



Original Article

Adsorption of Antibiotic in Aqueous Solution by a Family of Zirconium-based Metal Organic Frameworks

Le Thi Hong, Phan Thi Dao, Trinh Xuan Dai*

VNU University of Science, 19 Le Thanh Tong, Hanoi, Vietnam

Received 21st April 2025

Revised 11th January 2026; Accepted 23rd January 2026

Abstract: In this research, a family of Zirconium-based metal-organic framework, derivatives of UiO-66 (UiO-66-NO₂ và UiO-66-NH₂), was synthesized and applied to adsorption of antibiotic contaminants in aqueous solution. The materials were characterized by X-ray diffraction (XRD), Fourier-transform infrared spectroscopy (FT-IR), nitrogen adsorption-desorption (BET), and scanning electron microscope (SEM). The adsorption abilities of the materials were investigated toward Tetracycline as a representative for antibiotics. Adsorption capacities of TC on UiO-66-NO₂, and UiO-66-NH₂ were 46.08, and 33.90 mg/g, respectively. The pH significantly affected the TC adsorption of the materials. The kinetics of adsorption of TC on the materials were investigated, which were excellently fitted with pseudo-second-order. In addition, the recycle test exhibited that the adsorption ability was almost unchanged for four adsorption times. The results of the research were well discussed and explained.

Keywords: Tetracycline; metal organic framework; UiO-66-NO₂; UiO-66-NH₂.

* Corresponding author.

E-mail address: trinhxuandai@hus.edu.vn

<https://doi.org/10.25073/2588-1140/vnunst.5835>

Hấp phụ chất kháng sinh trong môi trường nước trên họ khung hữu cơ kim loại trên cơ sở zirconi

Lê Thị Hồng, Phan Thị Đào, Trịnh Xuân Đại*

Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội, 19 Lê Thánh Tông, Hà Nội, Việt Nam

Nhận ngày 21 tháng 4 năm 2025

Chỉnh sửa ngày 11 tháng 01 năm 2026; Chấp nhận đăng ngày 23 tháng 01 năm 2026

Tóm tắt: Trong nghiên cứu này, các vật liệu khung hữu cơ kim loại UiO-66-NO₂ và UiO-66-NH₂ là dẫn xuất của UiO-66 được tổng hợp theo phương pháp nhiệt dung môi để hấp phụ chất kháng sinh Tetracycline (TC) trong môi trường nước. Các vật liệu khung hữu cơ kim loại được xác định đặc trưng bằng các phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD), hồng ngoại phân xạ (FT-IR), hấp phụ-giải hấp khí nitơ (BET). Khả năng hấp phụ TC của các khung hữu cơ kim loại được khảo sát và so sánh với nhau. Dung lượng hấp phụ tetracycline của vật liệu UiO-66-NO₂ là 46,08 mg/g, cao gấp 1,5 lần so với vật liệu UiO-66-NH₂ (33,90 mg/g). Động học của quá trình hấp phụ đã được nghiên cứu và so sánh với các mô hình động học bậc nhất, bậc hai, Elovich và mô hình khuếch tán nội hạt. Kết quả cho thấy, động học hấp phụ TC trên các vật liệu này phù hợp với mô hình bậc 2. Khả năng tái sử dụng của các vật liệu cũng đã được khảo sát. Kết quả thực nghiệm cho thấy, khả năng loại bỏ TC vẫn duy trì ở 52% sau 4 chu kỳ sử dụng.

Từ khóa: Tetracycline; khung hữu cơ kim loại; vật liệu hấp phụ; UiO-66-NO₂; UiO-66-NH₂.

1. Mở đầu

Tetracycline là một loại kháng sinh điển hình được sử dụng rộng rãi để điều trị các bệnh nhiễm trùng do vi khuẩn Gram dương và Gram âm gây ra ở cả người và động vật. Ngoài ra, nó còn được sử dụng làm chất kích thích tăng trưởng trong chăn nuôi gia súc [1]. Do có hoạt tính kháng khuẩn phổ rộng, dễ hấp thu và giá thành rẻ nên tetracycline được dùng phổ biến và hiện đứng thứ hai về sản xuất và tiêu thụ trên thế giới [2]. Tuy nhiên, sau khi dùng thuốc thì con người và động vật không hấp thu hoàn toàn mà hơn 70% kháng sinh được bài tiết và thải ra ngoài môi trường ở dạng có hoạt tính [3]. Với đặc tính ưa nước cao, độ bay hơi thấp, cấu trúc hóa học ổn định và không phân hủy sinh học khiến chúng bền trong môi trường nước và gây ô nhiễm môi trường tự nhiên. Hậu quả rõ nhất là gây ra sự biến đổi của các vi khuẩn kháng

kháng sinh, làm mất cân bằng hệ sinh thái và gây ảnh hưởng nghiêm trọng đến sức khỏe của con người như ức chế sự phát triển của xương, thiếu máu bất sản và gây ung thư,...[4]. Ngoài ra, việc sử dụng phân động vật làm nguồn phân bón trong đất nông nghiệp có thể làm tăng dần nồng độ tetracycline và các sản phẩm thoái hóa của chúng trong đất. Các vi khuẩn kháng thuốc trong đất sẽ phát triển, thấm vào đất và trầm tích rồi đi vào mạch nước ngầm, nước mặt gây ô nhiễm nguồn nước. Do vậy, việc loại bỏ kháng sinh trong môi trường nước là một vấn đề rất quan trọng.

Hiện nay, có nhiều phương pháp xử lý thường được sử dụng để loại bỏ TC bao gồm hấp phụ [5-7], oxy hóa nâng cao [8], phân hủy sử dụng chất xúc tác [9] và màng phản ứng sinh học [10, 11]. Trong đó, hấp phụ được coi là một phương pháp nhanh chóng để xử lý chất ô nhiễm, hoạt động hiệu quả với nhiều loại thuốc kháng sinh khác nhau. Hấp phụ được biết đến như một kỹ thuật xanh, thân thiện với môi trường, quy trình xử lý đơn giản, thiết bị trong

* Tác giả liên hệ.

Địa chỉ email: trinxuandai@hus.edu.vn

<https://doi.org/10.25073/2588-1140/vnunst.5835>

công nghệ xử lý không đòi hỏi phức tạp, chi phí hoạt động thấp, hiệu quả cao. Ngoài ra, hấp phụ là một phương pháp linh hoạt do dễ dàng biến tính và điều chỉnh bề mặt vật liệu. Trong số các chất hấp phụ khác nhau được sử dụng cho phương pháp này, vật liệu khung hữu cơ-kim loại (MOF) đã thu hút sự chú ý đáng kể do diện tích bề mặt riêng đặc biệt cao của chúng [12].

Khung hữu cơ kim loại là lớp vật liệu xốp được hình thành từ các đơn vị vô cơ là các ion kim loại hoặc các cụm ion kim loại được liên kết với nhau thông qua các phối tử hữu cơ tạo nên với khung cấu trúc linh động, có thể thay đổi kích thước lỗ xốp và có diện tích bề mặt lớn. Nhờ các đặc điểm này mà số lượng nghiên cứu về MOFs ngày càng tăng trong những thập kỷ gần đây ở rất nhiều lĩnh vực khác nhau như hấp phụ, phân tách khí và chất lỏng, xúc tác, y sinh, ... Về khả năng hấp phụ thuốc kháng sinh, MOFs đã nổi lên như một vật liệu đầy hứa hẹn. Bin Wang và cộng sự công bố rằng MOF với tâm Zr (IV) BUT-12 và BUT-13 là chất hấp phụ ưu việt để loại bỏ kháng sinh nitrofurazone (NZF) and nitrofurantoin (NFT) với khả năng hấp phụ lên tới 1265,82 và 1478,11 mg/g [13]. Trong một nghiên cứu khác, M.R.Azhar và cộng sự đã tổng hợp HKUST-1 để hấp phụ kháng sinh sulfachloropyridazine (SCP) và phát hiện ra rằng khả năng hấp phụ của vật liệu đạt tới 384 mg/g [14]. Kaining Wang đã báo cáo rằng khả năng hấp phụ tetracycline của MOF tâm Zr(VI) UiO-66-(COOH)₂/GO khoảng 164,91 mg/g [15]. Những kết quả này đã mở ra một lớp vật liệu hấp phụ thuốc kháng sinh có nhiều triển vọng.

Nhóm các khung hữu cơ kim loại UiO-66 (University of Oslo) và các dẫn xuất của nó thuộc họ MOF trên cơ sở zirconium, được biết đến là một trong những MOF có độ bền lớn nhất vì có số phối trí lớn giữa nút kim loại và cầu liên kết hữu cơ, giúp bảo vệ nút kim loại khỏi sự tấn công của hóa chất, do vậy chúng bền trong các dung môi như nước, ethanol, DMF và hóa chất. Các khung hữu cơ này được nghiên cứu phổ biến trong các ứng dụng hấp phụ và hầu hết chúng đều cho thấy khả năng hấp phụ vượt trội. Trong số đó, UiO-66-NO₂ và UiO-66-NH₂ là hai dẫn xuất của UiO-66 với sự

khác biệt ở nhóm chức -NO₂ và -NH₂ trên vòng thơm, mang lại các đặc tính hấp phụ vượt trội. Nhóm -NO₂ với tính axit cao giúp tăng cường khả năng tương tác với các chất hữu cơ có tính bazơ hoặc giàu electron, trong khi nhóm -NH₂ với tính bazơ yếu tạo liên kết hydro hiệu quả với các chất mang tính axit. Hai MOF này được ứng dụng chủ yếu trong hấp phụ các phẩm nhuộm [17]. UiO-66-NO₂ hấp phụ hiệu quả các chất hữu cơ giàu electron nhờ tương tác π - π và liên kết hydro, còn UiO-66-NH₂ lại thích hợp với các chất chứa nhóm chức phân cực nhờ khả năng tạo liên kết mạnh với amino. Sự kết hợp này giúp tối ưu hóa hiệu quả xử lý ô nhiễm môi trường.

Do vậy, nghiên cứu này đã khảo sát khả năng hấp phụ của UiO-66-X (X = NO₂, NH₂) loại bỏ thuốc kháng sinh tetracycline (TC). Các đặc tính của vật liệu được xác định bằng cách sử dụng các kỹ thuật hấp phụ-giải hấp khí nitơ, FT-IR và XRD. Các đường đẳng nhiệt Langmuir và Freundlich đã được xác định, khả năng hấp phụ và động học của quá trình hấp phụ cũng như việc tái sử dụng được khảo sát. Nghiên cứu này cho thấy các vật liệu đầy tiềm năng cho ứng dụng xử lý dư lượng chất kháng sinh trong môi trường nước.

2. Thực nghiệm và các phương pháp nghiên cứu

2.1. Hóa chất

Hóa chất sử dụng trong nghiên cứu bao gồm: Zirconium(IV) chloride (ZrCl₄, Sigma-Aldrich, 99,9%), 2-Nitroterephthalic acid (H₂BDC-NO₂, Acros Organics 98%), 2-Aminoterephthalic acid (H₂BDC-NH₂, Acros Organics 98%), N,N-Dimethylformamide (DMF, Wako Chemical Industries Ltd, 99+%), Tetracycline (C₂₂H₂₄N₂O₈.HCl, Aladdin 96%). Các hóa chất này được sử dụng trực tiếp mà không cần qua bất kỳ bước tinh chế nào.

2.2. Tổng hợp vật liệu

Vật liệu khung hữu cơ kim loại UiO-66-NO₂ được tổng hợp theo phương pháp nhiệt dung môi như trong các nghiên cứu đã công bố trước đây [12, 16, 17]: hòa tan 0,28 g H₂BDC-

NO₂ và 0,3 g ZrCl₄ trong 60 mL DMF có mặt 0,46 mL nước khử ion làm chất điều biến. Chuyển dung dịch vào bình cầu, sau đó khuấy và gia nhiệt ở nhiệt độ 100 °C trong 20 giờ. Sau khi phản ứng kết thúc, ly tâm để thu chất rắn, sau đó rửa chất rắn bằng dung dịch methanol trước khi sấy khô thu được chất rắn dạng bột có màu trắng là tinh thể UiO-66-NO₂.

Quy trình tổng hợp UiO-66-NH₂ được thực hiện tương tự nhưng sử dụng H₂BDC-NH₂ thay vì dùng H₂BDC-NO₂.

2.3. Xác định đặc trưng của vật liệu

Các đặc tính của các vật liệu khung hữu cơ kim loại được xác định qua các phương pháp: nhiễu xạ tia X (XRD) trên thiết bị Empyrean (PANalytical) với tia phát xạ Cu K α có bước sóng $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$, góc quét $2\theta = 5-40^\circ$ và tốc độ quét $0,006^\circ/\text{s}$; Phổ hồng ngoại FT-IR trên thiết bị FTIR Affinity - 1S (Shimadzu) trong vùng số sóng từ $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$; Đẳng nhiệt hấp phụ - giải hấp N₂ trên thiết bị Quantachrome ở 77K. Trong đó, các mẫu được sấy khô trong tủ sấy chân không ở 100 °C trong 3 giờ trước khi đi.

2.4. Khảo sát khả năng hấp phụ của các vật liệu

2.4.1. Khảo sát mô hình đẳng nhiệt hấp phụ

Chuẩn bị các bình Erlenmeyer chứa 20 mL dung dịch TC có nồng độ đã chọn trong khoảng 10-200 mg/L. Thêm 0,01 g chất hấp phụ vào dung dịch trước khi lắc trên máy lắc IKA-HS 501 digital ở 25 °C. Sau một thời gian nhất định, hút 1 mL dung dịch và tiến hành ly tâm ngay để loại bỏ vật liệu. Nồng độ còn lại của TC trong dung dịch được xác định bằng cách đo trên máy quang phổ UV-VIS F7G32AA của Agilent Technologies ở bước sóng 360 nm.

Nồng độ của thuốc kháng sinh hấp phụ lên các vật liệu MOFs được tính như sau:

$$q = \frac{C_0 - C_t}{M} \cdot V \quad (1)$$

Trong đó, C₀ và C_t lần lượt là nồng độ TC tại thời điểm ban đầu và thời điểm t (mg/L), M là khối lượng của MOFs (g) và V là thể tích của dung dịch (L).

Hiệu quả xử lý TC được tính như sau:

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

Trong đó, C₀ và C_t lần lượt là nồng độ MB tại thời điểm ban đầu và thời điểm t (mg/L).

2.4.2. Khảo sát mô hình động học hấp phụ

Thí nghiệm được tiến hành bằng cách cho 0,01 g vật liệu vào các bình tam giác chứa 20 mL dung dịch TC với các nồng độ là 20 ppm, 40 ppm và 60 ppm. Sau đó, dung dịch được lắc đều trên máy lắc ở 25 °C. Sau mỗi 5 phút, lấy 1 mL dung dịch ra và tiến hành ly tâm ngay để loại bỏ vật liệu. Nồng độ thuốc kháng sinh còn lại trong dung dịch được đo bằng máy quang phổ UV-VIS (model F7G32AA) của Agilent Technologies.

2.4.3. Khả năng tái sử dụng của vật liệu

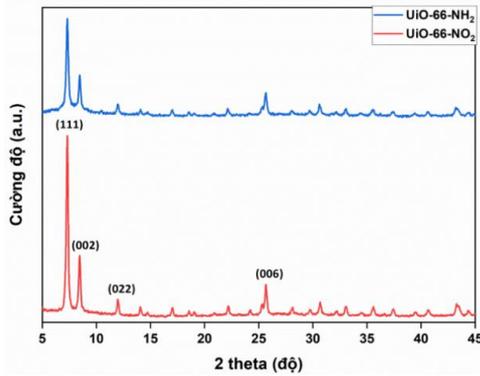
Quá trình khảo sát khả năng tái sử dụng của vật liệu được tiến hành để đánh giá độ bền và hiệu suất tái sử dụng. Sau mỗi lần hấp phụ, vật liệu sẽ được thu hồi qua ly tâm, rồi ngâm vào dung dịch Ethanol 96° để rửa sạch các chất hấp phụ bám trên bề mặt. Tiếp theo, vật liệu sẽ được rửa nhiều lần bằng nước khử ion đến khi đạt độ pH không đổi, đảm bảo TC đã được loại bỏ hoàn toàn. Sau đó, vật liệu được sấy khô và tiến hành khảo sát khả năng hấp phụ TC theo quy trình đã nêu trên. Quá trình này được lặp lại 4 lần để đánh giá khả năng tái sử dụng của vật liệu.

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Đặc trưng của vật liệu

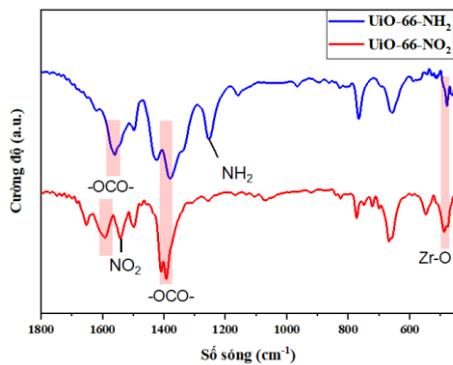
3.1.1. Giảm nhiễu xạ tia X (XRD)

Giảm nhiễu xạ tia X của các vật liệu MOFs ở Hình 1 cho thấy sự có mặt của các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng cho cấu trúc lập phương tâm diện của họ khung hữu cơ kim loại UiO-66 (Zr) [17] chẳng hạn như các peak ở góc $2\theta = 7,3; 8,4; 11,9$ và $25,6^\circ$ tương ứng với các mặt phẳng (111), (002), (022) và (006). Tính toán kích thước tinh thể trung bình theo phương pháp Debye-Scherrer cho thấy, tinh thể UiO-66-NO₂ có kích thước khoảng 44,2 nm so với UiO-66-NH₂ với kích thước 39,8 nm. Điều này cũng phù hợp với kết quả xác định diện tích bề mặt riêng của các vật liệu.



Hình 1. Giải đồ XRD của các vật liệu MOFs.

3.1.2. Phổ hồng ngoại (IR) của các vật liệu



Hình 2. Phổ FTIR của các vật liệu MOFs.

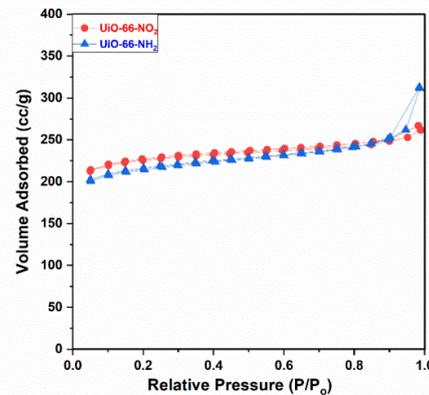
Có thể quan sát thấy các peak tại các số sóng $1563-1587\text{ cm}^{-1}$ và $1380-1390\text{ cm}^{-1}$ đặc trưng cho dao động của nhóm cacboxylat liên kết với kim loại trung tâm, cùng với đó dao động đặc trưng của liên kết Zr-O được thấy ở số sóng khoảng 487 cm^{-1} [17]. Ngoài ra, với vật liệu UiO-66-NO₂ có thêm peak đặc trưng của nhóm -NO₂ tại số sóng 1542 cm^{-1} [17] và vật liệu UiO-66-NH₂ có peak đặc trưng của nhóm -NH₂ tại 1252 cm^{-1} [18].

3.1.3. Diện tích bề mặt riêng của các vật liệu

Kết quả phân tích đẳng nhiệt hấp phụ - giải hấp N₂ của các vật liệu MOFs được thể hiện ở Hình 3. Có thể thấy hình dạng đường cong hấp phụ - giải hấp N₂ của các vật liệu MOFs thuộc dạng I theo phân loại của IUPAC, đặc trưng cho vật liệu vi mao quản. Theo đó, diện tích bề mặt riêng của vật liệu UiO-66-NO₂ là $1129,84\text{ m}^2/\text{g}$ và của vật liệu UiO-66-NH₂ là $1039,50\text{ m}^2/\text{g}$.

Nhóm -NO₂ là nhóm hút điện tử mạnh, giúp tạo ra môi trường axit xung quanh liên kết giữa Zr và cầu hữu cơ, làm giảm khả năng hình thành liên kết hydro nội phân tử giữa các cầu hữu cơ. Điều này dẫn đến cấu trúc ít bị co rút, do đó giữ được độ xốp và diện tích bề mặt cao hơn. Mặt khác, nhóm -NH₂ là nhóm đẩy điện tử, có khả năng hình thành liên kết hydro nội phân tử, dẫn đến cấu trúc chặt sít hơn dẫn đến diện tích bề mặt thấp hơn.

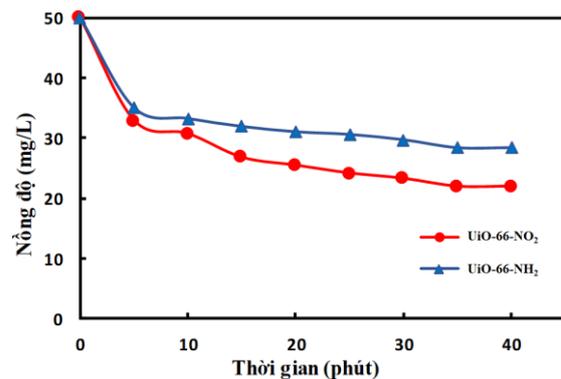
Có thể thấy, các vật liệu khung hữu cơ kim loại dẫn xuất của vật liệu UiO-66 có diện tích bề mặt lớn, phù hợp với mục đích sử dụng làm chất hấp phụ.



Hình 3. Đường đẳng nhiệt hấp phụ - giải hấp N₂ của các vật liệu MOFs.

3.2. Sự hấp phụ của Tetracycline lên các hạt nano UiO-66-NO₂ và UiO-66-NH₂

3.2.1. Thời gian cân bằng hấp phụ



Hình 4. Thời gian cân bằng hấp phụ của TC lên các vật liệu MOFs.

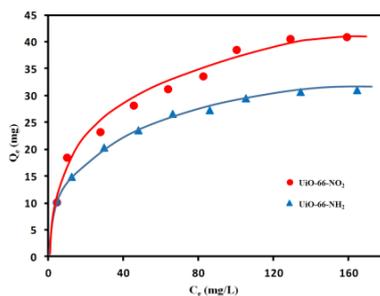
Sự hấp phụ của TC lên các vật liệu MOFs được thể hiện trong Hình 4. Có thể thấy, tại thời điểm bắt đầu quá trình hấp phụ, diện tích bề mặt cũng như các tâm hấp phụ trên bề mặt UiO-66-X rất lớn, nên tốc độ hấp phụ trong khoảng 5 phút đầu rất nhanh. Tốc độ hấp phụ ban đầu rất nhanh có thể được lý giải do sự hiện diện của các tâm hoạt động trên bề mặt vật liệu MOF, bao gồm các nhóm chức (-NO₂, -NH₂), các tâm zirconium chưa bão hòa phối trí, và hệ thống vi mao quản. Các tâm hoạt động này tạo nên sự tương tác mạnh với các phân tử TC thông qua các tương tác π - π , liên kết hydro và tương tác tĩnh điện. Khi quá trình hấp phụ diễn ra, các tâm hấp phụ dần bị chiếm giữ, dẫn đến diện tích bề mặt khả dụng giảm và sự cạnh tranh giữa các phân tử TC tăng lên, từ đó làm giảm tốc độ hấp phụ.

3.2.2. Đường đẳng nhiệt hấp phụ

Đường đẳng nhiệt hấp phụ thể hiện sự hấp phụ TC lên MOFs được biểu diễn bằng đường đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir dưới dạng phương trình sau [19] và được biểu diễn trong Hình 5.

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

Trong đó: q_e là dung lượng hấp phụ tại thời điểm cân bằng (mg/g), q_{\max} là dung lượng hấp phụ cực đại (mg/g), C_e là nồng độ TC tại thời điểm cân bằng (mg/L) và K_L là hằng số hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir (L/mg).



Hình 5. Đường đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir của sự hấp phụ TC trên MOFs.

Nhìn vào đường đẳng nhiệt hấp phụ ở Hình 5 ta thấy, ở nồng độ TC thấp, các tâm hấp phụ hoạt động có nhiều trên bề mặt vật liệu nên lượng TC bị hấp phụ tăng mạnh cho đến khi các

tâm hấp phụ hoạt động giảm xuống và đạt trạng thái bão hòa. Đồ thị cũng cho thấy, khả năng hấp phụ cực đại TC của UiO-66-NO₂ là 46,08 mg/g trong khi dung lượng hấp phụ cực đại của UiO-66-NH₂ là 33,90 mg/g. Diện tích bề mặt riêng của vật liệu hấp phụ ảnh hưởng trực tiếp đến dung lượng hấp phụ cực đại, do diện tích lớn hơn đồng nghĩa với số lượng tâm hấp phụ lớn hơn và khả năng tiếp xúc tốt hơn giữa chất bị hấp phụ với vật liệu. Trong nghiên cứu này, vật liệu UiO-66-NO₂ có diện tích bề mặt riêng là 1129,84 m²/g, cao hơn so với diện tích bề mặt riêng của UiO-66-NH₂ (1039 m²/g), dẫn đến dung lượng hấp phụ TC đạt 46,08 mg/g so với 33,90 mg/g. Tuy nhiên, mức độ gia tăng dung lượng hấp phụ không hoàn toàn phụ thuộc vào diện tích bề mặt, do còn chịu ảnh hưởng bởi bản chất của nhóm chức, khả năng tạo liên kết như liên kết hydro, tương tác π - π và đặc điểm của mao quản. Do đó, nhóm chức -NO₂ cũng đóng vai trò quan trọng trong việc nâng cao dung lượng hấp phụ cực đại của vật liệu UiO-66-NO₂. Điều này cũng hoàn toàn phù hợp với kết quả mà nhóm nghiên cứu đã công bố trước đây khi khảo sát khả năng hấp phụ của UiO-66-NO₂ đối với 2 phân màu có bản chất điện tích khác nhau là metyl cam và xanh metylen [17].

Hình 6 cho thấy các mô hình hấp phụ đẳng nhiệt biến đổi Freundlich và Langmuir.

Mô hình Langmuir giả định rằng sự hấp phụ các chất hòa tan lên các chất hấp phụ tiến hành thông qua sự hình thành một lớp phân tử thuốc kháng sinh đồng nhất duy nhất trên bề mặt của chất hấp phụ. Phương trình tương ứng cho đường đẳng nhiệt Langmuir được biểu diễn như sau [20]:

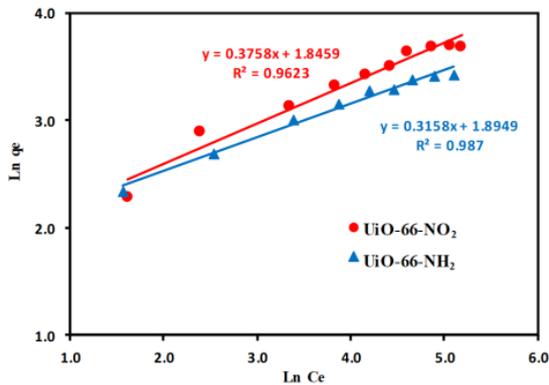
$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_{\max}} + \frac{C_e}{q_{\max}} \quad (4)$$

So với Langmuir, mô hình Freundlich xem xét tính không đồng nhất của bề mặt chất hấp phụ chẳng hạn như lực đẩy giữa các phân tử thuốc kháng sinh bị hấp phụ. Phương trình thực nghiệm của đường đẳng nhiệt Freundlich được biểu diễn như sau:

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \cdot \ln C_e \quad (5)$$

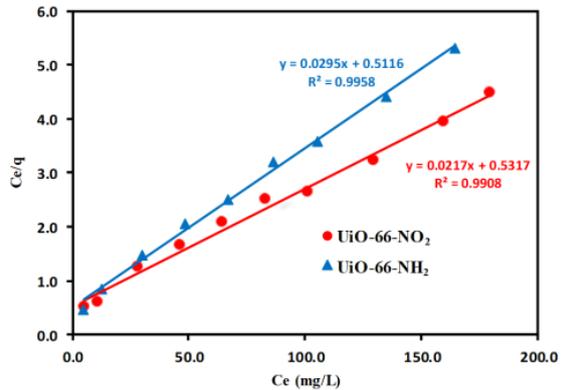
Trong đó q_e là dung lượng hấp phụ tại thời điểm cân bằng (mg/g), C_e là nồng độ TC tại thời điểm cân bằng (mg/L) và K_F (L/mg) và n là hằng số hấp phụ Freundlich

Phương trình (4) và (5) giúp phân tích được sự hồi quy tuyến tính giữa $\ln q_e$ và $\ln C_e$, giữa C_e/q_e và C_e . Các giá trị của hệ số tương quan R^2 cho thấy rằng cả hai mô hình đều có thể được sử dụng để mô tả chính xác động học của sự



hấp phụ TC lên MOFs. Tuy nhiên các giá trị R^2 của mô hình Langmuir trong cả ba trường hợp đều là 0,99 lớn hơn R^2 của mô hình Freundlich (0,96 - 0,98). Do đó mô hình Langmuir phù hợp hơn để mô tả quá trình hấp phụ TC.

Độ hấp phụ đơn lớp cực đại (q_{max}), đại diện cho khả năng hấp phụ của chất hấp phụ, được tính tương ứng với UiO-66-NO₂ và UiO-66-NH₂ lần lượt là 46,08 và 33,90 mg/g.



Hình 6. Các mô hình đẳng nhiệt hấp phụ biến đổi: (trái) Freundlich, và (phải) Langmuir.

3.2.3. Động học hấp phụ

Các mô hình động học được áp dụng để dự đoán khả năng và xu hướng hấp phụ TC bởi các vật liệu MOFs bao gồm: mô hình động học biểu kiến bậc 1, bậc 2, mô hình Evolich và mô hình khuếch tán nội hạt. Mức độ tuyến tính của các dữ liệu thực nghiệm theo mô hình được đánh giá bằng hệ số tương quan R^2 .

Mô hình động học biểu kiến bậc 1

Trong mô hình động học biểu kiến bậc 1, động học của quá trình hấp phụ được giả định là tỷ lệ thuận với số tâm hoạt động của chất hấp phụ và nồng độ của chất bị hấp phụ. Phương trình động học tương ứng được viết như sau:

$$\text{Log}(q_e - q_t) = \text{log } q_e - \frac{k_1}{2.303} t \quad (6)$$

Trong đó: q_e và q_t là dung lượng hấp phụ tại thời điểm cân bằng và tại thời điểm t (mg/g); k_1 là hằng số tốc độ hấp phụ bậc 1 biểu kiến (phút⁻¹)

Áp dụng dữ liệu thực nghiệm vào dạng tuyến tính của phương trình (6), thu được mối tương quan rất tốt trong quá trình hấp phụ TC

của UiO-66-NO₂ ($R^2 > 0,96$) và UiO-66-NH₂ ($R^2 > 0,98$) cho thấy sự phù hợp của quá trình hấp phụ TC với mô hình này.

Mô hình động học biểu kiến bậc 2

Mô hình này giả định rằng tốc độ của quá trình hấp phụ tỷ lệ thuận với số tâm hoạt động sẵn có của chất hấp phụ, dạng tuyến tính của mô hình được viết như sau:

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (7)$$

Trong đó: k_2 là hằng số tốc độ hấp phụ bậc 2 biểu kiến (g/mg.phút)

Áp dụng dữ liệu thực nghiệm vào dạng tuyến tính của phương trình (7), thu được mối tương quan rất tốt của quá trình hấp phụ TC của các MOFs với mô hình động học biểu kiến bậc 2 ($R^2 > 0,99$). Giá trị tốc độ phản ứng tăng khi nồng độ dung dịch bị hấp phụ tăng từ 20 ppm đến 60 ppm mà không phải là hằng số, điều này cho thấy quá trình hấp phụ chịu ảnh hưởng bởi nhiều yếu tố khác nhau. Giá trị k_2 cho thấy tốc độ hấp phụ TC của UiO-66-NO₂ nhanh hơn so với UiO-66-NH₂.

Mô hình Elovich

Sự giảm tốc độ hấp phụ có liên quan theo cấp số nhân với sự gia tăng số lượng các chất được hấp phụ

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \quad (8)$$

α (mg/g. thời gian) và β (g/mg) lần lượt biểu diễn tốc độ hấp phụ ban đầu và hằng số Elovich liên quan đến mức độ bao phủ bề mặt của quá trình hấp phụ.

Mô hình Elovich phù hợp với số liệu thực nghiệm trong đó hệ số tương quan $R^2 > 0,98$. Sự phù hợp của mô hình này cũng chỉ ra rằng năng lượng hấp phụ trên các hạt hấp phụ của vật liệu vật liệu UiO-66-NO₂ và UiO-66-NH₂ là không đồng nhất, có thể do tính chất bề mặt khác nhau của UiO-66-NO₂ và UiO-66-NH₂, sự có mặt của các nhóm nitro (-NO₂) và amino (-NH₂) có thể tạo ra các trạng thái hấp phụ khác nhau trên bề mặt vật liệu, dẫn đến sự không đồng nhất trong năng lượng hấp phụ.

Mô hình khuếch tán nội hạt

Mô hình khuếch tán nội hạt được sử dụng để mô tả quá trình khuếch tán của chất hấp phụ trong các lỗ xốp của chất hấp phụ. Ngoài ra, nó còn có thể xác định khuếch tán trong hạt có

phải là yếu tố quyết định tốc độ hấp phụ hay không.

$$q_t = k \cdot t^{1/2} + C \quad (9)$$

Trong đó: k (mg/g.phút^{1/2}) là hằng số tốc độ khuếch tán trong hạt; C là hằng số

Mô hình khuếch tán nội hạt cho kết quả phù hợp vừa phải với dữ liệu thực nghiệm của vật liệu UiO-66-NO₂ và rất cao với dữ liệu thực nghiệm của vật liệu UiO-66-NH₂ cho thấy sự khuếch tán nội hạt là yếu tố xác định tốc độ hấp phụ. Hằng số tốc độ k_{id} của mô hình khuếch tán nội hạt của quá trình hấp phụ TC trên vật liệu UiO-66-NH₂ lớn hơn UiO-66-NO₂ và có sự thay đổi khi tăng nồng độ chất bị hấp phụ. Trong trường hợp nồng độ TC là 40 ppm, hằng số tốc độ khuếch tán nội hạt là 0,919 mg/g.phút^{1/2} (UiO-66-NO₂) và 3,874 mg/g.phút^{1/2} (UiO-66-NH₂) cao hơn các trường hợp nồng độ TC là 20 ppm và 60 ppm cho thấy tốc độ khuếch tán nội hạt trong trường hợp sử dụng 0,01 g vật liệu đối nồng độ chất TC là 40 ppm là lớn nhất.

Sự tương quan của dữ liệu thực nghiệm với các mô hình động học được trình bày ở Bảng 1.

Bảng 1. Hệ số tương quan của dữ liệu thực nghiệm với các mô hình động học

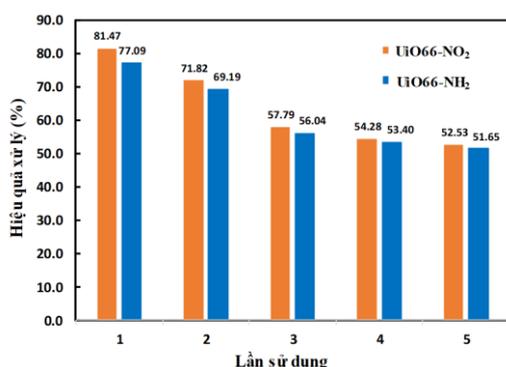
Vật liệu hấp phụ	Nồng độ TC	Hệ số tương quan R ²			
		Bậc 1	Bậc 2	Elovich	Khuếch tán nội hạt
UiO-66-NO ₂	20 ppm	0,9835	0,9961	0,9908	0,9599
	40 ppm	0,9702	0,9934	0,9885	0,9308
	60 ppm	0,9691	0,9976	0,9884	0,9049
UiO-66-NH ₂	20 ppm	0,9844	0,996	0,9893	0,9928
	40 ppm	0,9965	0,9922	0,9908	0,9954
	60 ppm	0,9943	0,99	0,9822	0,998

Hệ số tương quan R² của quá trình hấp phụ TC trên vật liệu UiO-66-NO₂ và UiO-66-NH₂ đối với 4 mô hình động học biểu kiến bậc 1, bậc 2, mô hình Elovich và mô hình khuếch tán nội hạt đều cao (R² > 0,9) cho thấy dữ liệu thực nghiệm đều phù hợp với cả 4 mô hình này. Tuy nhiên đối với UiO-66-NO₂, dữ liệu thực nghiệm

khi được tính toán theo mô hình động học bậc 2 cho hệ số tương quan cao nhất (R² > 0,99), đối với UiO-66-NH₂ dữ liệu thực nghiệm khi được tính toán theo mô hình động học bậc 2 và mô hình khuếch tán nội hạt cho hệ số tương quan cao hơn (R² > 0,99) hai mô hình động học còn lại. Điều này cho thấy quá trình hấp phụ TC của

vật liệu UiO-66-NO₂ phù hợp nhất với động học biểu kiến bậc 2, quá trình hấp phụ TC của vật liệu UiO-66-NH₂ phù hợp nhất với động học biểu kiến bậc 2 và khuếch tán nội hạt.

3.2.4. Khả năng tái sử dụng và đề xuất cơ chế hấp phụ TC của vật liệu



Hình 7. Kết quả khảo sát khả năng tái sử dụng của MOFs.

Qua 4 chu kỳ sử dụng, hiệu suất hấp phụ của các vật liệu MOF giảm xuống còn khoảng 52%. Điều này có thể được cho là do một phần TC bị hấp phụ bất thuận nghịch do liên kết mạnh giữa TC với nhóm chức hoặc tâm Zr⁴⁺, hoặc hình thành tương tác π - π hoặc liên kết hydro trong lỗ mao quản. Điều này làm cho các tâm này không còn hoạt động trong các chu kỳ tiếp theo.

Tetracycline là một phân tử có nhiều nhóm chức phân cực (-OH, -NH₂, -CONH) có khả năng ion hóa tùy thuộc và pH của dung dịch. ở pH trung tính, TC tồn tại chủ yếu ở dạng anion (TC⁻) do mất proton từ các nhóm phenolic -OH (pK_a \approx 3.3) và amin (pK_a \approx 7.7). Trong khi đó, các vật liệu UiO-66-NO₂ và UiO-66-NH₂ có điểm đẳng điện ở khoảng 4, tức là tại pH trung tính, bề mặt của cả hai vật liệu đều mang điện tích âm. Do vậy, tương tác tĩnh điện không phải là cơ chế chính trong quá trình hấp phụ TC ở pH này, quá trình hấp phụ chủ yếu được thúc đẩy bởi các cơ chế sau: i) Tương tác π - π giữa vòng thơm của TC và các vòng benzen trong khung hữu cơ kim loại. Đặc biệt, nhóm -NO₂ có khả năng hút electron, làm tăng hiệu ứng π - π stacking với các phân tử giàu electron như TC; ii) Liên kết hydro giữa các nhóm chức -OH,

-NH₂, -COOH trong cấu trúc TC với các nhóm chức trên vật liệu MOF. Vật liệu UiO-66-NH₂ có khả năng tạo liên kết hydro mạnh hơn với các nhóm cho proton trên TC; và iii) Tương tác phối trí giữa các tâm Zr chưa bão hòa trong khung hữu cơ với các nhóm electron trên TC (Nhóm -OH, -NH₂, cacbonyl) tạo thành các liên kết như axit - bazơ Lewis.

Kết quả thí nghiệm và phân tích cơ chế có thể thấy, sự khác biệt về nhóm chức -NO₂ và -NH₂ trong cấu trúc vật liệu ảnh hưởng rõ rệt đến kiểu tương tác và hiệu suất hấp phụ.

4. Kết luận

Các vật liệu khung hữu cơ kim loại UiO-66-NO₂ và UiO-66-NH₂ được tổng hợp thành công để hấp phụ chất kháng sinh Tetracycline (TC) trong môi trường nước. Các đặc tính hấp phụ của TC trên UiO-66-NO₂ và UiO-66-NH₂ được nghiên cứu. Quá trình hấp phụ TC bởi vật liệu UiO-66-NO₂ và UiO-66-NH₂ phù hợp nhất với mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir. Động học của quá trình hấp phụ đã được nghiên cứu và so sánh với các mô hình biểu kiến bậc nhất, biểu kiến bậc hai, Elovich và mô hình khuếch tán nội hạt và cho thấy sự phù hợp với cả 4 mô hình này, tuy nhiên phù hợp nhất với mô hình biểu kiến bậc 2. Khả năng tái sử dụng của các vật liệu cũng đã được nghiên cứu và cho thấy khả năng loại bỏ TC khỏi nước thải vẫn đạt khoảng 52% sau 4 lần sử dụng.

Tài liệu tham khảo

- [1] T. Gan, Z. Shi, J. Sun, Y. Liu, Simple and Novel Electrochemical Sensor for the Determination of Tetracycline Based on Iron/zinc Cations-exchanged Montmorillonite Catalyst, *Talanta*, Vol. 121, 2014, pp. 187-193, <https://doi.org/10.1016/J.TALANTA.2014.01.002>.
- [2] L. Fan et al., Novel Al-doped UiO-66-NH₂ Nano-adsorbent with Excellent Adsorption Performance for Tetracycline: Adsorption Behavior, Mechanism, and Application Potential, *J. Environ. Chem. Eng.*, Vol. 11, No. 2, 2023, pp. 109292, <http://doi.org/10.1016/J.JECE.2023.109292>.

- [3] A. Sapkota et al., Aquaculture Practices and Potential Human Health Risks: Current Knowledge and Future Priorities, *Environ. Int.*, Vol. 34, No. 8, 2008, pp. 1215-1226, <http://doi.org/10.1016/J.ENVINT.2008.04.009>.
- [4] C. M. F. Calixto, P. Cervini, É. T. G. Cavalheiro, Determination of Tetracycline in Environmental Water Samples at a Graphite-polyurethane Composite Electrode, *J. Braz. Chem. Soc.*, Vol. 23, No. 5, 2012, pp. 938-943, <http://doi.org/10.1590/S0103-50532012000500020>.
- [5] N. Liu et al., Sorption of Tetracycline on Organo-Montmorillonites, *J. Hazard. Mater.*, Vol. 225-226, 2012, pp. 28-35, <http://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2012.04.060>.
- [6] R. A. Figueroa, A. A. Mackay, Sorption of Oxytetracycline to Iron Oxides and Iron Oxide-Rich Soils, *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 39, No. 17, 2005, pp. 6664-6671, <http://doi.org/10.1021/ES048044L>.
- [7] Y. Sun et al., Preparation of Activated Carbon Derived from Cotton Linter Fibers by Fused NaOH Activation and its Application for Oxytetracycline (OTC) Adsorption, *J. Colloid Interface Sci.*, Vol. 368, No. 1, 2012, pp. 521-527, <http://doi.org/10.1016/J.JCIS.2011.10.067>.
- [8] C. Wang, X. Pan, Y. Fan, Y. Chen, W. Mu, The Oxidative Stress Response of Oxytetracycline in the Ciliate *Pseudocohnilembus Persalinus*, *Environ. Toxicol. Pharmacol.*, Vol. 56, 2017, pp. 35-42, <http://doi.org/10.1016/J.ETAP.2017.08.019>.
- [9] C. Zhao, H. Deng, Y. Li, Z. Liu, Photodegradation of Oxytetracycline in Aqueous by 5A and 13X Loaded with TiO₂ under UV Irradiation, *J. Hazard. Mater.*, Vol. 176, No. 1-3, 2010, pp. 884-892, <http://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2009.11.119>.
- [10] T. H. Le, C. Ng, N. H. Tran, H. Chen, K. Y. H. Gin, Removal of Antibiotic Residues, Antibiotic Resistant Bacteria and Antibiotic Resistance Genes in Municipal Wastewater by Membrane Bioreactor Systems, *Water Res.*, Vol. 145, 2018, pp. 498-508, <http://doi.org/10.1016/J.WATRES.2018.08.060>.
- [11] N. H. Tran, K. Y. H. Gin, Occurrence and Removal of Pharmaceuticals, Hormones, Personal Care Products, and Endocrine Disrupters in a Full-Scale Water Reclamation Plant, *Sci. Total Environ.*, Vol. 599-600, 2017, pp. 1503-1516, <http://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2017.05.097>.
- [12] S. Cheng, P. Xie, Z. Yu, R. Gu, Y. Su, Enhanced Adsorption Performance of UiO-66 Via Modification with Functional Groups and Integration into Hydrogels, *Environ. Res.*, Vol. 212, No. PC, 2022, pp. 113354, <http://doi.org/10.1016/j.envres.2022.113354>.
- [13] B. Wang et al., Highly Stable Zr(IV)-Based Metal-Organic Frameworks for the Detection and Removal of Antibiotics and Organic Explosives in Water, *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 138, No. 19, 2016, pp. 6204-6216, <http://doi.org/10.1021/JACS.6B01663>.
- [14] M. R. Azhar, H. R. Abid, H. Sun, V. Periasamy, M. O. Tade, S. Wang, Excellent Performance of Copper Based Metal Organic Framework in Adsorptive Removal of Toxic Sulfonamide Antibiotics from Wastewater, *J. Colloid Interface Sci.*, Vol. 478, 2016, pp. 344-352, <http://doi.org/10.1016/J.JCIS.2016.06.032>.
- [15] K. Wang, J. Wu, M. Zhu, Y. Z. Zheng, X. Tao, Highly Effective pH-universal Removal of Tetracycline Hydrochloride Antibiotics by UiO-66-(COOH)₂/GO Metal-organic Framework Composites, *J. Solid State Chem.*, Vol. 284, No. December 2019, 2020, pp. 121200, <http://doi.org/10.1016/j.jssc.2020.121200>.
- [16] D. X. Trinh, T. P. N. Tran, T. Taniike, Fabrication of New Composite Membrane Filled with UiO-66 Nanoparticles and its Application to Nanofiltration, *Sep. Purif. Technol.*, Vol. 177, 2017, pp. 249-256, <http://doi.org/10.1016/J.SEPPUR.2017.01.004>.
- [17] H. T. Dinh, N. T. Tran, D. X. Trinh, Investigation into the Adsorption of Methylene Blue and Methyl Orange by UiO-66-NO₂ Nanoparticles, *J. Anal. Methods Chem.*, Vol. 2021, 2021, <http://doi.org/10.1155/2021/5512174>.
- [18] X. Fang et al., High-efficiency Adsorption of Norfloxacin using Octahedral UiO-66-NH₂ Nanomaterials: Dynamics, Thermodynamics, and Mechanisms, *Appl. Surf. Sci.*, Vol. 518, 2020, pp. 146226, <http://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2020.146226>.
- [19] J. Wang, X. Guo, Adsorption Isotherm Models: Classification, Physical Meaning, Application and Solving Method, *Chemosphere*, Vol. 258, 2020, pp. 127279, <http://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127279>.
- [20] F. Nekouei, S. Nekouei, I. Tyagi, V. K. Gupta, Kinetic, Thermodynamic and Isotherm Studies for Acid Blue 129 Removal from Liquids using Copper Oxide Nanoparticle-modified Activated Carbon as a Novel Adsorbent, *J. Mol. Liq.*, Vol. 201, 2015, pp. 124-133, <http://doi.org/10.1016/j.molliq.2014.09.027>.