic acid
- Công thức hóa học:  $C_6H_4(CO_2H)_2$
- Công thức phân tử:  $C_8H_6O_4$
- Là tinh thể trắng, không mùi, tan kém trong  $H_2O$ , tan gần như hoàn toàn trong dung môi phân cực: dimethyl sulfoxide (DMSO) hoặc N,N-dimethylformamide (DMF).
- Tính chất vật lý và hóa học: có dạng tinh thể màu trắng, khối lượng phân tử là 166,13g/mol, ít tan trong nước (0.001 g/100 mL ở 25°C), chịu nhiệt tốt. Nó có hai nhóm carboxyl, có thể tham gia phản ứng este hóa hoặc amid hóa.
- Điều chế:

*Oxy hoá p-xylene bằng oxy/không khí (quy mô công nghiệp – quy trình Amoco)*

- Nguyên liệu: *p-Xylene*
- Chất xúc tác: Hệ cobalt–mangan–brom (Co–Mn–Br) hòa tan
- Dung môi: Axit acetic
- Điều kiện: Nhiệt độ & áp suất cao (100–200 °C , vài chục bar)
- Cơ chế: Oxy hoá tuần tự *p-xylene* → *p-tolualdehyde* → *p-toluic acid* → 4-carboxy benzaldehyde → axit terephthalic.
- Sản phẩm: PTA thô, sau đó được hydro hoá tinh chế để loại tạp chất và tạo thành 4-carboxy benzaldehyde.

Đặc điểm:

- Hiệu suất cao, chi phí thấp: chuẩn công nghiệp để sản xuất PET.
- Phản ứng yêu cầu kiểm soát nhiệt rất nghiêm ngặt.

*Oxy hoá p-toluic acid hoặc 4-carboxybenzaldehyde (4-CBA)*

Phương pháp này là một phần của quá trình tinh chế trong sản xuất PTA.

Các tiền chất oxy hóa trung gian được chuyển hoàn toàn thành PTA bằng:

- Oxy không khí,
- Xúc tác kim loại chuyển tiếp (Co, Mn),
- Môi trường axit acetic.

Ứng dụng: dùng để nâng độ tinh khiết PTA trong các công đoạn cuối.

*Oxy hoá các hợp chất para-alkylbenzen khác*

- Hydrogen hóa p-xylene → para-cyclohexane
- Sau đó oxy hóa vòng cyclohexane để tạo thành PTA.

Tuy nhiên chi phí và hiệu suất thấp, không được dùng thương mại.

*Oxy hoá bằng xúc tác dị thể (heterogeneous catalysis)*

- Xúc tác nano Co-Mn-O, Pt/C, Ru/C, Au-Pd,
- Hệ dung môi xanh hơn thay thế acetic acid,
- Oxy hóa trong điều kiện nhẹ hơn.

Mục tiêu: cải thiện hiệu suất/độ chọn lọc, giảm ăn mòn và chất thải so với hệ Co-Mn-Br.

*Phương pháp sinh học (bio-oxidation)*

Một số công trình khảo sát khả năng oxy hóa p-xylene bằng enzyme oxygenase từ vi sinh vật.

- Hiệu suất còn thấp và chưa thể cạnh tranh công nghiệp.
- Hướng đi trong “green chemistry”.

*Tổng hợp từ CO<sub>2</sub>: Quá trình carboxyl hóa xúc tác kim loại quý*

- Ứng dụng:

- Trong sản xuất polymer: Polyester PET: Axit terephthalic phản ứng với ethylene glycol tạo polyethylene terephthalate (PET), dùng làm chai nhựa, sợi polyester, phim nhựa.

- Ứng dụng trong sản xuất Polybutylene terephthalate (PBT): polymer kỹ thuật nhiệt dẻo chịu nhiệt, cách điện.

- Ứng dụng trong tổng hợp vật liệu khung cơ-kim (MOF) tạo cấu trúc 3D ổn

định, chịu nhiệt và hóa chất tốt. Tổng hợp TPA là ligand phổ biến nhất trong MOF: gắn với ion kim loại ( $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ...) để tạo các MOF như MIL-53(Fe), MOF-5, UiO-66.

- Ứng dụng trong hóa hữu cơ: tạo dẫn xuất este, amide và các hợp chất thơm khác. Nó còn là nguyên liệu trong tổng hợp thuốc, hóa chất trung gian và nhựa kỹ thuật.

- Ứng dụng trong y khoa: MOF tổng hợp từ terephthalic có thể dùng lưu trữ thuốc, hấp phụ khí  $\text{CO}_2$ , xúc tác.

- Tác hại và an toàn:

Terephthalic ít độc, nhưng tiếp xúc lâu với bụi của nó có thể gây kích ứng mắt, da, đường hô hấp. Khi bảo quản phải khô ráo, tránh ẩm vì dễ kết tủa và giảm độ tinh khiết.

\*DMF:[13, 16]

- Tên hóa học: N,N-Dimethylformamide (DMF)
- Công thức hóa học:  $\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$
- Công thức phân tử:  $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$
- Tính chất vật lý và hóa học:

Là chất lỏng không màu, khối lượng phân tử là 73,09g/mol, điểm sôi là  $153^\circ\text{C}$ , điểm nóng chảy là  $-61^\circ\text{C}$ .

Nó tan tốt trong  $\text{H}_2\text{O}$  và đa số các dung môi phân cực. Nó có khả năng phân cực mạnh, ổn định ở nhiệt độ phòng và phân hủy ở  $150^\circ\text{C}$  trong điều kiện axit hoặc bazơ mạnh.

- Ứng dụng chủ yếu trong tổng hợp vật liệu:

- Vật liệu khung cơ-kim (MOF):

DMF là dung môi phổ biến nhất trong phương pháp solvothermal/hydrothermal để tổng hợp MOF, nó hòa tan ion kim loại ( $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ...) và ligand hữu cơ (như axit terephthalic, fumaric, isophthalic), tạo môi trường phản ứng ổn định, giúp tinh thể hóa chậm, hình thành MOF tinh thể chất lượng cao. DMF còn có thể trở thành đồng dung môi, tham gia điều chỉnh kích thước lỗ, hình dạng tinh thể MOF.

- Tổng hợp nanomaterial:

Hòa tan kim loại hoặc hợp chất hữu cơ để tạo oxide nanoparticles, quantum dots,

carbon-based materials, ổn định hạt nano, kiểm soát kích thước nhờ khả năng phân cực mạnh.

- Trong điện tử và polymer:

Là dung môi tốt cho polymer hòa tan, như polyimide, PVP, PMMA. Ứng dụng trong chế tạo màng mỏng MOF/polymer hoặc composite nanomaterial. Nó có thể hòa tan cao cả hợp chất hữu cơ và muối vô cơ.

- Tác hại và an toàn

- DMF độc hại khi tiếp xúc lâu dài.

- Nó có thể hấp thụ qua da, có thể gây kích ứng.

- Khi làm việc với nó phải thực hiện trong tủ hút và có trang bị bảo hộ thích hợp.

\* *Ethanol*: [17-19]

- Tên gọi: Ethanol, rượu etylic

- Công thức:  $C_2H_5OH$  hoặc  $CH_3-CH_2-OH$

- Nhóm chức: Alcohol (ancol bậc một)

- Tính chất vật lý:

Ethanol là chất lỏng trong suốt, thơm nhẹ, có vị cay. Ethanol có khối lượng phân tử là 46,07g/mol, có khối lượng riêng 0,789g/ml ở 15°C.

Nó dễ bay hơi và sôi ở 78,3 °C, hoá rắn ở -114°C. Nó có khả năng tan vô hạn trong nước nhờ liên kết hydro và cực kỳ dễ cháy cho ngọn lửa màu xanh.

- Tính chất hóa học

- Phản ứng với kim loại kiềm R: tạo muối và giải phóng  $H_2$

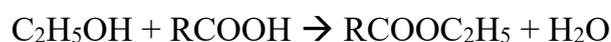


- Phản ứng oxi hóa:

Oxi hóa nhẹ tạo acetaldehyde ( $CH_3CHO$ )

Oxi hóa mạnh tạo thành axit axetic ( $CH_3COOH$ )

- Phản ứng este hóa với axit cacboxylic



- Phản ứng cháy

Ethanol cháy hoàn toàn:  $C_2H_5OH + 3O_2 \rightarrow 2CO_2 + 3H_2O$

- Điều chế ethanol

*Lên men sinh học*

Nguyên tắc:

Chuyển hóa đường thành ethanol nhờ enzyme *zymase* của nấm men.

Nguồn nguyên liệu:

- Đường đơn (glucose, fructose)
- Tinh bột (ngô, sắn, lúa mì...) sau thủy phân enzyme
- Xenluloza sau xử lý tiền xử lý – *bioethanol*

Đặc điểm:

- Hiệu suất phụ thuộc vào nguồn đường và chủng nấm men
- Sản phẩm thường chứa nước nên cần chưng cất và tách azeotrope.

Ưu điểm: tái tạo, chi phí thấp.

Nhược: tốc độ chậm, khó đạt độ tinh khiết cao mà không qua tách nước.

*Hydrat hóa ethylene (phương pháp công nghiệp lớn nhất hiện nay)*

Nguyên tắc:

Ethylene ( $C_2H_4$ ) cộng nước tạo thành ethanol.

Hai dạng:

Hydrat hóa trực tiếp:

- Xúc tác acid rắn (phosphoric trên chất mang)
- Áp suất & nhiệt độ cao

Hydrat hóa gián tiếp (lịch sử):

- Ethylene +  $H_2SO_4 \rightarrow$  ethyl hydrogen sulfate
- Thủy phân  $\rightarrow$  ethanol
- Ít dùng vì ăn mòn và ô nhiễm.

Đặc điểm: Hiệu suất cao, phù hợp nơi nguồn ethylene từ cracking dầu mỏ dồi dào.

*Giảm nhóm carbonyl*

Một số hợp chất có nhóm  $-C=O$  có thể bị *khử* thành ethanol, ví dụ:

- Acetaldehyde  $\rightarrow$  ethanol (bằng các chất khử trong công nghiệp hoặc xúc tác kim loại).
- Phản ứng hydrogen hóa aldehyde trên Ni, Cu, Pt... (trong nghiên cứu và sản xuất hoá chất trung gian).

Đây là cơ sở hoá hữu cơ nhưng không dùng để sản xuất ethanol số lượng lớn vì chi phí cao.

#### *Chuyển hóa sinh học tiên tiến*

Nguồn: rơm rạ, bã mía, lignocellulose, tảo.

Quy trình khoa học:

- Tiền xử lý vật liệu sợi  $\rightarrow$  thủy phân enzyme  $\rightarrow$  đường đơn  $\rightarrow$  lên men  $\rightarrow$  ethanol.
- Dùng enzyme cellulase, hemicellulase, hoặc nấm men.

#### *Xúc tác từ $CO_2$ và $H_2$*

- $CO_2 + H_2 \rightarrow$  ethanol bằng xúc tác kim loại (Cu–Zn–Zr, Rh–Co, Pd–Ag...)
  - Phản ứng gồm các bước trung gian:  $CO_2 \rightarrow CO \rightarrow C_2$  sản phẩm  $\rightarrow$  ethanol
- Tổng hợp từ syngas ( $CO + H_2$ ) – phương pháp Fischer–Tropsch chọn lọc*

Có thể tổng hợp hỗn hợp rượu bậc thấp, trong đó có ethanol, bằng xúc tác:

- $MoS_2$  biến tính,
- Xúc tác kim loại chuyển tiếp.

Không tạo ethanol tinh khiết, chủ yếu dùng cho hỗn hợp *higher alcohols*.

#### *Phương pháp hoá sinh điện hoá (electrobiocatalysis)*

Kết hợp enzyme khử  $CO_2$  và điện hoá để tạo ethanol.

- Hiệu suất còn thấp
- Hướng đến sản xuất “e-fuel”.
- Ứng dụng của ethanol

Làm dung môi: dùng trong tổng hợp hữu cơ và dung môi cho dược phẩm, tinh dầu, sắc ký, chất màu.

Trong y tế: làm thuốc sát trùng 70% (phổ biến nhất) và chất bảo quản sinh học.

Ứng dụng trong nhiên liệu – năng lượng: ethanol nhiên liệu (bioethanol) trộn với xăng (E5, E10...): nhiên liệu cháy sạch, giảm khí thải CO và hydrocacbon chưa cháy.

Công nghiệp hóa chất: làm nguyên liệu sản xuất ethyl acetate, etyl clorua, etylamin, axit axetic, dùng trong công nghiệp sơn, mực in, mỹ phẩm.

Ứng dụng trong thực phẩm: thành phần của đồ uống có cồn (bia, rượu vang, rượu mạnh), sử dụng trong chế biến thức ăn,....

- Tác hại và an toàn:

Ethanol dễ cháy, phải bảo quản nơi thoáng, tránh nguồn nhiệt.

Hít hơi nhiều gây choáng, đau đầu.

Uống với lượng lớn gây độc cho gan, thần kinh.

Ở nồng độ cao có thể gây bỏng da.

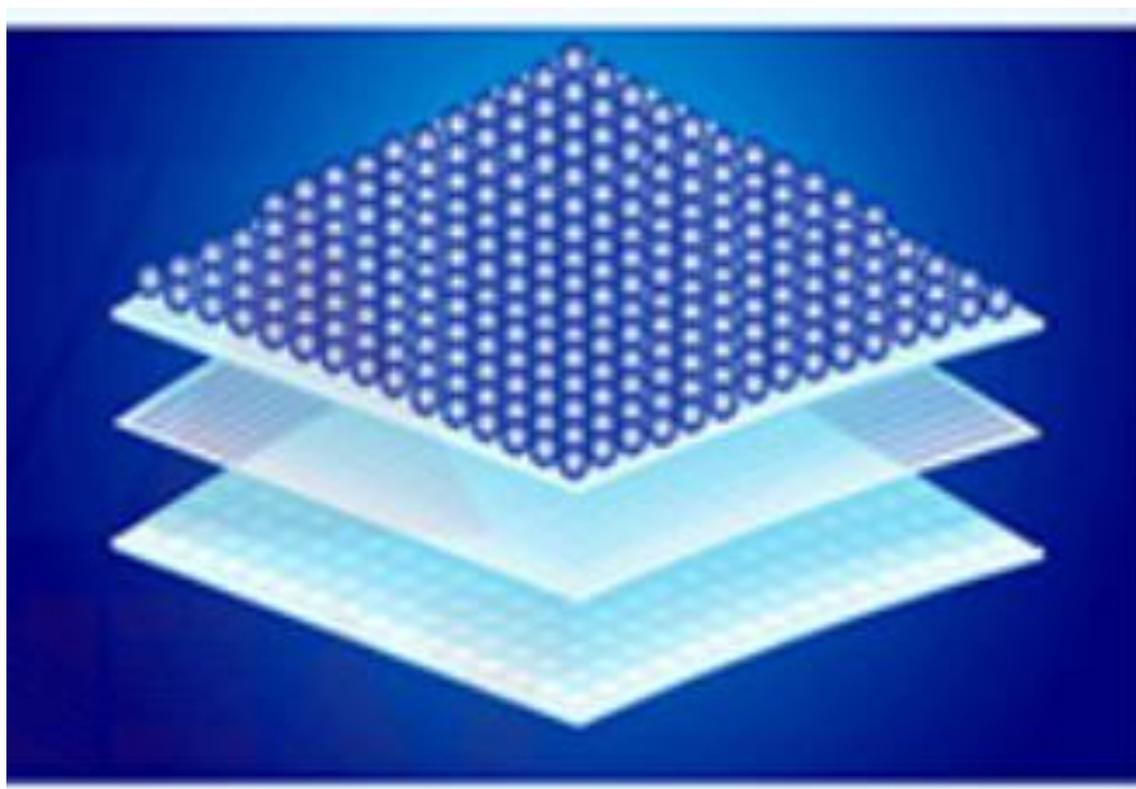
#### **1.1.4. Tổng quan về phương pháp hấp phụ[20-22]**

Hấp phụ là quá trình lưu trữ các chất trên bề mặt phân cách giữa các pha (khí-rắn, rắn – lỏng, lỏng – khí và lỏng - lỏng). Các chất có bề mặt mà tại đó có xảy ra quá trình hấp phụ, đó gọi là chất hấp phụ; còn chất được tích lũy trên bề mặt gọi là chất bị hấp phụ. Ngược lại, quá trình chất bị hấp phụ rời khỏi bề mặt được gọi là sự giải hấp phụ.

Quá trình hấp phụ phụ thuộc vào: tính chất bề mặt, tính chọn lọc, phụ thuộc vào nồng độ và áp suất, phụ thuộc vào nhiệt độ.

Hấp phụ xảy ra trên bề mặt phân cách pha nên diện tích bề mặt càng lớn thì khả năng hấp phụ sẽ càng cao.

Tính chất chọn lọc của quá trình hấp phụ không diễn ra đồng đều, nó phụ thuộc vào bản chất hoá học của chất bị hấp phụ, cấu trúc và tính chất bề mặt của chất hấp phụ, kích thước phân tử, lực tương tác.



**Hình 1.1.** Hình minh họa quá trình hấp phụ

Tuỳ theo hệ: với hệ rắn – khí thì lượng khí bị hấp phụ phụ thuộc vào áp suất; với hệ rắn – lỏng thì lượng chất bị hấp phụ sẽ phụ thuộc vào nồng độ của dung dịch.

\*Phụ thuộc vào lực tương tác giữa chất hấp phụ với chất bị hấp phụ sẽ phân biệt hai loại: hấp phụ vật lí và hấp phụ hóa học.

**Bảng 1.1.** So sánh hấp phụ vật lí và hoá học

STT	Hấp phụ Vật lí	Hấp phụ hoá học
Bản chất tương tác	Lực Van der Waals, lực tĩnh điện, tương tác yếu	Tạo liên kết hóa học
Độ bền liên kết	Yếu, dễ tách ra	Mạnh, bền vững
Tính chọn lọc	Thấp, ít chọn lọc	Cao, phụ thuộc cấu trúc và bản chất hóa học
Nhiệt hấp phụ	Thấp (20–40 kJ/mol)	Cao (80–400 kJ/mol)
Số lớp	Nhiều lớp (đa lớp)	Thường chỉ một lớp (đơn lớp)
Tính thuận nghịch	Cao, dễ giải hấp	Thấp, khó giải hấp hoặc cần nhiệt độ cao
Nhiệt độ thích hợp	Thấp, xảy ra mạnh ở nhiệt độ thấp	Cao, cần năng lượng để hình thành liên kết

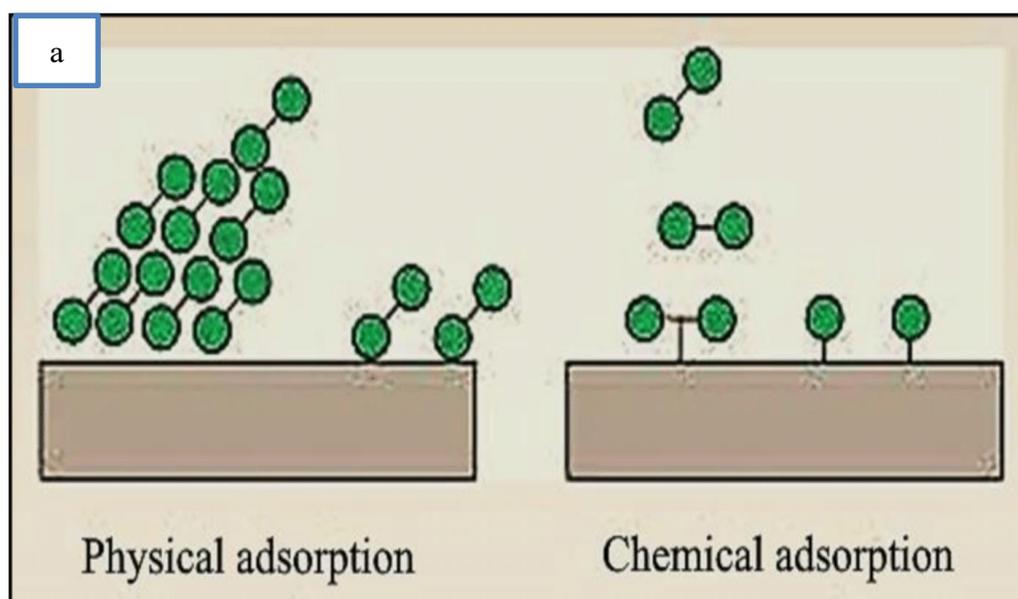
Tốc độ quá trình	Nhanh	Chậm hơn, do cần năng lượng hoạt hoá
Sự thay đổi bề mặt hấp phụ	Không làm thay đổi tính chất bề mặt	Có thể làm thay đổi cấu trúc bề mặt do tạo liên kết

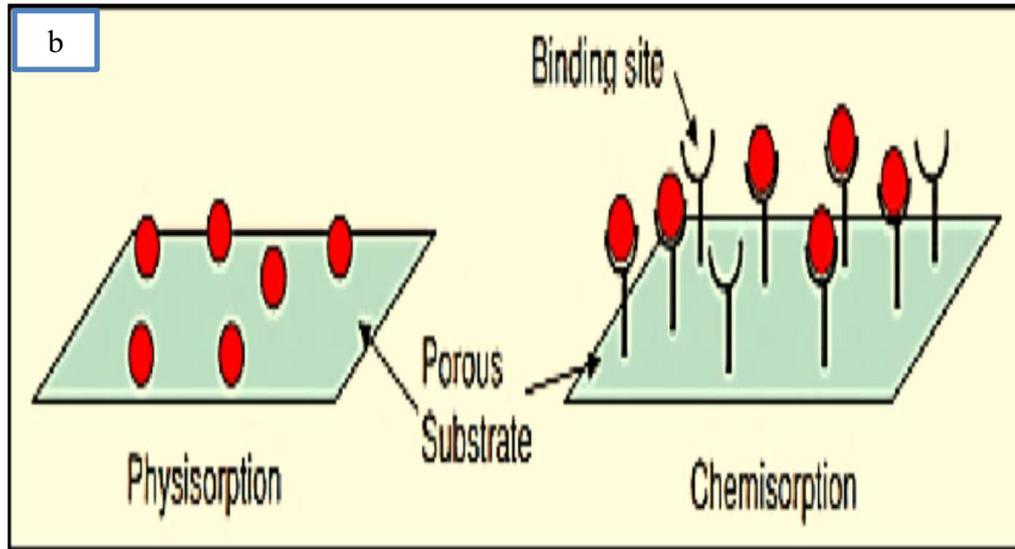
Quá trình hấp phụ vật lí được tạo ra bởi lực van der Waals (Lực Van der Waals là tổng hợp của các loại lực tĩnh điện yếu giữa các phân tử hoặc nguyên tử không liên kết) nhưng quá trình hấp phụ hóa học thì được tạo ra nhờ lực liên kết hóa học.

Hấp phụ vật lí là phương pháp phổ biến trong xử lý chất thải, đặc biệt với nước thải và khí thải có chứa các chất ô nhiễm ở nồng độ thấp. Quá trình này dựa trên việc các chất ô nhiễm bị giữ lại trên bề mặt của vật liệu hấp phụ (như than hoạt tính, zeolit, silica gel, polymer hấp phụ...).

Vai trò hấp phụ trong xử lý từng loại chất thải được dùng để loại bỏ: thuốc nhuộm, kim loại nặng, chất hữu cơ khó phân hủy, phenol, thuốc trừ sâu, amoni, phosphate (bằng vật liệu chuyên dụng) và than hoạt tính là được dùng rộng rãi nhất.

Hấp phụ hoá học là quá trình trong đó chất bị hấp phụ tạo liên kết hoá học (liên kết cộng hoá trị hoặc ion) với bề mặt của chất hấp phụ. Đây là dạng hấp phụ có tính chọn lọc cao và chỉ xảy ra khi có sự tương tác hoá học đặc biệt giữa hai pha.





**Hình 1.2 a,b.** Hình minh họa hấp phụ vật lí và hấp phụ hoá học

Đặc điểm của quá trình hấp phụ hóa học:

- Tạo liên kết hoá học bền vững. Quá trình hấp phụ xảy ra nếu có các liên kết hóa học giữa chất hấp phụ và chất bị hấp phụ.
- Có tính chọn lọc cao: chỉ xảy ra nếu bề mặt và phân tử phù hợp về cấu trúc và năng lượng.
- Thường là đơn lớp: mỗi vị trí bề mặt chỉ liên kết với một phân tử.
- Tốc độ chậm hơn vì cần năng lượng hoạt hoá để hình thành liên kết.
- Khó đảo ngược vì giải hấp phụ khó hoặc cần nhiệt độ cao.
- Nhiệt toả lớn (do tạo liên kết hoá học). Hấp phụ hóa học là quá trình tỏa nhiệt nhưng quá trình xảy ra chậm ở nhiệt độ rất thấp.

Áp suất cao thúc đẩy quá trình hấp phụ hóa học.

- Sự hấp phụ hóa học tăng lên khi diện tích bề mặt càng tăng.
- Sự hình thành liên kết hóa học nên entanpi của quá trình hấp phụ hóa học cao.

\* Động học quá trình hấp phụ

Động học của quá trình xảy ra theo các giai đoạn liên tiếp nhau:

- Các chất bị hấp phụ di chuyển đến bề mặt: quá trình khuếch tán trong dung dịch.
- Phân tử chất bị hấp phụ chuyển động đến bề mặt ngoài của chất hấp phụ chứa

các hệ mao quản: giai đoạn khuếch tán màng.

- Chất bị hấp phụ di chuyển vào trong hệ mao quản: quá trình khuếch tán.
- Các phân tử được gắn vào bề mặt chất hấp phụ: quá trình hấp phụ.

Một số ví dụ của quá trình hấp phụ:

- Sự hấp phụ O<sub>2</sub> hoặc CO lên bề mặt kim loại xúc tác (Ni, Pt).
- Hấp phụ H<sub>2</sub> lên bề mặt kim loại và phân ly thành H•.
- Hấp phụ ion kim loại lên vật liệu biến tính bằng nhóm chức hoá học.

### 1.1.5. Sự cần thiết tiến hành nghiên cứu

Việt Nam là nước có nhiều sông ngòi và đa dạng các hoạt động nuôi trồng thủy sản, nên việc tồn lưu kháng sinh trong ao hồ, sông suối gây ra nhiều khó khăn cho quá trình loại bỏ chúng. [23] Do con người cũng như động vật khả năng hấp thụ 30% lượng kháng sinh nên phần lớn chất kháng sinh bị đào thải ra ngoài (ví dụ, thông qua nước tiểu). [24]

Việc dùng nhiều kháng sinh với lượng lớn trong chăn nuôi và việc dùng nó trong việc chữa và trị bệnh ở người đã làm kháng sinh trong nguồn nước thải tăng cao, nước ao hồ sông suối ngày càng tăng lên, từ việc đó gây ra nguy cơ rất lớn cho nguồn nước.[25, 26] Hiện trạng này ảnh hưởng đáng kể đến hệ sinh thái thủy sinh và làm giảm mạnh khả năng xuất khẩu thủy hải sản sang các thị trường quốc tế, đồng thời gây tác động xấu đến sức khỏe con người khi tiêu thụ các sản phẩm chứa dư lượng kháng sinh.

Bên cạnh đó, nước thải do ngành công nghiệp dược phẩm tạo ra cũng có chứa một lượng lớn chất kháng sinh.[27] Đặc biệt, do hoạt tính kháng khuẩn và các nhóm chức năng của chúng, sự có mặt của các hợp chất kháng sinh dù ở nồng độ thấp cũng có thể ảnh hưởng lớn theo xu hướng xấu đến người và vật, bao gồm độc tính cấp tính và mãn tính cộng với sự có mặt các siêu vi khuẩn kháng kháng sinh.[28]

Các kháng sinh họ fluoroquinolones như Ciprofloxacin (CIP), Norfloxacin (NOR) và Amoxicillin (AMX)... là các loại kháng sinh được xếp hạng tiêu thụ nhiều nhất ở Việt Nam cũng như trên thế giới.[29, 30] Kết quả khảo sát cho thấy tất cả các sông hồ lớn ở Hà Nội như sông Tô Lịch, sông Hồng, hồ Tây, hồ Hoàn Kiếm... đều chứa một dư lượng lớn các loại kháng sinh này với hàm lượng trung bình khoảng 7800 ng/L.[31]

CIP và NOR là hai trong những fluoroquinolones hàng đầu được lựa chọn và cũng là kháng sinh hóa trị liệu được dùng phổ biến trên toàn cầu.[32] CIP hoạt động bằng cách ngăn chặn sự sao chép tế bào của vi khuẩn và từ đó phá hoại sự sinh sôi của chúng. Trong nước thải bệnh viện, người ta đã đo được CIP ở các nồng độ từ  $2,45 \times 10^4$  mg/L,  $6,3 \times 10^4$  mg/L và từ  $7,0 \times 10^4$  đến 0,1245 mg/L. Nồng độ của CIP trong nước bề mặt trên toàn cầu được báo cáo nằm trong khoảng 0,0018 nmol/L và cao nhất là 19 617 nmol/L.[33] NOR, một loại kháng sinh fluoroquinolone phổ rộng, được kê đơn rộng rãi

trong y học vì hiệu quả điều trị và độc tính thấp. Hơn nữa, độ hòa tan trong nước cao và độ ổn định hóa học khiến nó không thích hợp với các quá trình xử lý nước thải về sinh học và vật lý truyền thống.[34] Nồng độ trong môi trường được báo cáo dao động từ <math>0,1</math> đến >math>10</math>  $\mu\text{g/L}$  trong nước mặt và lên tới 100  $\mu\text{g/L}$  trong nước thải bệnh viện chưa qua xử lý.[35] Ngay cả ở mức vết, ví dụ  $\leq 1</math>  $\mu\text{g/L}$ , NOR có thể phá vỡ hệ sinh thái dưới nước và đẩy nhanh quá trình phát triển của các loại vi khuẩn kháng kháng sinh[36]. Những lo ngại này đã thúc đẩy việc tìm kiếm các công nghệ xử lý tiên tiến có khả năng loại bỏ một cách chọn lọc và hiệu quả các chất gây ô nhiễm như NOR ra khỏi nước.$

Amoxicillin (AMX) là các kháng sinh bán tổng hợp penicillin (kháng sinh beta - lactam) có mức tiêu thụ cao.[37] AMX được sử dụng như một loại thuốc chữa trị nhiễm trùng, nhiễm khuẩn do vi khuẩn cho cả người và vật.

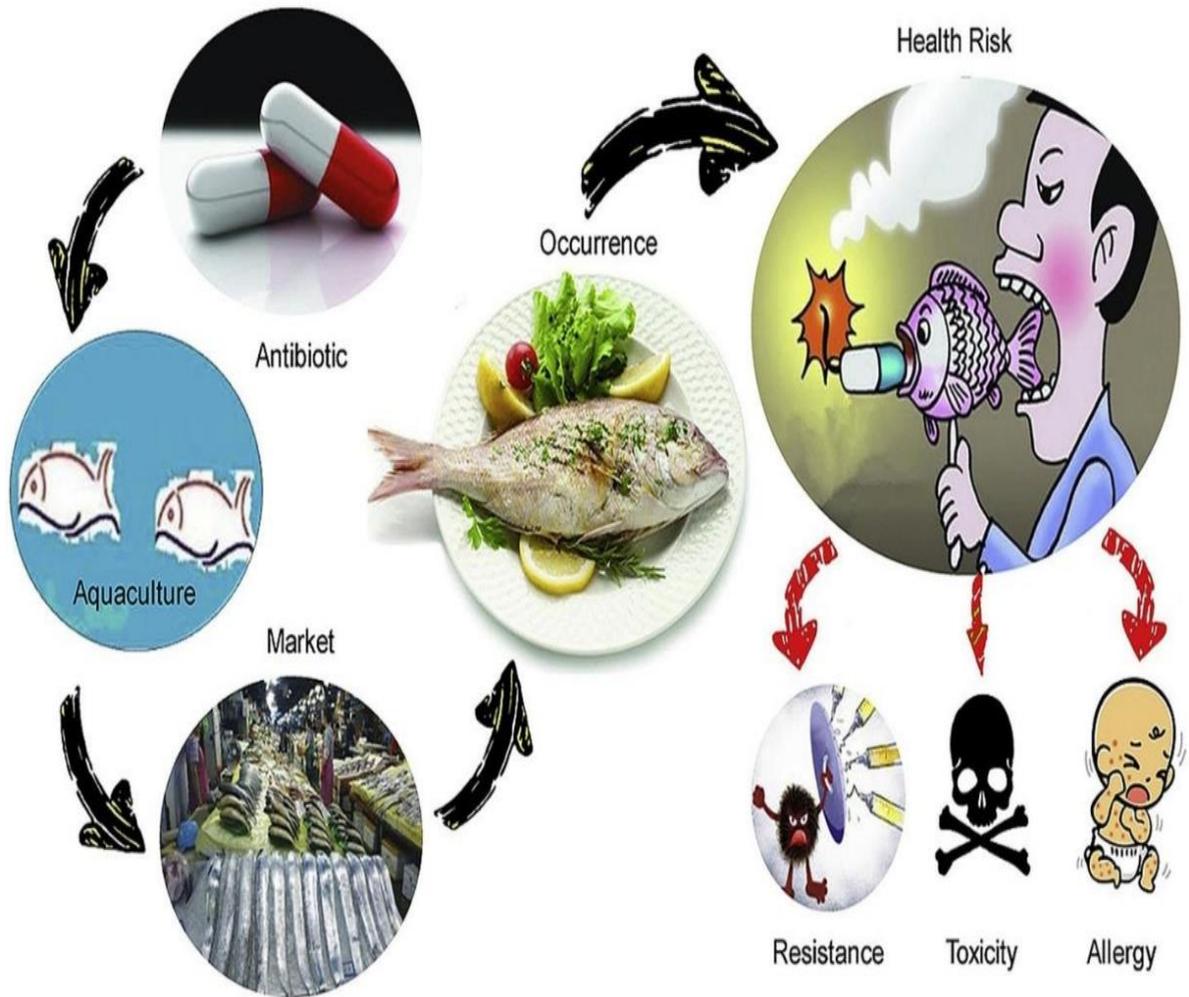
Một vài khảo sát cho thấy sự có mặt của AMX trong khoảng ng/L đến mg/L trong nước thải sinh hoạt và công nghiệp. AMX rất hữu ích trong việc điều trị các bệnh nhiễm trùng của cả vi khuẩn gram-âm và gram-dương và thường được dùng kết hợp với sulbactam, một chất ức chế mạnh và đặc hiệu cao đối với b-lactamase.[38] Trong đó, liều lượng AMX điều trị là 1,5–12 g/ngày đối với người lớn và 150 mg/kg/ngày đối với trẻ em. Sau khi sử dụng thuốc này, nồng độ của AMX trong huyết thanh chủ yếu phụ thuộc vào tuổi người bệnh. Đối với người lớn (từ 20 đến 65 tuổi) đã được dùng 2 g AMX, nồng độ tối đa đo được là khoảng 80–110 mg/mL.[39] Trong khi với trẻ nhỏ (từ 1 đến 12 tuổi), liều 40–80 mg/kg cứ sau 6 giờ.[40]

Mặc dù có độc tính thấp và thường tồn tại trong môi trường nước ở nồng độ khá thấp, nhưng sự có mặt của vi khuẩn và gen kháng kháng sinh đang là nguy cơ hàng đầu cần được xem xét. Hơn nữa, do khả năng chịu lửa sinh học, các loại kháng sinh này không thể được loại bỏ một cách hiệu quả trong các khu xử lý nước thải tại đô thị (WWTP) qua các quy trình xử lý nước thải thông thường,[41] và thậm chí WWTP giúp thúc đẩy sự lan truyền cũng như sự lây lan của các vi sinh vật kháng thuốc.

CIP, NOR và AMX cũng giống như các loại kháng sinh khác có thể bị động lại trong bản thân sinh vật, tạo ra mối nguy hại nghiêm trọng đến sức khỏe nếu dư lượng quá lớn. Vì vậy, với nồng độ cũng như khả năng ổn định cao của chúng trong môi trường nước sẽ gây độc cho hệ sinh thái, việc loại bỏ hiệu quả các loại kháng sinh này ra khỏi nguồn nước là cần thiết. [42]

Ngày nay, có nhiều cách, biện pháp để tách loại các chất kháng sinh gây ô nhiễm nguồn nước, bao gồm phân hủy sinh học, quá trình lọc nano, quá trình oxy hóa nâng cao (AOP), quang xúc tác, thẩm thấu ngược (RO), ozon hóa, và hấp phụ.[43] Trong đó hấp phụ là phương pháp hiệu quả trong việc tách loại các chất ô nhiễm từ nước thải công nghiệp và nước bị ô nhiễm, nhờ ưu điểm như hiệu quả cao, tiến hành đơn giản và có thể tách loại các chất ô nhiễm với hàm lượng khác nhau và giải hấp được gần như hoàn toàn.[44] Tuy nhiên, để triển khai trong thực tế, cần nghiên cứu và lựa chọn các chất hấp phụ có hiệu suất cao.

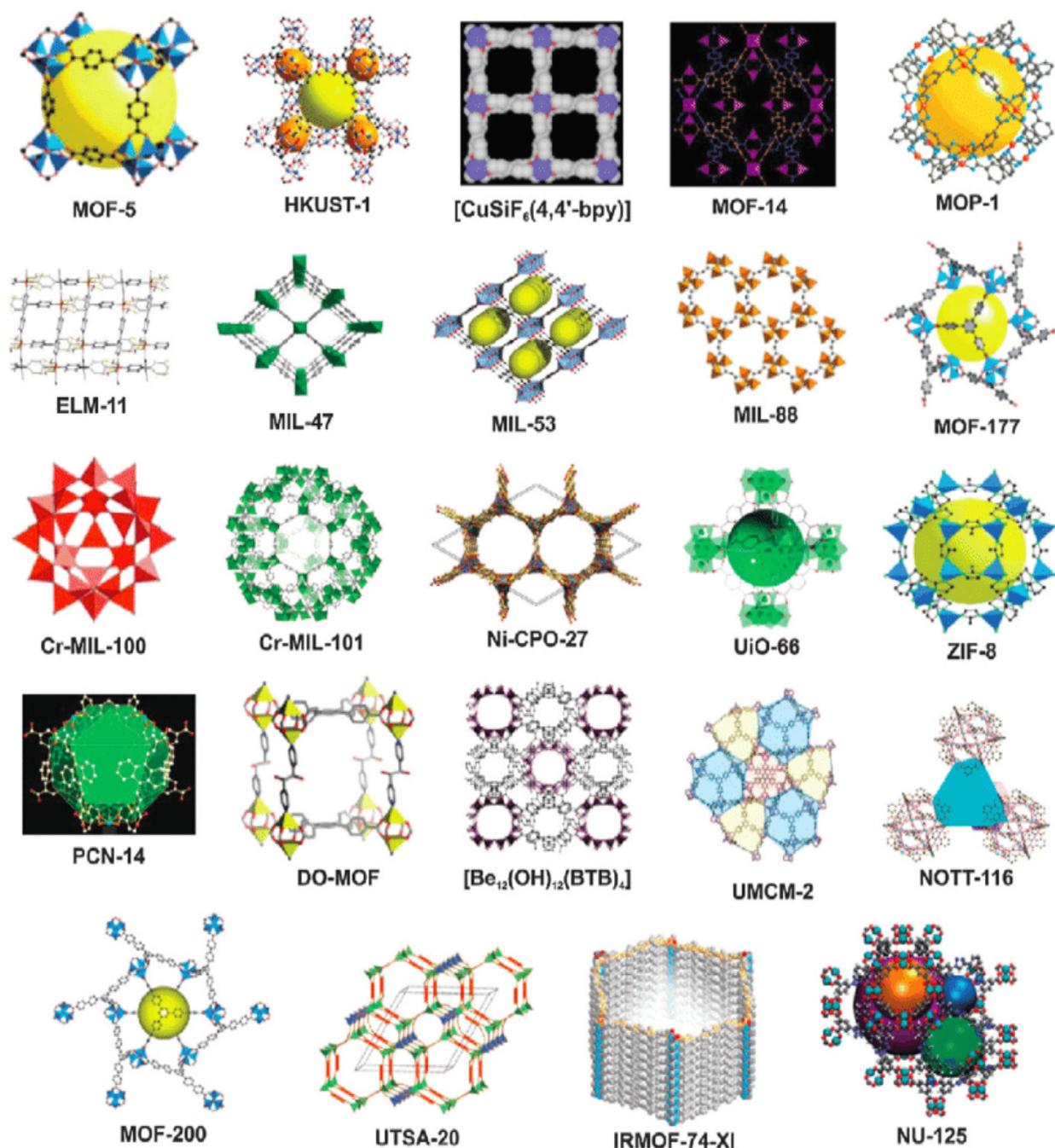
Hiện nay, một số chất hấp phụ khác nhau đã được dùng để hấp phụ chất kháng sinh trong nước bao gồm than hoạt tính (AC),[45] organoclay, graphene oxide từ tính, ống nano cacbon, hạt nano sắt không hóa trị, và polymer.[46] Tuy nhiên, những hấp phụ này không đủ hiệu quả, độ chọn lọc thấp do thiếu các nhóm chức cần thiết để “bắt giữ” các phân tử kháng sinh gây ô nhiễm.



**Hình 1.3.** Tác hại của kháng sinh trong nước

Hiện nay, MOF (Hình 1.4) được xem như một loại vật liệu xốp thể hệ mới với nhiều tiềm năng ứng dụng trong các lĩnh vực như hấp phụ, xúc tác, cảm biến, màng lọc, cũng như vận chuyển và lưu trữ thuốc....[3, 47] So với các vật liệu xốp truyền thống, MOF vượt trội nhờ một loạt ưu điểm như diện tích bề mặt riêng lớn, độ bền cơ học và nhiệt cao, khả năng điều chỉnh kích thước và hình dạng lỗ xốp, cùng sự đa dạng và linh hoạt trong cấu trúc.[48, 49] Nhờ những đặc tính này, MOF đã được khai thác để hấp phụ và xử lý nhiều loại kháng sinh khác nhau. MOF-235 là một loại MOF điển hình có công thức hóa học là  $\text{Fe}_3\text{O}(\text{1,4-BDC})_3(\text{DMF})_3[\text{FeCl}_4](\text{DMF})_3$  [50] bao gồm các chuỗi bát diện FeO được kết nối với các anion benzen dicarboxylat, một loại MOF, đã thu hút rất nhiều sự chú ý của các nhà nghiên cứu để ứng dụng vào lĩnh vực hấp phụ khí, vì loại

terephthalate này sở hữu kích thước mao quản tương đối lớn (26 và 30 Å) cùng diện tích bề mặt riêng vượt hơn 1000 m<sup>2</sup>/g. Khả năng chịu nhiệt tốt và chịu ẩm cao giúp vật liệu này thích ứng linh hoạt với nhiều điều kiện làm việc khác nhau. Trước thực trạng ô nhiễm nguồn nước nghiêm trọng bởi các loại kháng sinh ở Việt Nam và trên thế giới, việc tìm ra một giải pháp hiệu quả nhằm xử lý, loại bỏ dư lượng kháng sinh trong nước và hạn chế tình trạng kháng kháng sinh trở nên hết sức cần thiết. Việc phát triển các vật liệu hấp phụ dựa trên nền tảng khung cơ kim để xử lý kháng sinh trong nước được xem là một hướng nghiên cứu đầy tiềm năng.



**Hình 1.4.** Cấu trúc một số loại MOF thông dụng.[3]

## 1.2. Tình hình nghiên cứu trong và ngoài nước

Những năm trở lại đây, nghiên cứu vật liệu hấp phụ trên cơ sở vật liệu MOF và MOF composite để xử lý các phân tử kháng sinh cũng như các sản phẩm phục vụ cho sức khỏe người tiêu dùng trong nước đã nhận được nhiều sự quan tâm đặc biệt từ cộng đồng khoa học trên toàn thế giới. Nhiều loại MOF khác nhau như: MOF-545, MOF-5, MOF-235, HKUST-1, ZIF-8, ZIF-67, CAU-1, MIL-101, MIL-53, UiO-66... đã được tổng hợp và sử dụng để hấp phụ dược phẩm. [51, 52]

Gần đây, tác giả Fei Yu và các cộng sự của mình đã tiến hành tổng hợp vật liệu HKUST-1 nhằm phục vụ cho việc hấp phụ Ciprofloxacin (CIP). Nhóm tác giả đã chỉ ra rằng các hiệu ứng tổng hợp giữa sự tạo phức bề mặt, lực tương tác tĩnh điện cùng với các liên kết hydro và liên kết  $\pi$ - $\pi$  là nguyên nhân chính cho khả năng hấp phụ CIP của vật liệu HKUST-1. Tuy nhiên, vì diện tích bề mặt riêng hạn chế và hầu như không có các nhóm chức trên bề mặt, nên hiệu suất hấp phụ của vật liệu này khá thấp.[52]

Mới đây, Nada và các cộng sự đã tạo ra được vật liệu Zr-MOF-NH<sub>2</sub> bằng phương pháp phản ứng trong điều kiện thủy nhiệt đơn giản để hấp phụ Ibuprofen và Naproxen.[53]

Huan Yang và các cộng sự đã tổng hợp vật liệu Fe-ZIF-8 bằng cách gắn các ion Fe vào trong cấu trúc khung cơ kim của ZIF-8 để hấp phụ CIP. Sau khi pha tạp Fe, cấu trúc khung của ZIF-8 vẫn không thay đổi, trong khi quá trình hấp phụ của CIP được tăng lên đáng kể và thời gian cân bằng hấp phụ được rút ngắn đáng kể. Sự hấp phụ CIP trên Fe-ZIF-8 phù hợp với mô hình đẳng nhiệt Freundlich và khả năng hấp phụ tối đa 1484 mg/L, cho thấy các đặc tính của hấp phụ hóa học và đa lớp. Hiệu suất hấp phụ vượt trội của CIP có khả năng lớn là nhờ diện tích bề mặt và thể tích lỗ rỗng lớn từ vật liệu Fe-ZIF-8 và các hiệu ứng cộng hưởng bao gồm các phức được hình thành trên bề mặt, lực tương tác tĩnh điện, tương tác  $\pi$ - $\pi$  và liên kết hydro (liên kết H). Ngoài ra, mặc dù sự hiện diện của các ion đồng tồn tại (Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> và Cl<sup>-</sup>) biểu hiện khả năng ức chế đối với quá trình hấp phụ của CIP, tuy nhiên không nên xem nhẹ khả năng hấp phụ của Fe-ZIF-8 đối với ciprofloxacin. Những đặc điểm vô song này đã chứng minh triển vọng tươi sáng của Fe-ZIF-8 trong việc xử lý ciprofloxacin từ nước thải.[54]

Nhóm nghiên cứu của Xiaoyong Qian cũng đã công bố về sự hấp phụ của Zr-MOF UiO-66 đối với Amoxicillin (AMX) và sự hình thành của các liên kết hydro giữa các

nhóm  $-NH_2$  và  $-OH$  với các nguyên tử O của AMX ( $NH_2(\delta^+) \cdots O(\delta^-)AMX$ ;  $(AMX)O(\delta^-) \cdots H(\delta^+) - O$ ). Các liên kết này đóng vai trò quyết định cho khả năng hấp phụ của UiO-66 [60]. Xiaoyong Qian và nhóm của mình đã đưa ra sự khác nhau khả năng hấp phụ AMX của UiO-66-H,  $-NH_2$ ,  $-NO_2$ ,  $-Cl$ . Kết quả cho thấy  $NH_2$ -UiO-66 có hiệu suất hấp phụ lớn gấp nhiều lần đối với UiO-66-H,  $-NO_2$ ,  $-Cl$ . Sự có mặt của nhóm chức  $-NH_2$  là nguyên nhân chính của hiệu suất hấp phụ AMX vượt trội của  $NH_2$ -UiO-66 so với các UiO-66 khác.[54]

MIL-126 (Fe) đã được tổng hợp thành công và cho thấy được khả năng hấp phụ tăng so với Piroxicam và Ketoprofen bởi nhóm nghiên cứu của Chen. Nghiên cứu cho thấy được rằng hiệu suất hấp phụ cao của MIL-126 là do độ xốp bền vững của nó, cấu trúc tối ưu cũng như sự cân bằng tốt của các tương tác cộng hóa trị giữa MOF và chất hấp phụ. Ngoài ra, độ bền của MIL-126 cho phép chúng có thể tái sử dụng sau nhiều vòng lặp hấp phụ mà không làm giảm đáng kể hiệu suất hấp phụ, làm rõ giá trị tiềm năng của vật liệu MOF trong quá trình tìm hướng giải quyết dược phẩm và các chất ô nhiễm hữu cơ khác từ môi trường.[55]

Mohammad Reza Ehsani và nhóm của mình đã nghiên cứu quá trình hấp phụ của MIL-53(Al) đối với AMX. Các thử nghiệm cho quá trình hấp phụ theo mẻ đã được tiến hành để kiểm tra sự ảnh hưởng từ pH, cường độ ion, thời gian phản ứng, lượng chất hấp phụ cùng với nồng độ AMX lúc đầu. Động học hấp phụ chỉ ra rằng quá trình hấp phụ tương thích hơn với mô hình động học giả bậc hai. Dữ liệu hấp phụ cân bằng được khớp tốt khi sử dụng mô hình Langmuir. MIL-53(Al) thể hiện khả năng hấp phụ bão hòa tuyệt vời là 758,5 mg/g ở 303 K và  $pH = 7,5 \pm 0,1$ , vượt trội hơn tất cả các chất hấp phụ gốc MOF đã được báo cáo trước đây. Hơn nữa, chất hấp phụ MIL-53(Al) có khả năng tái sử dụng lại tốt, do đó khả năng hấp phụ giảm nhẹ sau khi tái sử dụng trong bốn chu kỳ. Những kết quả này cho thấy MIL-53(Al) sẽ là một chất hấp phụ đầy hứa hẹn cho việc hấp phụ AMX từ các môi trường nước nhằm bảo vệ môi trường.[56]

Abazari và cộng sự đã tổng hợp các mẫu MOF, cụ thể là các vi mạch, tấm nano và màng nano MOF bằng các phương pháp khác nhau. Các kháng sinh ampicillin, amoxicillin và cloxacillin đã được hấp phụ bởi các viên nén MOF và chất keo tụ ở kích thước nanomet. Tỷ lệ loại bỏ các phân tử kháng sinh trong các dung dịch amoxicillin, ampicillin và cloxacillin (60 ppm) tương ứng là 92,5; 88 và 89%.[57]

MOF với diện tích bề mặt riêng lớn nên được nhiều nhà nghiên cứu tổng hợp, biến đổi và chức hóa để trở thành loại vật liệu hấp phụ hiệu quả. Zhengjie Li và Xiangyu Guo đã lần lượt chức hóa MIL-101 với nhóm chức phân cực  $-\text{SO}_3\text{H}$  để nâng cao khả năng hấp phụ CIP và fluoroquinolone (FQ).[58, 59] Gần đây, Fatemeh Ghiasi và nhóm nghiên cứu của mình đã tổng hợp vật liệu MIL101 (Cr)-OH/CS để hấp phụ diphenhydramine (DPH) và metronidazole (MNZ), kết quả cho thấy MIL-101 sau khi chức hóa (-OH) có khả năng hấp phụ tang cao so với vật liệu ban đầu cũng như activated carbon (AC).[60]

Mới đây, nhóm nghiên cứu của Pisit Phayutcharoenkun và Junru Li đã lần lượt tổng hợp MIL-53 (Al)/Biochar composite và Zn-MOF để hấp phụ loại bỏ NOR trong môi trường nước. Pisit Phayutcharoenkun đã sử dụng nhiều cách để đánh giá các đặc tính của vật liệu mới như TEM, SEM, mapping, EDS, FTIR, BET, TGA..... Vật liệu tổng hợp có diện tích bề mặt lớn ( $806 \text{ m}^2/\text{g}$ ) cùng lỗ xốp trung bình, thúc đẩy hiệu quả việc khuếch tán chất bị hấp phụ và cải thiện khả năng đó. Ở điều kiện tối ưu, vật liệu tổng hợp đạt được hiệu suất hấp phụ tối đa là  $357 \text{ mg/g}$ , vượt trội hơn hầu hết các chất hấp phụ kháng sinh đã báo cáo. Hiệu suất vượt trội này được cho là nhờ sự tích hợp linh hoạt MIL-53(Al) với carbon có độ xốp trung bình tạo điều kiện cho nhiều cơ chế khác nhau, gồm có lực hút tĩnh điện, liên kết hydro, tương tác  $\pi-\pi$  và khả năng lấp đầy lỗ xốp. Những phát hiện này làm nổi bật tiềm năng của MIL-53(Al), như vật liệu hấp phụ hiệu quả cả về chi phí, độ bền cũng như hiệu suất cao với tiềm năng lớn trong việc giải quyết nước thải bị ô nhiễm kháng sinh với nhiều điều kiện môi trường khác nhau. [61]

Junru Li đã tiến hành với phương pháp thủy nhiệt để tạo ra vật liệu Ni@Zn-MOF và hấp phụ NOR ở các điều kiện khác nhau. Kết quả thực nghiệm là NOR có thể được loại bỏ hiệu quả trong phạm vi pH rộng từ 3 đến 11, đạt hiệu suất loại bỏ tối đa khoảng 94% trong điều kiện hấp phụ tối ưu. Nghiên cứu cơ chế hấp phụ cho thấy hiệu suất hấp phụ tốt bắt nguồn từ các hiệu ứng cộng hưởng tương tác, bao gồm lấp đầy lỗ rỗng, phức hợp kim loại, lực hút tĩnh điện, liên kết hydro và tương tác xếp chồng  $\pi-\pi$ . Đáng chú ý, Ni@Zn-MOF còn thể hiện khả năng tái sinh và độ ổn định đặc biệt, duy trì hiệu suất loại bỏ trên 60% đối với NOR sau năm vòng lặp hấp phụ-giải hấp liên tiếp. Nghiên cứu cho thấy nanocomposite Ni@Zn-MOF được thiết kế có thể là vật liệu có chức năng tốt tiềm năng để loại bỏ các chất gây ô nhiễm kháng sinh còn sót lại trong nước thải thực tế. [62]

MOF-235 là vật liệu được tạo ra đầu tiên bởi nhóm nhà khoa học của O.M. Yaghi năm 2005 và đến nay đã được nhiều trên thế giới.

Năm 2011, các nhà khoa học của Enamul Haque đã sử dụng MOF-235 để hấp phụ methyl orange và methylene blue trong môi trường nước. MOF-235,  $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{terephthalate})_3(\text{DMF})_3][\text{FeCl}_4]$  (DMF là viết tắt của N,N-dimethylformide), có khả năng tổng hợp tại nhiệt độ thấp và trong thành phần bao gồm các cụm FeO đơn và liên kết kép. Khung cơ kim MOF-235 có điện tích dương (+1 trên mỗi đơn vị công thức), cân bằng với ion  $[\text{FeCl}_4]^-$ . [63] Nghiên cứu cho thấy các hạt tinh thể MOF-235 có hiệu suất hấp phụ tốt các loại phẩm nhuộm với quá trình hấp phụ đạt cực đại đối với methyl orange và methylene blue tuần tự là 477 và 187 mg/g. Kết quả này cao hơn nhiều so với AC trong cùng điều kiện thí nghiệm. Sự hấp phụ methyl orange và methylene blue bởi MOF-235 ở nhiều nhiệt độ khác nhau cho thấy sự hấp phụ là tự phát, thu nhiệt và có thể tăng lên khi giải hấp nước đã hấp phụ trước. Động lực của sự hấp phụ methyl orange và methylene blue trên MOF-235 chủ yếu là do hiệu ứng entropy hơn là sự thay đổi enthalpy. Việc hấp phụ loại bỏ methyl orange và methylene blue rất đặc biệt bởi vì việc cùng lúc thực hiện loại bỏ cả thuốc nhuộm cation và anion là điều không dễ dàng. Điều đáng chú ý là MOF-235 dễ dàng hấp phụ cả thuốc nhuộm cation và anion trong pha lỏng mặc dù MOF-235 hầu như không hấp phụ nitơ. Từ nghiên cứu này, có thể khẳng định rằng MOF-235 có thể được dùng để hấp phụ và tách các loại tạp chất gây ô nhiễm trong nước. [64]

Năm 2012, MOF-235 được tiếp tục tổng hợp và sử dụng để hấp phụ methane, hydrogen and carbon dioxide bởi nhóm nghiên cứu của Mansoor Anbia. Các thí nghiệm được thực hiện ở 298 K và áp suất cao lên tới 25 bar. Kết quả cho thấy các hạt tinh thể MOF-235 với hệ thống lỗ xốp dày đặc đã hấp phụ tốt các loại khí với hệ số chọn lọc cao. Thứ tự khả năng hấp phụ  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2$  và  $\text{CO}_2$  được nghiên cứu là  $\text{CH}_4 \gg \text{H}_2 > \text{CO}_2$ . MOF-235 cho thấy khả năng chọn lọc cao đối với  $\text{CH}_4$  so với  $\text{CO}_2$  (14,7) và  $\text{H}_2$  (8,3). Giá trị độ chọn lọc cao của  $\text{CH}_4$  so với  $\text{CO}_2$  và  $\text{H}_2$  cho thấy chúng có triển vọng được sử dụng làm vật liệu hấp phụ tiềm năng cho quá trình tách khí. [65]

Nhóm nghiên cứu của Kazhan Salem và Cheng-rui Xie đã lần lượt tổng hợp MOF235-Zn composite và MOF-235 carbon hóa để lần lượt hấp phụ tetracycline và methyl orange [76,77]. Cả hai nghiên cứu đều được thực hiện một cách kỹ lưỡng với nhiều phương pháp đánh giá đặc trưng khác nhau như SEM, EDS, FTIR, BET, TGA, TEM... Nhóm nghiên cứu của Kazhan Salem đã khéo léo sử dụng phương pháp thủy nhiệt đơn giản để tích hợp các ion kẽm vào bên trong các hạt tinh thể MOF-235 như một

loại chất bổ trợ giúp tăng cường khả năng hấp phụ cũng như làm giảm thời gian hấp phụ của chúng. Điểm nổi bật của nghiên cứu này là việc khảo sát toàn diện quá trình loại bỏ tetracycline bằng MOF235-Zn trong các điều kiện khác nhau như pH, nhiệt độ, thời gian và nồng độ tetracycline ban đầu. Việc tối ưu hóa các thông số này đã dẫn đến việc xác định các điều kiện tối ưu để loại bỏ tetracycline, chứng minh tiềm năng của MOF235-Zn như một vật liệu có triển vọng trong quá trình xử lý nước. Nghiên cứu này đồng thời triển vọng trong sự phát triển của vật liệu nền MOF cho xử lý môi trường mà còn mang lại những kiến thức giá trị về tổng hợp vật liệu hấp phụ hiệu quả để giải quyết triệt để các dược phẩm ô nhiễm. [66]

Trường hợp của Cheng-rui Xie, chất hấp phụ cacbon có độ xốp cao, Fe@C-350, đã được tổng hợp thông qua quá trình cacbon hóa trực tiếp MOF-235 trong môi trường khí argon để loại bỏ hiệu quả methyl orange khỏi nước thải. So với MOF-235, Fe@C-350 vẫn giữ nguyên cấu trúc vốn có của MOF-235 trong khi diện tích bề mặt BET lớn hơn và lỗ xốp được tăng lên. Việc dùng Fe@C-350 làm chất hấp phụ trong quá trình hấp phụ methyl orange chứng tỏ khả năng hấp phụ đặc biệt trên phạm vi pH rộng với dung lượng hấp phụ tối đa đạt được là 1666,7 mg/g. Các phân tích đẳng nhiệt chỉ ra rằng quá trình hấp phụ chủ yếu được xác định bởi hấp phụ vật lý đơn lớp. Các nghiên cứu động học về tốc độ quá trình hấp phụ nhanh, được đặc trưng bởi hằng số tốc độ cao là 0,025 g/mg. Điều này có thể là do kích thước lỗ rỗng phù hợp và nhiều vị trí hấp phụ góp phần nâng cao hiệu quả cho việc loại bỏ methyl da cam. Nghiên cứu sâu hơn đã xác nhận rằng Fe@C-350 vẫn giữ được hơn 98% khả năng hấp phụ ban đầu sau 10 chu kỳ tái sinh, qua đó khẳng định hấp phụ vật lý là cơ chế cơ bản. Dựa trên những phát hiện này, có thể kết luận rằng Fe@C-350 có tiềm năng đáng kể như một ứng cử viên đầy hứa hẹn cho việc loại bỏ hiệu quả methyl da cam khỏi nước thải chứa thuốc nhuộm. Tuy vậy, vẫn cần có các nghiên cứu khác hơn nữa và nhiều hơn nữa để chứng minh khả năng hấp phụ tốt của nó trong việc loại bỏ nhiều loại chất gây ô nhiễm hơn, nhằm nâng cao tác động môi trường và khả năng ứng dụng trong công nghiệp.[67]

Trên đây là các công bố của các nhà khoa học trên thế giới đã tập trung nghiên cứu sử dụng vật liệu khung cơ kim trong việc hấp phụ và làm sạch nguồn nước khỏi các chất kháng sinh gây ô nhiễm. Điều này cho thấy sự quan tâm của cộng đồng khoa học toàn cầu đối với lĩnh vực này, đồng thời minh chứng triển vọng phát triển trong tương lai gần. Điều này thôi thúc các nhà nghiên cứu phải tiếp tục tìm tòi và nghiên cứu để đưa ra

hiều loại vật liệu có các tính chất ưu việt hơn đáp ứng các nhu cầu trong xã hội ngày nay.

Nghiên cứu MOF tại Việt Nam đã có nhiều triển vọng rõ rệt trong những năm gần đây. Nghiên cứu “*Green synthesis of MOF-199 và khả năng hấp phụ dung môi hữu cơ*” của Phạm Thị Thu Hạnh và Nguyễn Thị Hoài Phương (Viện Hóa học và Vật liệu, Hà Nội)[68] đã thực hiện tổng hợp MOF-199 bằng phương pháp thân thiện môi trường (sử dụng nước, ethanol và PEG) và khảo sát khả năng hấp phụ các dung môi bay hơi như ethanol, acetone, benzene....

Một số nhà khoa học tại Đại Học Nguyễn Tất Thành đã tổng hợp và carbon hóa một số MOF như VNU-20, ZIF-8, ZIF-67, MOF-199 để thử khả năng dùng làm điện cực[69]: ví dụ cho siêu tụ điện hoặc điện hóa. Một nhóm nhà nghiên cứu tại ĐH Bách Khoa Hà Nội đã phát triển MOF hỗn hợp La-doped MIL-88B(Fe)-NH<sub>2</sub> để quang xúc tác khử Cr(VI) trong nước cho hiệu suất cao. Nhóm của MSc. Nguyễn Bá Mạnh (Viện Hóa học, Viện Hàn lâm Khoa học & Công nghệ) đã nghiên cứu về phương pháp vi sóng (microwave hydrothermal) để rút ngắn thời gian tổng hợp MOF từ vài ngày xuống còn khoảng 5–30 phút, đồng thời giảm nhiệt độ đến 80-100°C.[70]

Hướng ứng dụng nhiều trong nước ta hiện nay là xử lý môi trường: nhiều nghiên cứu tập trung vào hấp phụ nhuộm (Congo Red), hấp phụ dung môi hữu cơ, khử ion kim loại (như Cr(VI)); Năng lượng & điện hóa: carbon hóa MOF để làm điện cực, siêu tụ điện, hoặc vật liệu điện hóa; Quang xúc tác: MOF với cấu trúc khuyết điểm (defect) để phân hủy chất ô nhiễm, thuốc trừ sâu; Làm cảm biến hoặc vật liệu phát quang: MOF-5 gắn Eu để phát huỳnh quang.

Tuy có nhiều nhóm nghiên cứu tích cực nhưng quy mô nghiên cứu MOF ở Việt Nam vẫn còn hạn chế so với các cường quốc khoa học – công nghệ. Với hiểu biết của chúng tôi hiện nay Việt Nam có rất ít công bố của các nhà khoa học về tổng hợp vật liệu MOF-235 và ứng dụng để hấp phụ các dư lượng chất kháng sinh và các chất kháng viêm không steroid trong môi trường nước. Điều này thôi thúc chúng tôi thực hiện nghiên cứu về lĩnh vực này và tổng hợp ra loại vật liệu có độ bền và khả năng hấp phụ làm sạch các chất kháng sinh một cách triệt để với độ chọn lọc cao.

## CHƯƠNG 2. THỰC NGHIỆM TỔNG HỢP VẬT LIỆU VÀ KỸ THUẬT NGHIÊN CỨU

### 2.1. Hoá chất, thiết bị

- Hoá chất được dùng trong đề tài:

+  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (99%, xuất xứ: Trung Quốc)

+ Axit terephthalic (98%, xuất xứ: Đức)

+ Ethanol (tuyệt đối, xuất xứ: Trung Quốc)

+ DMF (99,5%, xuất xứ: Trung Quốc).

- Thiết bị sử dụng trong nghiên cứu: Máy khuấy từ, Teflon autoclave, tủ sấy đối lưu (Hình 2.1, 2.2, 2.3).



Hình 2.1. Máy khuấy từ



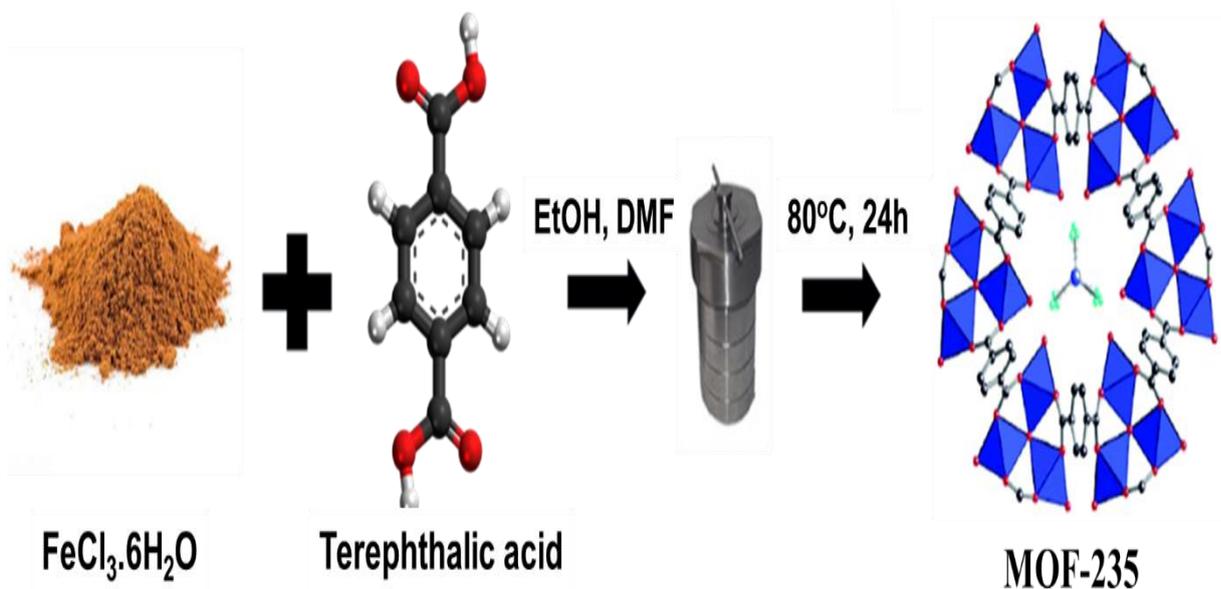
**Hình 2.2.** Thiết bị sấy đôi lưu



**Hình 2.3.** Thiết bị teflon autoclave

## 2.2. Tổng hợp vật liệu

MOF-235 được tổng hợp theo phương pháp thủy nhiệt.[50] 0,33g  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ; 0,205g axit terephthalic được hòa tan lần lượt trong 30 mL ethanol và 30 mL DMF, khuấy ở nhiệt độ phòng trong 15 phút. Sau đó, 2 dung dịch được trộn vào nhau và tiếp tục khuấy trong 15 phút. Tiếp theo, hỗn hợp phản ứng được cho vào trong teflon autoclave, sau đó đậy nắp kín và đưa vào lò gia nhiệt đối lưu ở  $80^\circ\text{C}$ , thời gian 24 giờ. Tiếp theo, mẫu chất rắn được làm nguội trong điều kiện tự nhiên. Bột màu cam thu được sẽ cho qua quá trình lọc và rửa nhiều lần trong DMF và ethanol. sau cùng, mẫu sẽ được cho vào tủ sấy ở  $70^\circ\text{C}$  qua đêm để thu được MOF-235. Quá trình tổng hợp được mô tả trong Hình 3.3.



Hình 2.4. Tổng hợp vật liệu MOF-235

## 2.3. Các kĩ thuật đánh giá đặc trưng của vật liệu[71, 72]

### *Phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD)*

XRD (X-ray Diffraction) là kỹ thuật phổ biến để xác định cấu trúc tinh thể, thành phần pha, cũng như kích thước tinh thể của vật liệu rắn. Nguyên lý cơ bản dựa trên sự giao thoa của tia X khi chiếu vào mặt phẳng tinh thể: các đỉnh nhiễu xạ chỉ xuất hiện khi thỏa mãn phương trình Bragg:

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (2.1)$$

Trong đó:  $n$  là bậc nhiễu xạ

$\lambda$  là bước sóng bức xạ tia X

$d$  là khoảng cách giữa các mặt phẳng tinh thể

$\theta$  là góc tới của tia X.

Phân tích định tính giản đồ nhiễu xạ và hồ sơ phổ cũng như việc xác định thành phần pha được thực hiện bằng chương trình PDXL Qualitative Analysis dựa trên cơ sở dữ liệu ICDD (PDF 2015).

Các thông số kỹ thuật quan trọng của máy XRD thường bao gồm:

- Nguồn bức xạ: thường sử dụng Cu-K $\alpha$  hoặc Cu-K $\beta$ .
- Điện thế gia tốc và cường độ dòng điện: xác định năng lượng và cường độ chùm tia X.
- Khoảng quét  $2\theta$ : phạm vi góc quét để ghi nhận các đỉnh nhiễu xạ.
- Tốc độ quét: ảnh hưởng đến độ phân giải và chất lượng phổ.

### ***Phương pháp kính hiển vi điện tử quét (SEM)***

Là kỹ thuật quan sát bề mặt mẫu vật ở độ phóng đại cao, cung cấp hình ảnh ba chiều với độ phân giải từ nanomet đến micromet. Nguyên lý hoạt động dựa trên việc chiếu một chùm điện tử tập trung vào bề mặt mẫu. Khi các electron tương tác với mẫu, chúng tạo ra các electron thứ cấp và electron phản xạ, được thu thập bởi detector để hình thành hình ảnh.

SEM cho phép xác định các đặc trưng bề mặt của vật liệu, bao gồm:

- Hình thái bề mặt: cấu trúc, kích thước, hình dạng các hạt tinh thể.
- Kích thước hạt và phân bố: ước lượng đường kính hạt hoặc các lỗ xốp.
- Độ đồng nhất và tính kết tụ của các hạt.
- Thành phần nguyên tố (khi kết hợp EDS/EDX): xác định các nguyên tố có mặt trên bề mặt mẫu.

Thiết bị SEM được sử dụng rộng rãi trong nghiên cứu vật liệu nano, vật liệu hấp phụ, và vật liệu khung cơ kim (MOFs), giúp đánh giá trực quan cấu trúc bề mặt trước và sau quá trình xử lý hoặc hấp phụ.

### ***Phương pháp đẳng nhiệt hấp phụ (BET)[73]***

Là kỹ thuật phổ biến để xác định diện tích bề mặt riêng, thể tích lỗ xốp, và kích thước lỗ xốp của vật liệu rắn xốp. Nguyên lý dựa trên sự hấp phụ khí (thường là N<sub>2</sub>) lên bề mặt mẫu ở nhiệt độ thấp (thường ở 77 K), qua đó ta thiết lập đường cong đẳng nhiệt hấp phụ-desorption.

Phương pháp BET cung cấp thông tin quan trọng về:

- Diện tích bề mặt riêng của vật liệu, giúp đánh giá khả năng hấp phụ.
- Thể tích lỗ xốp và kích thước lỗ xốp, quan trọng đối với vật liệu hấp phụ, xúc tác, và vật liệu khung cơ kim (MOF).
- Phân loại mao quản theo đường cong hấp phụ-desorption (microporous, mesoporous, macroporous).

Phương pháp BET là công cụ chuẩn trong nghiên cứu vật liệu xốp, giúp đánh giá trực quan hiệu quả hấp phụ và tiềm năng ứng dụng trong xử lý nước, lưu trữ và vận chuyển phân tử.

#### - *Phương pháp nghiên cứu hấp phụ*[74, 75]

Là quá trình đánh giá khả năng loại bỏ các chất hòa tan (như kháng sinh, thuốc nhuộm, hay các chất ô nhiễm hữu cơ) khỏi dung dịch nhờ hấp phụ.

Tất cả các thực nghiệm làm trong bình nón 100 mL và thêm 50 mL dược phẩm (10 mg/L) và 2 mg vật liệu MOF-235. Các bình nón sẽ được lắc ổn nhiệt với tốc độ 180 vòng/phút trong thời gian từ 0 đến 80 phút. Tiếp đến, chất hấp phụ lấy ra bằng màng lọc 0,22 µm. Lượng dược phẩm sót lại sẽ kiểm tra bởi thiết bị quang phổ. Tất cả các thí nghiệm hấp phụ đều được lặp lại nhiều lần.

Dung lượng hấp phụ ( $q$ , mg/g) của MOF sẽ được tính như sau (2.4):

$$q = \frac{(C_o - C_e)V}{m} \quad (2.4)$$

Trong đó:  $C_o$  và  $C_e$  (mg/L) là nồng độ đầu và sau khi đạt đến trạng thái cân bằng của chất dược phẩm trong dung dịch.

$V$  (L): thể tích chất dược phẩm.

$m$  (g): khối lượng chất hấp phụ.

Khi nghiên cứu động học của quá trình này, thí nghiệm được thực hiện bằng cách thêm 2 mg chất hấp phụ vào mỗi bình chứa 50 mL dung dịch 10 mg/L chất dược phẩm (pH 7,0). Các bình được lắc với tốc độ 180 vòng/phút ở 25 °C trong các thời gian khác

nhau, từ 0 đến 120 phút. Sau đó, các mẫu được lấy để đo nồng độ. Dung lượng hấp phụ thu được theo Eq (2.4). Sau đó là phương trình động học bậc hai (phương trình (2.5)) [78, 79], mô hình khuếch tán hạt (phương trình (6)) [80] và mô hình khuếch tán màng (phương trình (7)) [81] được sử dụng để mô tả kết quả thực nghiệm.

$$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t} \quad (2.5)$$

$$-K_{fd} t = \ln \left( 1 - \frac{q_t}{q_e} \right) \quad (2.6)$$

$$q_t = K_{id} t^{0.5} + C \quad (2.7)$$

Trong đó, t: thời gian hấp phụ (*min*)

$q_e$ : dung lượng hấp phụ cân bằng (*mg/g*)

$q_t$ : dung lượng hấp phụ ở t. (*mg/g*)

$k_1$  (*1/h*),  $k_2$  (*g mg<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>*),  $k_d$  (*g mg<sup>-1</sup> h<sup>0.5</sup>*) và  $k_f$  (*h<sup>-1</sup>*) lần lượt là hằng số tốc độ của mô hình động học bậc 1, bậc 2, khuếch tán hạt và khuếch tán màng. C là độ dày của lớp ranh giới và A là hằng số khuếch tán màng.

Để nghiên cứu các đường đẳng nhiệt này, thí nghiệm hấp phụ được tiến hành bằng cách cho 30 mL kháng sinh với nồng độ là 5 mg/L và 10 mg chất hấp phụ MOF-235 ở điều kiện phòng, cho tất cả vào bình tam giác và đem đi lắc. Sau khi lắc các bình ở 180 vòng/phút ở 25 °C trong 120 phút, các mẫu được lấy để đo nồng độ chất dư phẩm còn lại trong dung dịch. Dung lượng hấp phụ được tính theo công thức (2.1). Các mô hình: Langmuir (2.8) [78, 80], Freundlich (2.9) [78, 80, 81] và Temkin (2.10) [81], được dùng để tính toán các kết quả thực nghiệm.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_{max}} + \frac{1}{q_{max} K_L} \quad (2.8)$$

$$\ln q_e = \frac{1}{n} \ln C_e + \ln K_F \quad (2.9)$$

$$q_e = K_T \ln C_e + K_T \ln f \quad (2.10)$$

Các ưu điểm của phương pháp nghiên cứu hấp phụ:

- Đơn giản và dễ thực hiện: Quy trình thí nghiệm không đòi hỏi thiết bị quá phức tạp, dễ áp dụng trong phòng thí nghiệm.
- Hiệu quả cao trong đánh giá khả năng loại bỏ chất ô nhiễm: Cho phép xác định trực tiếp dung lượng hấp phụ và hiệu suất loại bỏ của vật liệu.

- Linh hoạt trong điều kiện thí nghiệm: Có thể thay đổi nồng độ, liều lượng vật liệu, pH, nhiệt độ, thời gian để khảo sát ảnh hưởng của từng yếu tố.
- Dữ liệu định lượng: Cung cấp các giá trị cụ thể như dung lượng hấp phụ, hiệu suất loại bỏ, và các thông số đẳng nhiệt hay động học, thuận tiện cho phân tích cơ chế hấp phụ.
- Ứng dụng rộng rãi: Có thể sử dụng cho nhiều loại chất ô nhiễm (kháng sinh, thuốc nhuộm, kim loại nặng, hợp chất hữu cơ), cũng như nhiều loại vật liệu hấp phụ khác nhau (MOFs, than hoạt tính, vật liệu nano).
- Cơ sở để tối ưu hóa và thiết kế vật liệu: Kết quả thí nghiệm giúp lựa chọn vật liệu tốt nhất và điều kiện vận hành tối ưu cho ứng dụng xử lý nước hoặc loại bỏ chất ô nhiễm.

Để nghiên cứu khả năng giải hấp phụ, thu hồi, tái sinh và tái hấp phụ của vật liệu, chúng tôi khảo sát 5 lần lặp của mẫu MOF-235 hấp phụ và giải hấp theo số liệu: 30 mL kháng sinh với nồng độ là 5 mg/L và 10 mg chất hấp phụ MOF-235 ở điều kiện phòng, cho tất cả vào bình tam giác và đem đi lắc. Sau khi lắc các bình ở 180 vòng/phút ở 25 °C trong 120 phút, sau đó đem hỗn hợp đi ly tâm để phân tách MOF-235 sau hấp phụ và dung dịch còn lại sẽ được lấy để đo nồng độ chất được phẩm. Dung lượng hấp phụ được tính theo công thức (2.1). MOF-235 sau hấp phụ sẽ được giải hấp bằng cách cho toàn bộ mẫu vào 10ml cồn và đem khuấy trong thời gian 20 phút. Tiếp theo, toàn bộ hỗn hợp sẽ được ly tâm và tách loại dung dịch. Phần bột còn lại sẽ được sấy ở nhiệt độ 78°C . Vòng lặp được thực hiện như vậy 5 lần .

## CHƯƠNG 3. KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU VÀ THẢO LUẬN

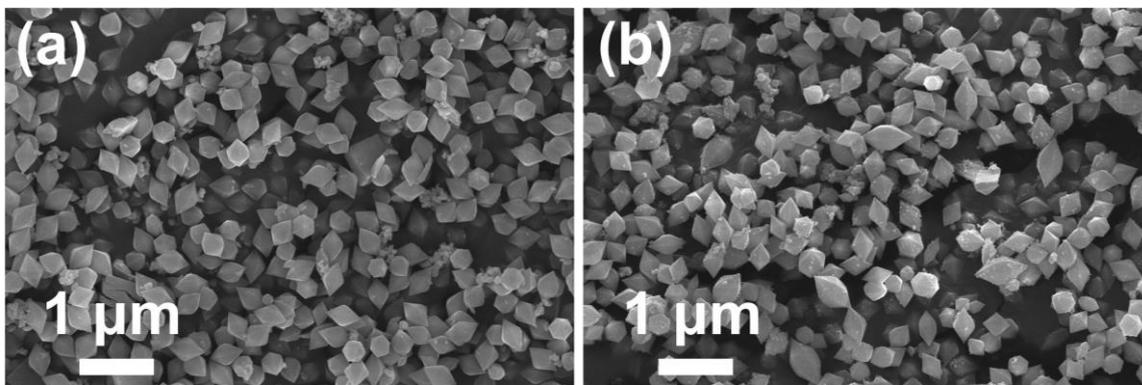
### 3.1. Tính chất đặc trưng vật liệu

#### Kết quả SEM

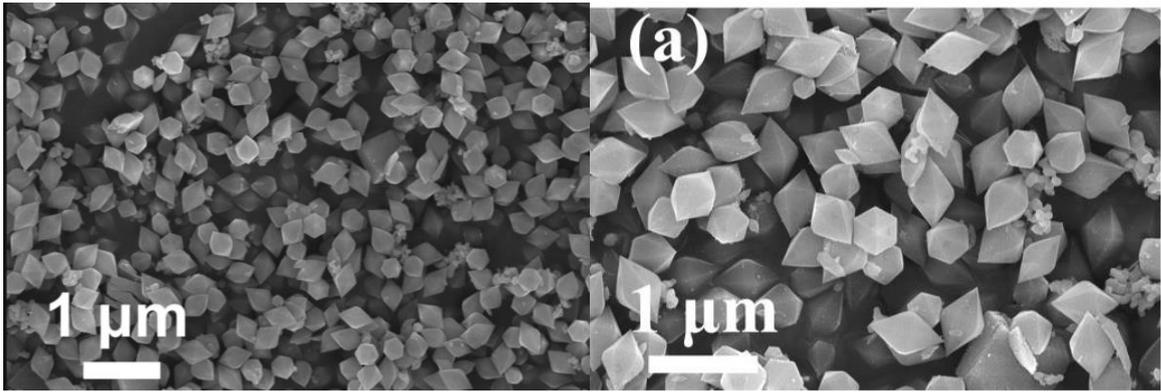
Cấu trúc bề mặt và hình dạng của các hạt MOF-235 ở kích thước nano tinh thể sau và trước khi tiến hành các thí nghiệm hấp phụ các chất kháng sinh được kiểm tra bởi phương pháp hiển vi điện tử quét (SEM) và biểu diễn ở Hình 3.1.

Hình 3.1a cho thấy các hạt tinh thể MOF-235 sau khi tổng hợp là các khối hình chóp điển hình có kích thước trung bình từ 300-600 nm với sự phân tán tốt. MOF-235 có hình dạng tương đối rõ ràng là các hình chóp tuy vẫn còn lẫn một ít các tinh thể hình kim xuất hiện.

Hình 3.1b là hình của vật liệu sau hấp phụ. Vật liệu MOF-235 không quan sát thấy sự co cụm chất đồng với sự phân tán tốt. Ngoài ra, độ bền cũng như sự ổn định cao của các hạt vật liệu còn được thể hiện với việc cấu trúc và hình dạng không có sự thay đổi đáng kể sau quá trình hấp phụ.



**Hình 3.1.** Kết quả SEM của vật liệu MOF-235 trước và sau khi tiến hành hấp phụ theo thứ tự hình a và b.



**Hình 3.2.** So sánh kết quả SEM vật liệu MOF-235 của đề tài và của tác giả Trần Nguyên Tiến (a)[1]

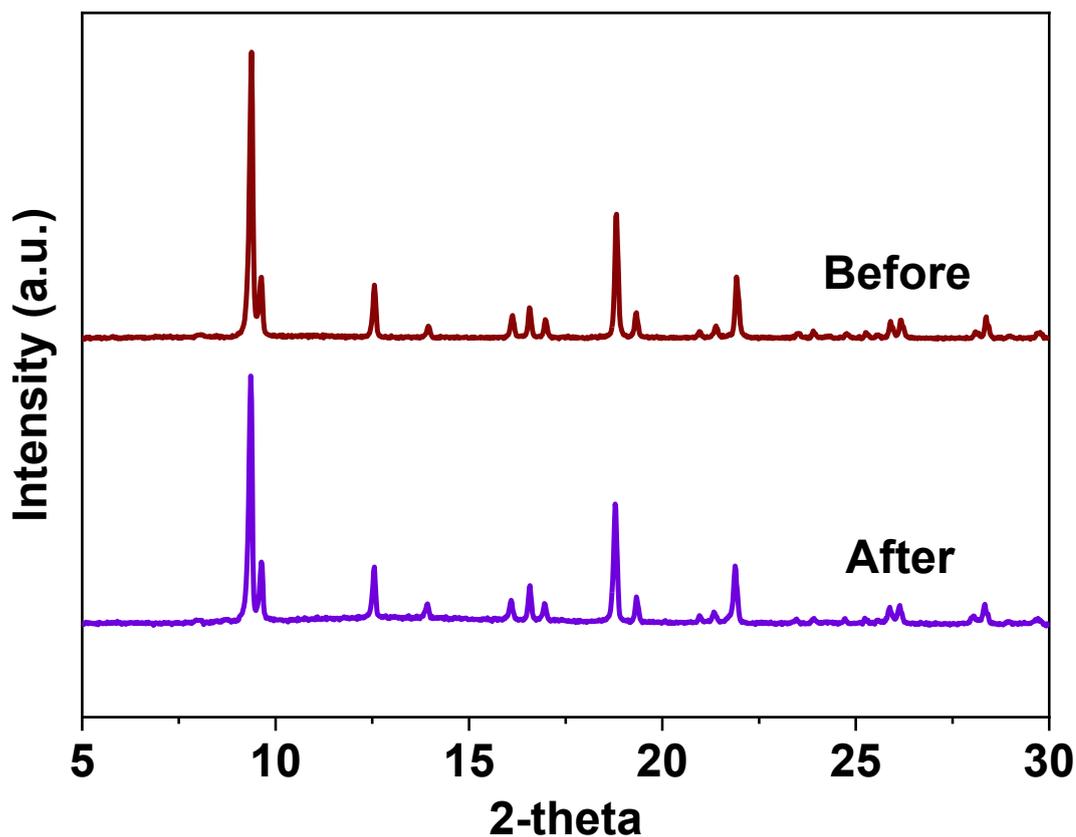
Hình 3.2 cho thấy kết quả chụp SEM của chúng tôi đã cho được các hạt MOF 235 có hình thể khá tương đồng với của tác giả Trần Nguyên Tiến (hình 3.2a), các hạt đều có dạng hình chóp nhọn, góc cạnh rõ nét, tuy nhiên vẫn còn một số hạt có bề mặt hơi thô, kích thước hạt nhỏ hơn và còn lẫn nhiều tinh thể hình kim hơn của tác giả Tiến.

### **Kết quả XRD**

Cấu trúc và thành phần pha tinh thể của vật liệu hấp phụ MOF-235 trước và sau khi thực hiện quá trình hấp phụ kháng sinh được phân tích bởi các phổ nhiễu xạ tia X (XRD) và thể hiện trong Hình 3.2.

MOF-235 cho thấy các đỉnh đặc trưng trên phổ XRD tại các góc  $2\theta = 9,4; 12,6; 16,2;$  và  $22,0^\circ$ . Kết quả này phù hợp với những nghiên cứu trước đây và cho thấy độ tinh khiết cao của vật liệu.[50] [76]

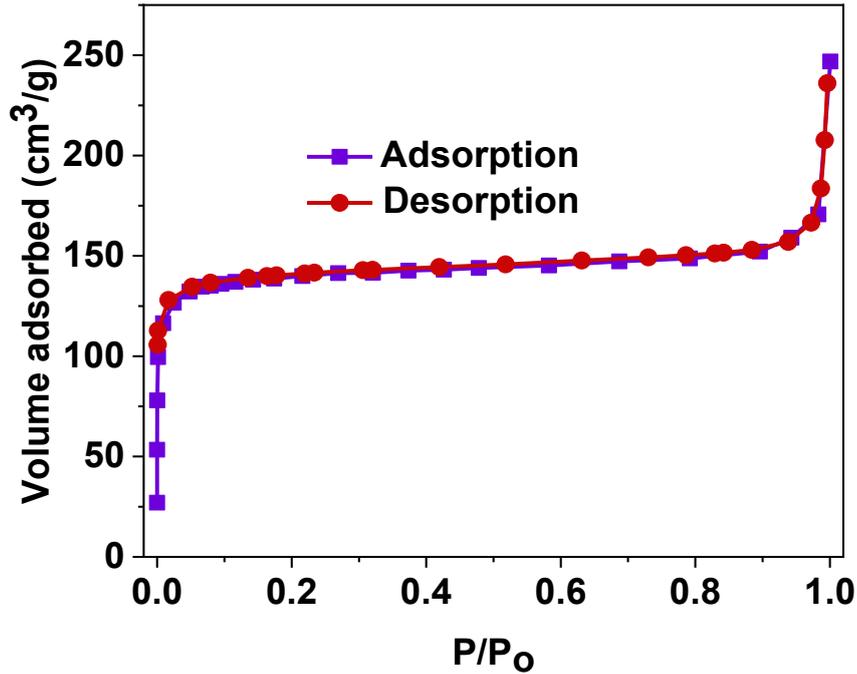
Những đỉnh đặc trưng của phổ XRD sau thí nghiệm hấp phụ vẫn sắc nét và rõ ràng, ngoại trừ có sự biến đổi nhỏ về cường độ, từ đó thấy được sự ổn định cao của MOF-235 trong hấp phụ.



**Hình 3.3.** Phổ XRD của các hạt tinh thể MOF-235 trước và sau khi thực hiện hấp phụ.

### **Kết quả BET**

Đường đẳng nhiệt hấp phụ thể hiện trong Hình 3.3 được tiến hành ở 77 K và cho thấy cấu trúc lỗ xốp cũng như diện tích bề mặt riêng của các hạt tinh thể MOF-235. Đường cong hấp phụ khí N<sub>2</sub> của MOF-235 thuộc loại I theo phân loại của IUPAC,[50, 60] cho thấy cấu trúc vi lỗ xốp của vật liệu MOF-235. Diện tích bề mặt riêng của MOF-235 xác định theo mô hình BET trong nghiên cứu này là 1069 m<sup>2</sup>/g và tổng thể tích lỗ xốp là 0.627 cm<sup>3</sup>/g. Có thể thấy các tinh thể vật liệu MOF-235 có độ xốp cao với S<sub>BET</sub> (m<sup>2</sup> /g) lớn, vì vậy rất thích hợp làm vật liệu hấp phụ.



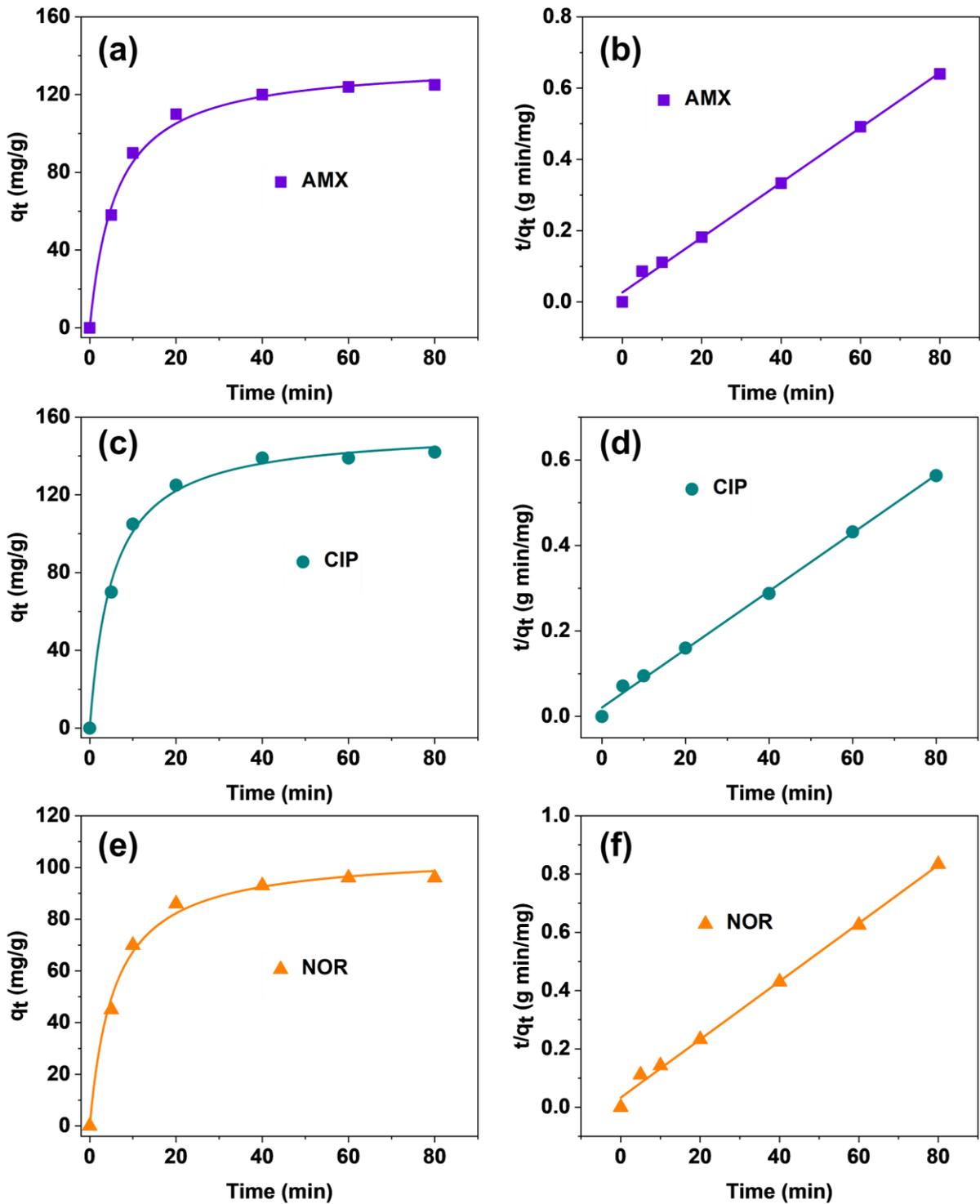
Hình 3.4. Đường cong hấp phụ N<sub>2</sub> ở 77K của MOF-235.

### 3.2. Đặc tính hấp phụ kháng sinh của vật liệu MOF-235

Chúng tôi tổng hợp MOF-235 để hấp phụ các loại kháng sinh phổ biến điển hình gồm có CIP, NOR và AMX. Các quá trình hấp phụ được tiến hành song song để so sánh và hiểu rõ hơn các đặc điểm hấp phụ các loại kháng sinh của vật liệu MOF-235.

Các quá trình được tiến hành với 30 mL kháng sinh với nồng độ là 5 mg/L và 10 mg chất hấp phụ MOF-235 ở điều kiện phòng. Các đường cong hấp phụ trên Hình 3.4 cho thấy, tại 20 phút đầu của quá trình hấp phụ, sự hấp phụ CIP, NOR và AMX của MOF-235 gia tăng mạnh mẽ. Tiếp theo đó, dung lượng hấp phụ kháng sinh của MOF-235 dần dần giảm đi và gần như không có sự thay đổi trong 20 phút cuối hấp phụ. Để mô tả rõ ràng hơn các thí nghiệm, mô hình động học biểu kiến bậc hai (2.5) được dùng cho động học hấp phụ CIP, NOR và AMX của MOF-235. Các tính toán cho thấy kết quả dung lượng hấp phụ AMX, CIP và NOR của MOF-235 lần lượt là 127,5; 145,8 và 103,6mg/g, các hệ số tương quan và các hằng số động học thu được thể hiện trong Bảng 3.1. Hệ số tương quan R<sup>2</sup> của quá trình hấp phụ AMX, CIP và NOR lần lượt là 0,992, 0,995 và 0,993, cho thấy mô hình động học biểu kiến đã sử dụng là thích hợp để mô tả quá trình hấp phụ. Đồng thời cũng chứng tỏ rằng sự hấp phụ kháng sinh của MOF-235

phụ thuộc vào phân tử kháng sinh hấp phụ trên cả các lỗ xốp và cả bề mặt của MOF-235.[57]

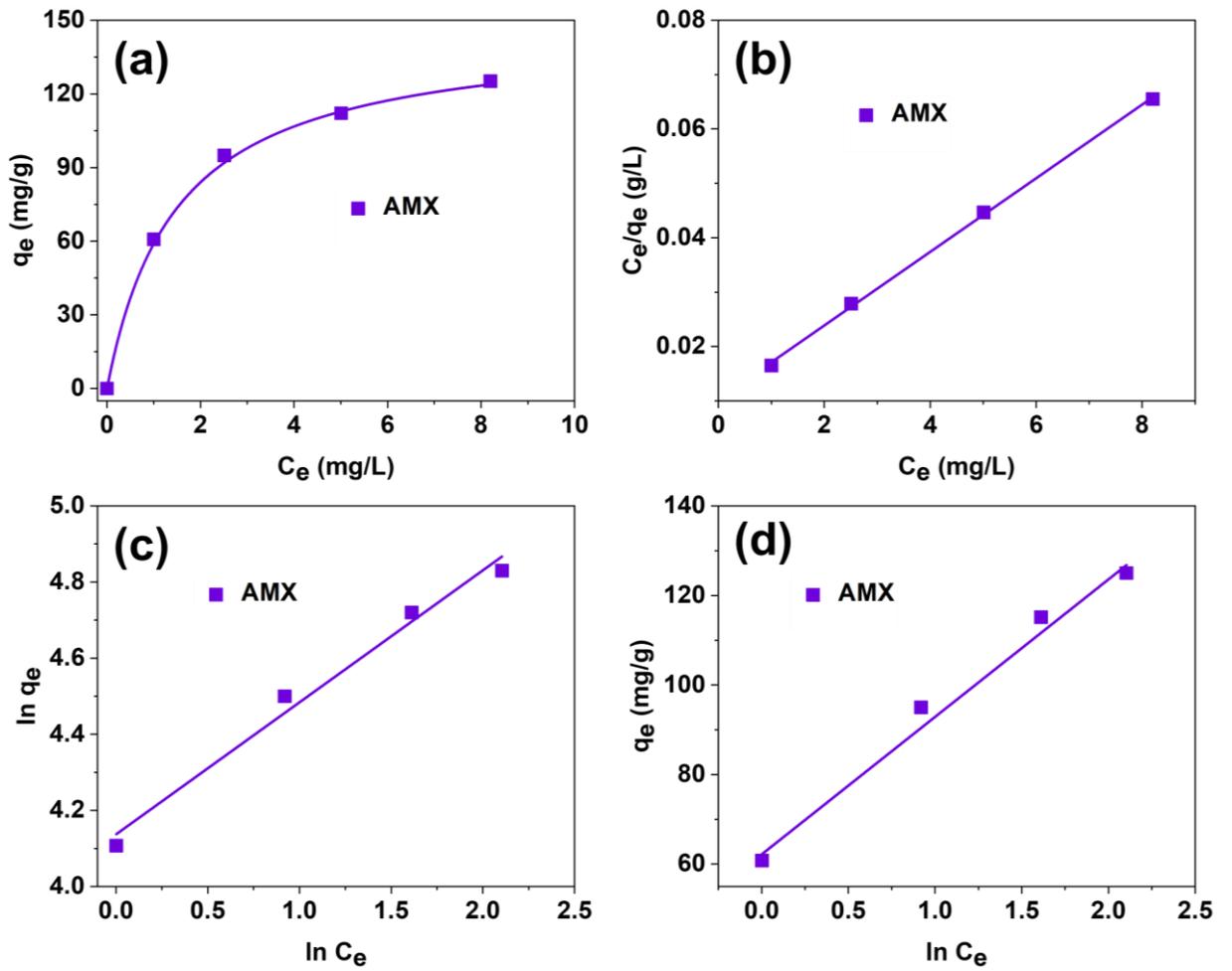


**Hình 3.5.** Đường cong hấp phụ và đồ thị phương trình động học biểu kiến bậc 2 của AMX (a, b), CIP (c, d), NOR (e, f).

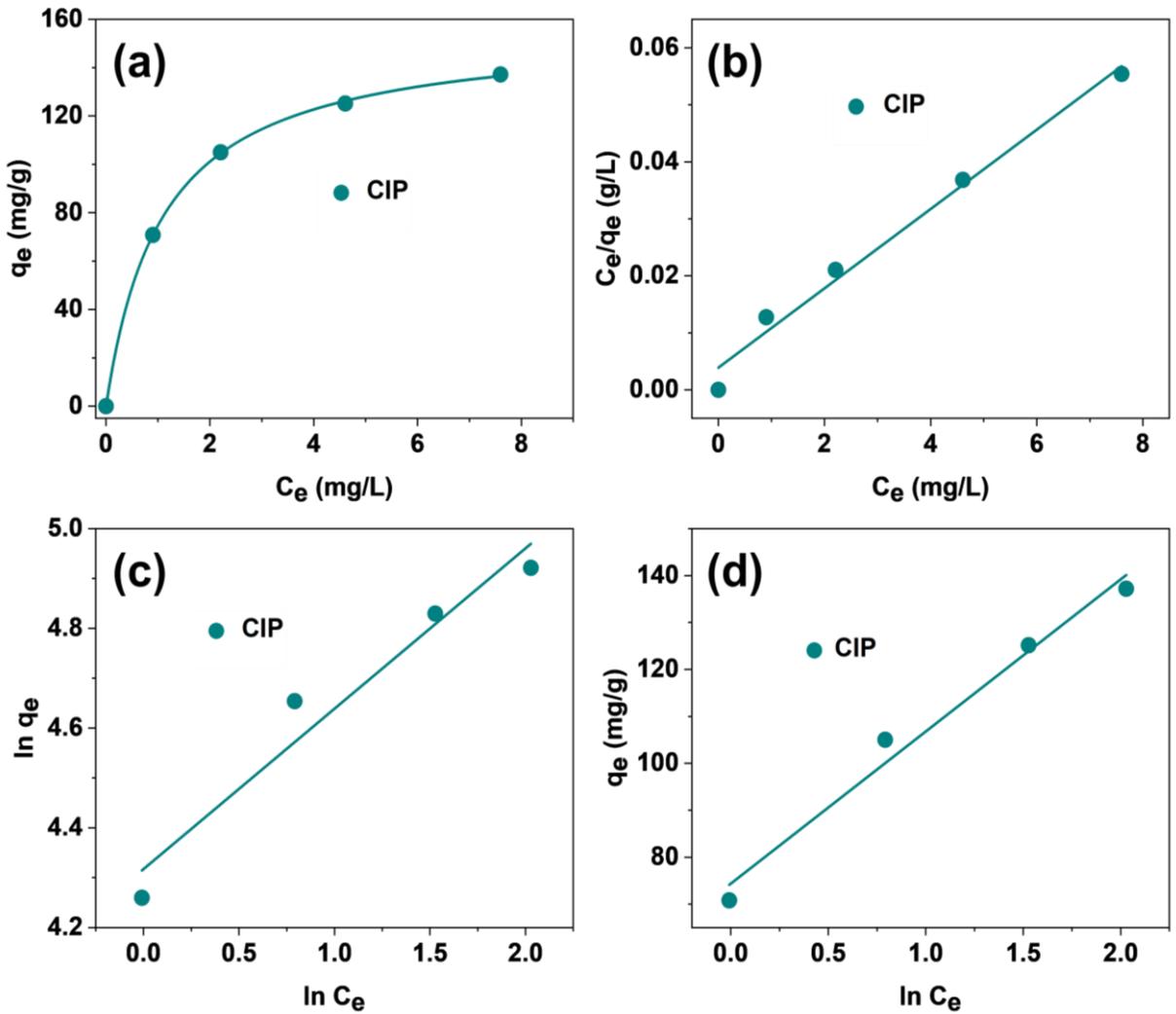
**Bảng 3.1.** Tham số của đường đẳng nhiệt và của mô hình động học hấp phụ kháng sinh của MOF-235.

<b>Mô hình</b>	<b>Tham số</b>	<b>AMX</b>	<b>CIP</b>	<b>NOR</b>
Động học biểu kiến	$q_{e,cal}$ (mg/g)	127,5	145,8	103,6
	$k_2$ (g/mg.min)	0,012	0,010	0,016
	$R^2$	0,992	0,995	0,993
Langmuir	$q_m$ (mg/g)	139,6	162,6	115,8
	$K_L$	0,66	0,92	0,57
	$R^2$	0,999	0,999	0,997
Freundlich	$K_F$	62,60	74,96	50,19
	$n$	2,88	3,10	2,99
	$R^2$	0,972	0,952	0,930
Temkin	$K_T$	30,70	32,40	25,45
	$R^2$	0,976	0,973	0,959

Các đường đẳng nhiệt hấp phụ AMX, CIP và NOR của MOF-235 ở điều kiện môi trường với 80 phút thời gian và theo mô hình Langmuir, Freundlich và Temkin được lần lượt thể hiện trong Hình 3.5; 3.6; 3.7. Dễ dàng thấy rằng trong tất cả các mô hình, giá trị của  $q_e$  tăng dần khi nồng độ ban đầu của các phân tử kháng sinh tăng lên, và dần dần thiết lập trạng thái bão hòa. Để tìm hiểu sâu hơn một cách định lượng thì các mô hình của Langmuir, Freundlich và Temkin được sử dụng.[58] Langmuir là mô hình lý thuyết mô tả sự hấp phụ của phân tử lên một bề mặt đồng nhất, giả định rằng bề mặt được phủ một lớp đơn (đơn lớp) ở trạng thái cân bằng. Các giả định chính bao gồm bề mặt có một số lượng hữu hạn các tâm hấp phụ giống hệt nhau, mỗi tâm chỉ hấp phụ một phân tử, và không có tương tác giữa các phân tử bị hấp phụ. Mô hình này được sử dụng để dự đoán khả năng hấp phụ cực đại và liên hệ với áp suất hoặc nồng độ của chất bị hấp phụ với lượng chất bị hấp phụ ở nhiệt độ không đổi.[59] Bên cạnh đó, Mô hình Freundlich mô tả quá trình hấp phụ không đồng nhất của những lớp đa phân tử chất bị hấp phụ lên bề mặt hấp phụ và thuộc loại hấp phụ vật lý. Mô hình Temkin dựa trên cơ sở các lực tương tác tĩnh điện giữa chất bị hấp phụ và chất hấp phụ.

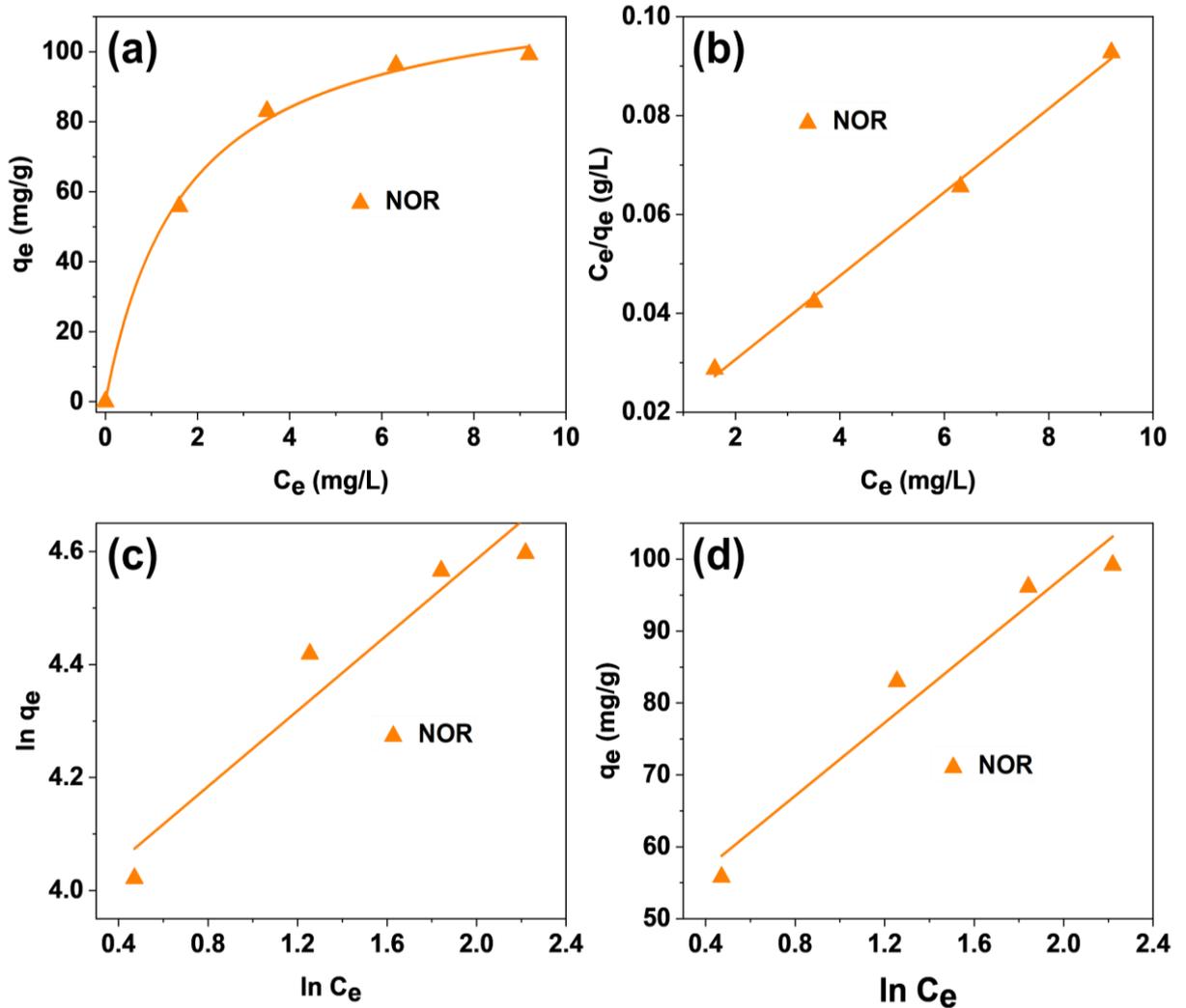


**Hình 3.6.** Đường đẳng nhiệt hấp phụ (a), biểu đồ Langmuir (b), Freundlich (c) và Temkin (d) của quá trình hấp phụ AMX của MOF-235.



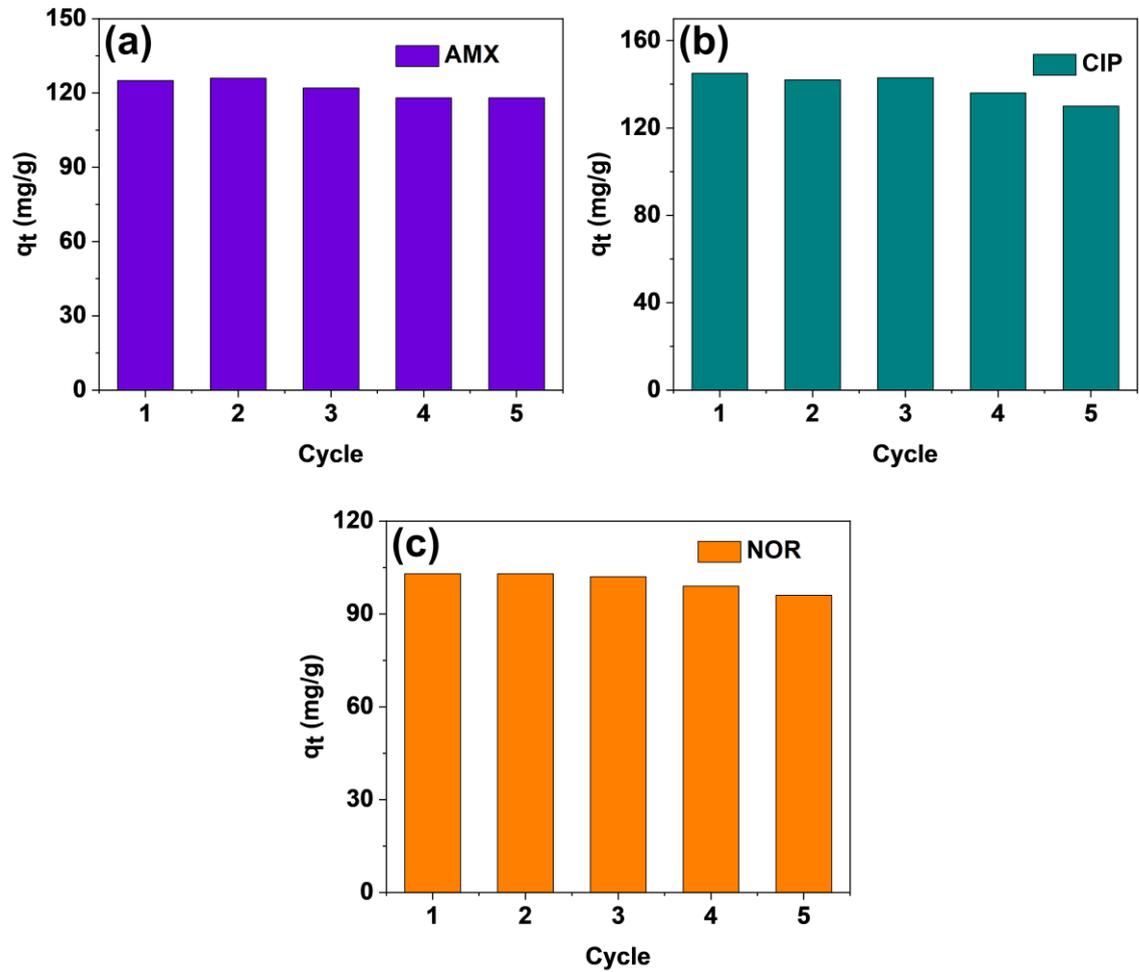
**Hình 3.7.** Đường đẳng nhiệt hấp phụ (a), biểu đồ Langmuir (b), Freundlich (c) và Temkin (d) của quá trình hấp phụ CIP của MOF-235.

Bảng 3.1 thể hiện dữ liệu và các tham số của các mô hình hấp phụ. Kết quả cho thấy với hệ số tương quan cao  $R^2$  ( $R^2 = 0,999$  (AMX),  $0,999$  (CIP) và  $0,997$  (NOR)), mô hình đẳng nhiệt Langmuir thích hợp hơn để diễn tả sự hấp phụ kháng sinh của MOF-235 so với mô hình đẳng nhiệt Temkin và Freundlich. Chứng tỏ rằng quá trình hấp phụ xảy ra là hấp phụ hóa học đơn lớp [59]. Ngoài ra, mô hình Langmuir còn cung cấp dung lượng hấp phụ tối đa có thể đạt của MOF-235 lần lượt là 139,6 mg/g (AMX), 162,6 mg/g (CIP) và 115,8 mg/g (NOR). Hiệu quả hấp phụ tốt của MOF-235 đối với các loại kháng sinh có thể được cho là do diện tích bề mặt riêng lớn cùng với hệ thống lỗ vi xộp dày đặc của MOF-235 đã làm nhiều thêm các tâm hấp phụ cho các giai đoạn hấp phụ.



**Hình 3.8.** Đường đẳng nhiệt hấp phụ (a), biểu đồ Langmuir (b), Freundlich (c) và Temkin (d) của quá trình hấp phụ NOR của MOF-235.

Một trong số những tính chất quan trọng quyết định đến khả năng sử dụng của các loại vật liệu hấp phụ đó là khả năng tái sử dụng và độ bền của vật liệu. Do đó, chúng tôi đã tiến hành nghiên cứu khả năng giải hấp, thu hồi, tái sinh và tái hấp phụ của vật liệu bằng 5 lần hấp phụ và giải hấp với cùng một lượng kháng sinh có cùng nồng độ và thực hiện trên cùng một lượng MOF 235 đã tổng hợp được. Kết quả các vòng lặp hấp phụ được chúng tôi thực hiện để làm rõ khả năng này của MOF-235. Hình 3.8 thể hiện kết quả hấp phụ AMX, CIP và NOR của MOF-235 với 5 thí nghiệm vòng lặp hấp phụ liên tiếp. Có thể thấy mức độ tái sử dụng và độ ổn định lớn của các hạt tinh thể hấp phụ MOF-235 khi dung lượng hấp phụ kháng sinh suy giảm không nhiều khi so sánh với vòng lặp hấp phụ đầu tiên.



**Hình 3.9.** Vòng lặp hấp phụ AMX (a), CIP (b), NOR (c) của MOF-235

## KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ

### 1. Kết luận

Trong phạm vi đề tài này, chúng tôi dùng phương pháp thủy nhiệt đơn giản để tổng hợp vật liệu có độ xốp cao MOF-235 và được sử dụng để hấp phụ các chất kháng sinh gồm có AMX, CIP và NOR trong môi trường nước. Sau đó, MOF-235 đã được phân tích bởi nhiều kỹ thuật đặc trưng vật liệu khác nhau gồm có XRD, SEM, BET... Kết quả thể hiện các hạt tinh thể MOF-235 có độ kết tinh, diện tích bề mặt riêng cũng như chất lượng cao.

Các kết quả nghiên cứu khả năng hấp phụ kháng sinh AMX, CIP và NOR cho thấy, trong 20 phút đầu của quá trình hấp phụ, dung lượng hấp phụ kháng sinh của MOF-235 tăng mạnh, sau đó, độ tăng dung lượng hấp phụ giảm dần và dần bão hòa. Bên cạnh đó, phân tích của mô hình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir cung cấp dung lượng hấp phụ cực đại của MOF-235 đối với AMX, CIP và NOR đạt được lần lượt là 139,6; 162,6 và 115,8 mg/g.

Ngoài ra, MOF-235 còn cho thấy chúng có thể tái sử dụng và độ bền cao với khả năng duy trì dung lượng hấp phụ cao sau 5 vòng lặp hấp phụ. Có thể thấy, MOF-235 là một vật liệu đầy hứa hẹn với khả năng hấp phụ cao các chất kháng sinh gây ô nhiễm nguồn nước.

### 2. Kiến nghị

Dựa trên các kết quả tổng hợp về hiệu quả hấp phụ của các hạt tinh thể MOF-235 đối với các loại kháng sinh khác nhau ở trên, các kiến nghị và định hướng tiếp theo của đề tài có thể bao gồm:

1/ Tiến hành đầy đủ các thí nghiệm để xác nhận các điều kiện hấp phụ tối ưu cũng như sự ảnh hưởng của các yếu tố khác tới hiệu quả hấp phụ của các hạt tinh thể MOF-235 như nhiệt độ, pH, áp suất...

2/ Nghiên cứu tổng hợp chức hóa vật liệu với các nhóm chức như  $-NH_2$ ,  $-COOH$  để nâng cao khả năng hấp phụ của MOF-235.

3/ Thực hiện tạo hình vật liệu để tiến gần hơn đến mục tiêu ứng dụng trực tiếp vật liệu hấp phụ trong thực tế ở quy mô công nghiệp.

## TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] T.N. Tiéna, T. Ngọb, T.B. Quốca, L.V. Thuậna, N.T. Tran, N. Tran, B.Q. Tran, V.T. Le, Quang xúc tác phân hủy Methyl Orange dưới tác dụng của các hạt tinh thể nano MOF-235, (2023).
- [2] H. Li, M. Eddaoudi, M. O'Keeffe, O.M. Yaghi, Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework, *nature* 402(6759) (1999) 276-279.
- [3] H. Furukawa, K.E. Cordova, M. O'Keeffe, O.M. Yaghi, The chemistry and applications of metal-organic frameworks, *Science* 341(6149) (2013) 1230444.
- [4] G. Férey, Hybrid porous solids: past, present, future, *Chemical Society Reviews* 37(1) (2008) 191-214.
- [5] M.D. Allendorf, C.A. Bauer, R. Bhakta, R. Houk, Luminescent metal-organic frameworks, *Chemical Society Reviews* 38(5) (2009) 1330-1352.
- [6] P.T. Phan, J. Hong, N. Tran, T.H. Le, The properties of microwave-assisted synthesis of metal-organic frameworks and their applications, *Nanomaterials* 13(2) (2023) 352.
- [7] H.-C. Zhou, J.R. Long, O.M. Yaghi, Introduction to metal-organic frameworks, ACS Publications, 2012, pp. 673-674.
- [8] K. Byrappa, M. Yoshimura, Handbook of Hydrothermal Technology William Andrew Publishing, NY: Royal Society of Chemistry (2001).
- [9] D. Liu, C. Zhou, Z. Yang, G. Wang, C. Kong, B. Liu, Recent progress in porous catalysts for dehydrogenation of ammonia borane, *Materials Chemistry Frontiers* 7(19) (2023) 4339-4371.
- [10] M. Muslim, A. Ali, M. Ahmad, Hydrothermal synthesis of metal-organic frameworks, *Synthesis of Metal-Organic Frameworks Via Water-based Routes*, Elsevier2024, pp. 73-92.
- [11] A. Earnshaw, N.N. Greenwood, Chemistry of the Elements, Butterworth-Heinemann Oxford1997.
- [12] S. Ghosh, S. Sharma, A.K.D.R.D. Sharma, M.A. Singh, Sciences and Allied Fields of Science, Health, Education & Environment, (2018).
- [13] N. Greenwood, A. Earnshaw, Chemistry of the elements 2nd Edition, Butterworth-Heinemann1997.
- [14] M.M. Green, H.A. Wittcoff, Organic chemistry principles and industrial practice, John Wiley & Sons2003.
- [15] M. Li, B. Subramaniam, LCA for green chemical synthesis—terephthalic acid, Reference module in earth systems and environmental sciences (2017) 387-396.
- [16] J.L. Rowsell, O.M. Yaghi, Metal-organic frameworks: a new class of porous materials, *Microporous and mesoporous materials* 73(1-2) (2004) 3-14.
- [17] M.M. Cooper, R.L. Stowe, O.M. Crandell, M.W. Klymkowsky, Organic chemistry, life, the universe and everything (OCLUE): A transformed organic chemistry curriculum, *Journal of Chemical Education* 96(9) (2019) 1858-1872.
- [18] P. Butterworth, Lehninger: principles of biochemistry (4th edn) DL Nelson and MC Cox, WH Freeman & Co., New York, 1119 pp (plus 17 pp glossary), ISBN 0-7167-4339-6 (2004), Wiley Online Library, 2005.
- [19] L. Olsson, B. Hahn-Hägerdal, Fermentation of lignocellulosic hydrolysates for ethanol production, *Enzyme and Microbial technology* 18(5) (1996) 312-331.
- [20] M. Hà, BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO TRƯỜNG ĐẠI HỌC DÂN LẬP HẢI KHÓA LUẬN TỐT NGHIỆP, (2015).
- [21] Q. Ibrahim, L. Creedon, S. Gharbia, A literature review of modelling and experimental studies of water treatment by adsorption processes on nanomaterials, *Membranes* 12(4) (2022) 360.

- [22] S. Manzi, R. Belardinelli, G. Costanza, V. Pereyra, Adsorption-Desorption Kinetics: A Review of a Classical Problem, arXiv preprint arXiv:0802.2226 (2008).
- [23] N.H. Tran, L. Hoang, L.D. Nghiem, N.M.H. Nguyen, H.H. Ngo, W. Guo, Q.T. Trinh, N.H. Mai, H. Chen, D.D. Nguyen, Occurrence and risk assessment of multiple classes of antibiotics in urban canals and lakes in Hanoi, Vietnam, *Science of the Total Environment* 692 (2019) 157-174.
- [24] S. Rodriguez-Mozaz, S. Chamorro, E. Marti, B. Huerta, M. Gros, A. Sánchez-Melsió, C.M. Borrego, D. Barceló, J.L. Balcázar, Occurrence of antibiotics and antibiotic resistance genes in hospital and urban wastewaters and their impact on the receiving river, *Water research* 69 (2015) 234-242.
- [25] M.-C. Danner, A. Robertson, V. Behrends, J. Reiss, Antibiotic pollution in surface fresh waters: Occurrence and effects, *Science of the total environment* 664 (2019) 793-804.
- [26] A.S. Oberoi, Y. Jia, H. Zhang, S.K. Khanal, H. Lu, Insights into the fate and removal of antibiotics in engineered biological treatment systems: a critical review, *Environmental science & technology* 53(13) (2019) 7234-7264.
- [27] J. Tell, D.J. Caldwell, A. Häner, J. Hellstern, B. Hoeger, R. Journal, F. Mastrocco, J.J. Ryan, J. Snape, J.O. Straub, Science-based targets for antibiotics in receiving waters from pharmaceutical manufacturing operations, *Integrated environmental assessment and management* 15(3) (2019) 312-319.
- [28] J.-L. Liu, M.-H. Wong, Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs): a review on environmental contamination in China, *Environment international* 59 (2013) 208-224.
- [29] L.J. Githinji, M.K. Musey, R.O. Ankumah, Evaluation of the fate of ciprofloxacin and amoxicillin in domestic wastewater, *Water, Air, & Soil Pollution* 219(1) (2011) 191-201.
- [30] P.K. Thai, V.N. Binh, P.H. Nhung, P.T. Nhan, N.Q. Hieu, N.T. Dang, N.K.B. Tam, N.T.K. Anh, Occurrence of antibiotic residues and antibiotic-resistant bacteria in effluents of pharmaceutical manufacturers and other sources around Hanoi, Vietnam, *Science of the Total Environment* 645 (2018) 393-400.
- [31] N. Da Le, A.Q. Hoang, T.T.H. Hoang, T.A.H. Nguyen, T.T. Duong, T.M.H. Pham, T.D. Nguyen, V.C. Hoang, T.X.B. Phung, H.T. Le, Antibiotic and antiparasitic residues in surface water of urban rivers in the Red River Delta (Hanoi, Vietnam): concentrations, profiles, source estimation, and risk assessment, *Environmental Science and Pollution Research* 28(9) (2021) 10622-10632.
- [32] C. Aggelopoulos, M. Hatzisymeon, D. Tataraki, G. Rassias, Remediation of ciprofloxacin-contaminated soil by nanosecond pulsed dielectric barrier discharge plasma: Influencing factors and degradation mechanisms, *Chemical Engineering Journal* 393 (2020) 124768.
- [33] J. Fick, H. Söderström, R.H. Lindberg, C. Phan, M. Tysklind, D.J. Larsson, Contamination of surface, ground, and drinking water from pharmaceutical production, *Environmental Toxicology and Chemistry* 28(12) (2009) 2522-2527.
- [34] Y. Zhuang, J. Luan, Improved photocatalytic property of peony-like InOOH for degrading norfloxacin, *Chemical Engineering Journal* 382 (2020) 122770.
- [35] I. Ahmad, H.A. Malak, H.H. Abulreesh, Environmental antimicrobial resistance and its drivers: a potential threat to public health, *Journal of global antimicrobial resistance* 27 (2021) 101-111.
- [36] M. Haque, M. Muneer, Photodegradation of norfloxacin in aqueous suspensions of titanium dioxide, *Journal of Hazardous materials* 145(1-2) (2007) 51-57.
- [37] F. Edi-Soetaredjo, M. Slama, L. Sellaoui, H. Ghalla, M.B.E.H. Rhouma, S. Ismadji, B. Ernst, A. Bonilla-Petriciolet, A.B. Lamine, Highlighting the single and binary adsorption mechanism of amoxicillin and doripenem on copper benzene-1, 3, 5-tricarboxylate MOF via experiments, characterization, statistical physics modelling and DFT simulation, *Chemical Engineering Journal* 474 (2023) 145633.

- [38] V. Homem, A. Alves, L. Santos, Amoxicillin removal from aqueous matrices by sorption with almond shell ashes, *International journal of environmental and analytical chemistry* 90(14-15) (2010) 1063-1084.
- [39] P. Huiras, J.K. Logan, S. Papadopoulos, D. Whitney, Local antimicrobial administration for prophylaxis of surgical site infections, *Pharmacotherapy: The Journal of Human Pharmacology and Drug Therapy* 32(11) (2012) 1006-1019.
- [40] B.R. Meyers, P. Wilkinson, M.H. Mendelson, C. Bournazos, C. Tejero, S.Z. Hirschman, Pharmacokinetics of aztreonam in healthy elderly and young adult volunteers, *The Journal of Clinical Pharmacology* 33(5) (1993) 470-474.
- [41] M. del Mar Gómez-Ramos, A. Pérez-Parada, J.F. García-Reyes, A.R. Fernández-Alba, A. Agüera, Use of an accurate-mass database for the systematic identification of transformation products of organic contaminants in wastewater effluents, *Journal of Chromatography A* 1218(44) (2011) 8002-8012.
- [42] Y. Picó, V. Andreu, Fluoroquinolones in soil—risks and challenges, *Analytical and bioanalytical chemistry* 387(4) (2007) 1287-1299.
- [43] C. Du, Z. Zhang, G. Yu, H. Wu, H. Chen, L. Zhou, Y. Zhang, Y. Su, S. Tan, L. Yang, A review of metal organic framework (MOFs)-based materials for antibiotics removal via adsorption and photocatalysis, *Chemosphere* 272 (2021) 129501.
- [44] M.A. Chayid, M.J. Ahmed, Amoxicillin adsorption on microwave prepared activated carbon from *Arundo donax* Linn: isotherms, kinetics, and thermodynamics studies, *Journal of Environmental Chemical Engineering* 3(3) (2015) 1592-1601.
- [45] A.M. Aljeboree, A.N. Alshirifi, Adsorption of Pharmaceuticals as emerging contaminants from aqueous solutions on to friendly surfaces such as activated carbon: A review, *Journal of Pharmaceutical Sciences and Research* 10(9) (2018) 2252-2257.
- [46] M.N. Alnajrani, O.A. Alsager, Removal of antibiotics from water by polymer of intrinsic microporosity: Isotherms, kinetics, thermodynamics, and adsorption mechanism, *Scientific reports* 10(1) (2020) 794.
- [47] M.Y. Zorainy, M.G. Alalm, S. Kaliaguine, D.C. Boffito, Revisiting the MIL-101 metal–organic framework: design, synthesis, modifications, advances, and recent applications, *Journal of Materials Chemistry A* 9(39) (2021) 22159-22217.
- [48] G. Férey, C. Mellot-Draznieks, C. Serre, F. Millange, J. Dutour, S. Surblé, I. Margiolaki, A chromium terephthalate-based solid with unusually large pore volumes and surface area, *Science* 309(5743) (2005) 2040-2042.
- [49] A.U. Czaja, N. Trukhan, U. Müller, Industrial applications of metal–organic frameworks, *Chemical Society Reviews* 38(5) (2009) 1284-1293.
- [50] Y. Li, G. Hou, J. Yang, J. Xie, X. Yuan, H. Yang, M. Wang, Facile synthesis of MOF 235 and its superior photocatalytic capability under visible light irradiation, *RSC advances* 6(20) (2016) 16395-16403.
- [51] J. Zhang, S. Xiang, P. Wu, D. Wang, S. Lu, S. Wang, F. Gong, X. Wei, X. Ye, P. Ding, Recent advances in performance improvement of Metal-organic Frameworks to remove antibiotics: Mechanism and evaluation, *Science of The Total Environment* 811 (2022) 152351.
- [52] F. Yu, X. Bai, M. Liang, J. Ma, HKUST-1-Derived Cu@ Cu (I)@ Cu (II)/Carbon adsorbents for ciprofloxacin removal with high adsorption performance, *Separation and purification technology* 288 (2022) 120647.
- [53] A. Esmaeili Nasrabadi, B. Ramavandi, Z. Bonyadi, Review on the utilization of metal organic frameworks (MOFs) for eliminating ibuprofen and naproxen from water sources, *Environmental Science and Pollution Research* (2025) 1-23.
- [54] L. Liu, W. Cui, C. Lu, A. Zain, W. Zhang, G. Shen, S. Hu, X. Qian, Analyzing the adsorptive behavior of Amoxicillin on four Zr-MOFs nanoparticles: Functional groups dependence of adsorption performance and mechanisms, *Journal of Environmental Management* 268 (2020) 110630.

- [55] A.R. Bagheri, M. Ghaedi, Magnetic metal organic framework for pre-concentration of ampicillin from cow milk samples, *Journal of pharmaceutical analysis* 10(4) (2020) 365-375.
- [56] J. Imanipoor, M. Mohammadi, M. Dinari, M.R. Ehsani, Adsorption and desorption of amoxicillin antibiotic from water matrices using an effective and recyclable MIL-53 (Al) metal-organic framework adsorbent, *Journal of Chemical & Engineering Data* 66(1) (2020) 389-403.
- [57] R. Abazari, A.R. Mahjoub, J. Shariati, Synthesis of a nanostructured pillar MOF with high adsorption capacity towards antibiotics pollutants from aqueous solution, *Journal of hazardous materials* 366 (2019) 439-451.
- [58] Z. Li, M. Ma, S. Zhang, Z. Zhang, L. Zhou, J. Yun, R. Liu, Efficiently removal of ciprofloxacin from aqueous solution by MIL-101 (Cr)-HSO<sub>3</sub>: the enhanced electrostatic interaction, *Journal of Porous Materials* 27(1) (2020) 189-204.
- [59] X. Guo, C. Kang, H. Huang, Y. Chang, C. Zhong, Exploration of functional MOFs for efficient removal of fluoroquinolone antibiotics from water, *Microporous and Mesoporous Materials* 286 (2019) 84-91.
- [60] F. Ghiasi, A.R. Solaimany Nazar, M. Farhadian, S. Tangestaninejad, N. Emami, Synthesis of aqueous media stable MIL101-OH/chitosan for diphenhydramine and metronidazole adsorption, *Environmental Science and Pollution Research* 29(16) (2022) 24286-24297.
- [61] P. Phayutcharoenkun, S.B. Akindoye, R. Chandran, A.N. Phan, L.T. Duong, A. Arpornwichanop, P. Prasertcharoensuk, Flexible MIL-53 (Al)/Biochar composite for enhanced norfloxacin Removal: Synergistic effects and adsorption mechanisms, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* (2025).
- [62] J. Li, H. Wang, X. Wang, J. Ye, X. Wang, B. Xue, Nickel-Doped Zn-MOF for Efficient Adsorption of Norfloxacin Antibiotic: Adsorption Behaviors and Mechanisms, *Materials Chemistry and Physics* (2025) 131005.
- [63] A.C. Sudik, A.P. Côté, O.M. Yaghi, Metal-organic frameworks based on trigonal prismatic building blocks and the new "acs" topology, *Inorganic chemistry* 44(9) (2005) 2998-3000.
- [64] E. Haque, J.W. Jun, S.H. Jung, Adsorptive removal of methyl orange and methylene blue from aqueous solution with a metal-organic framework material, iron terephthalate (MOF-235), *Journal of Hazardous materials* 185(1) (2011) 507-511.
- [65] M. Anbia, V. Hoseini, S. Sheykhi, Sorption of methane, hydrogen and carbon dioxide on metal-organic framework, iron terephthalate (MOF-235), *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 18(3) (2012) 1149-1152.
- [66] K. Salem, B.R. Zarif, F. Hosseini, C. Karami, Iron terephthalate metal-organic framework (MOF-235) modified with zinc as an efficient adsorbent for removal of tetracycline from aqueous solution, *Desalination and Water Treatment* 318 (2024) 100393.
- [67] C.-r. Xie, Y.-x. Song, G. Yang, C.-g. Sun, X. Luo, T. Wu, Porous carbon derived from MOF-235 for the adsorption of methyl orange with high capacity, *Materials Today Communications* 41 (2024) 110843.
- [68] P.T.T. Hanh, N.T.H. Phuong, Green synthesis of metal-organic framework materials MOF-199 and its adsorption of organic solvents gas, *Vietnam Journal of Catalysis and Adsorption* 12(3) (2023) 121-126.
- [69] H.Q. Tran, H.T.D. Nguyen, H. Van Nguyen, N.T. Tran, T.T. Nguyen, L.H. Ngo, T.N. Tu, Synthesizing and investigating the electrical properties of carbonized metal-organic frameworks, *Vietnam Journal of Science and Technology* 62(3) (2024) 453-462.
- [70] N.B. Manh, P.T.T. Trang, P.T.H. My, D.A. Thanh, L. Van Dung, P.T.T. Giang, V.T. Hoa, N.K. Quang, D.T. Phuong, Synthesis and application of M-BTC (M= Fe, Ni, Mn) materials as highly efficient photocatalyst in the photocatalytic degradation of reactive yellow 145 dye, *Vietnam Journal of Catalysis and Adsorption* 10(1S) (2021) 281-286.
- [71] S. Das, J. Biswas, M. Siddique, Mechanical characterization of materials using advanced microscopy techniques, *World Journal of Advanced Research and Reviews* 21(03) (2024) 274-283.

- [72] S. Kumar, V. Yadav, A. Nehra, A Review Of Characterization Tools And Techniques For Nanomaterials And Nanocomposites, *International Journal of Psychosocial Rehabilitation* 27(2) (2023) 42-53.
- [73] M. Naderi, Surface area: brunauer–emmett–teller (BET), *Progress in filtration and separation*, Elsevier2015, pp. 585-608.
- [74] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, Adsorption of gases in multimolecular layers, *Journal of the American chemical society* 60(2) (1938) 309-319.
- [75] D.M. Ruthven, *Principles of adsorption and adsorption processes*, John Wiley & Sons1984.
- [76] Y. Yang, B. Li, D. Fu, J. Chen, S. Cui, X. He, K. Liu, S. Wei, D. Li, Q. Han, Green and efficient synthesis of hierarchical porous carbon derived from MOF-235 for catalytic degradation of thiocyanate, *Green Chemistry* 25(20) (2023) 8093-8107.