

BỘ GIÁO DỤC
VÀ ĐÀO TẠO

VIỆN HÀN LÂM KHOA HỌC
VÀ CÔNG NGHỆ VIỆT NAM

HỌC VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ



ĐẶNG THANH TRÚC

**NGHIÊN CỨU TỔNG HỢP VẬT LIỆU KHUNG HỮU CƠ
KIM LOẠI TỪ SẢN PHẨM TÁI CHẾ CHAI NHỰA PET
LÀM VẬT LIỆU HẤP PHỤ**

LUẬN VĂN THẠC SĨ KHOA HỌC VẬT CHẤT

**Ngành: Hóa vô cơ
Mã số: 8440113**

NGƯỜI HƯỚNG DẪN KHOA HỌC:

1. TS. Hoàng Lê Thủy Thùy Trang
2. TS. Nguyễn Ngọc Phương

Hoàng Lê Thủy Thùy Trang

Nguyễn Ngọc Phương

Tp. Hồ Chí Minh – Năm 2026

LỜI CAM ĐOAN

Tôi xin cam đoan đề tài nghiên cứu trong luận văn này là công trình nghiên cứu của tôi dựa trên những tài liệu, số liệu do chính tôi tự tìm hiểu và nghiên cứu. Chính vì vậy, các kết quả nghiên cứu đảm bảo trung thực và khách quan nhất. Đồng thời, kết quả này chưa từng xuất hiện trong bất cứ một nghiên cứu nào. Các số liệu, kết quả nêu trong luận văn là trung thực nếu sai tôi hoàn chịu trách nhiệm trước pháp luật.

Tác giả luận văn ký và ghi rõ họ tên



ĐẶNG THANH TRÚC

LỜI CẢM ƠN

Tôi xin trân trọng cảm ơn Ban Lãnh đạo Phòng Đào tạo cùng các đơn vị chức năng của Học viện Khoa học và Công nghệ đã luôn quan tâm, hỗ trợ và tạo điều kiện thuận lợi trong suốt quá trình tôi học tập, triển khai và hoàn thành luận văn thạc sĩ.

Đồng thời, tôi xin bày tỏ sự tri ân sâu sắc đến quý Thầy Cô Khoa Hóa học – Học viện Khoa học và Công nghệ, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam. Những bài giảng tâm huyết, sự hướng dẫn tận tình cùng các chia sẻ giàu giá trị về kiến thức chuyên môn và kinh nghiệm nghiên cứu của quý Thầy Cô đã góp phần quan trọng trong việc nâng cao nền tảng học thuật cũng như hỗ trợ tôi hoàn thành nghiên cứu một cách hiệu quả.

Đặc biệt, tôi xin trân trọng gửi lời cảm ơn chân thành đến TS. Hoàng Lê Thụy Thùy Trang – Viện Khoa học Công nghệ Ứng dụng, Trường Đại học Văn Lang và TS. Nguyễn Ngọc Phương – Viện Công nghệ tiên tiến, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam đã dành nhiều thời gian hướng dẫn, định hướng khoa học và truyền đạt những kinh nghiệm nghiên cứu quý báu trong lĩnh vực tổng hợp và ứng dụng vật liệu khung hữu cơ – kim loại (MOFs). Sự hỗ trợ tận tâm về chuyên môn cùng với những điều kiện nghiên cứu thuận lợi mà quý Thầy, Cô đã tạo dựng đã góp phần quan trọng giúp tôi thực hiện và hoàn thành đề tài “Nghiên cứu tổng hợp vật liệu khung hữu cơ kim loại từ sản phẩm tái chế chai nhựa PET làm vật liệu hấp phụ”, đạt được các mục tiêu đề ra.

Tôi xin trân trọng cảm ơn Ban Lãnh đạo Viện Khoa học Liên ngành, Trường Đại học Nguyễn Tất Thành – nơi tôi đang công tác, cùng các đơn vị chức năng liên quan đã tạo điều kiện thuận lợi về không gian nghiên cứu, cơ sở vật chất, hệ thống trang thiết bị thí nghiệm và các hỗ trợ kỹ thuật cần thiết. Sự hỗ trợ này đã đóng vai trò quan trọng, giúp tôi triển khai các nội dung nghiên cứu một cách hiệu quả và hoàn thành luận văn thạc sĩ đúng tiến độ, đáp ứng các mục tiêu đã đề ra.

Trong suốt quá trình triển khai đề tài nghiên cứu, tôi đã nhận được sự hỗ trợ và chia sẻ quý báu từ TS. Nguyễn Văn Kiều cùng các anh chị và đồng nghiệp. Những đóng góp về chuyên môn, các ý kiến tư vấn thiết thực cũng như sự hỗ trợ tận tình từ mọi người đã tạo nên môi trường làm việc thuận lợi, giúp tôi giải quyết hiệu quả các vấn đề trong nghiên cứu và hoàn thành đề tài theo đúng mục tiêu đề ra. Tôi xin trân trọng bày tỏ lòng cảm ơn chân thành.

Sau cùng, tôi xin bày tỏ lòng tri ân sâu sắc đến gia đình, đặc biệt là ba mẹ, cùng bạn bè, những người luôn bên cạnh sẻ chia, động viên và là nguồn động lực tinh thần to lớn giúp tôi kiên trì theo đuổi mục tiêu, hoàn thành đề tài nghiên cứu cũng như chương trình học tập đã đề ra.

MỤC LỤC

LỜI CAM ĐOAN	i
LỜI CẢM ƠN	ii
MỤC LỤC	iii
DANH MỤC CÁC KÝ HIỆU, CÁC CHỮ CÁI VIẾT TẮT	v
DANH MỤC BẢNG BIỂU	vii
DANH MỤC HÌNH ẢNH	viii
DANH MỤC SƠ ĐỒ	ix
MỞ ĐẦU	1
1. Lý do chọn đề tài	1
2. Mục tiêu nghiên cứu	3
3. Nội dung nghiên cứu	3
4. Cơ sở khoa học và tính thực tiễn của đề tài	4
5. Những đóng góp của luận văn	5
Chương 1. TỔNG QUAN VỀ NGHIÊN CỨU	6
1.1. Tổng quan về ô nhiễm kháng sinh và TC	6
1.1.1. Hiện trạng ô nhiễm nguồn nước từ dư lượng kháng sinh TC	6
1.1.2. Cấu trúc hóa học và tính chất của TC	6
1.1.3. Các phương pháp xử lý TC trong môi trường nước	7
1.2. Tổng quan về vật liệu MOFs và UiO-66(Zr)	8
1.2.1. Giới thiệu	8
1.2.2. Tính chất và tiềm năng ứng dụng xử lý ô nhiễm nước của vật liệu UiO-66	9
1.3. Tổng quan về nhựa	10
1.3.1. Giới thiệu chung	10
1.3.2. Phân loại nhựa	10
1.3.3. Nhựa PET	11
1.3.4. Một số phương pháp phân giải nhựa PET	12
1.3.5. Tổng hợp vật liệu UiO-66 từ nguồn TPA tái chế	14
Chương 2. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU	17
2.1. Đối tượng nghiên cứu	17

2.2. Hóa chất, thiết bị và dụng cụ.....	17
2.3. Quy trình thực nghiệm.....	18
2.3.1. Thu gom, xử lý và phân giải chai nhựa PET thành TPA.....	18
2.3.2. Tổng hợp vật liệu UiO-66(Zr) từ TPA thương mại và TPA tái chế.....	19
2.3.3. Khảo sát khả năng hấp phụ TC	20
2.3.4. Xác định pH điểm không điện tích (pHpzc)	25
Chương 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN	27
3.1. Kết quả phân tích cấu trúc TPA, tính chất hóa lý của vật liệu và cơ chế hình thành vật liệu	27
3.1.1. Kết quả phân tích cấu trúc TPA tái chế từ chai nhựa PET	27
3.1.2. Kết quả phân tích tính chất hóa lý của vật liệu UiO-66(Zr)	29
3.1.3. Cơ chế hình thành vật liệu UiO-66(Zr).....	38
3.2. Kết quả khảo sát hấp phụ TC của vật liệu UiO-66(Zr)	39
3.2.1. Kết quả khảo sát ảnh hưởng của pH đối với dung lượng hấp phụ TC của vật liệu.....	39
3.2.2. Kết quả khảo sát động học hấp phụ	42
3.2.3. Kết quả khảo sát đẳng nhiệt hấp phụ	45
3.2.4. Cơ chế hấp phụ.....	49
KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ.....	51
DANH MỤC TÀI LIỆU THAM KHẢO	53

DANH MỤC CÁC KÝ HIỆU, CÁC CHỮ CÁI VIẾT TẮT

Viết tắt	Viết đầy đủ (Tiếng Việt)	Viết đầy đủ (Tiếng Anh)
BHET		Bis(2-hydroxyethyl) terephthalate
TC		Tetracycline Hydrochloride
MOFs	Vật liệu khung hữu cơ - kim loại	Metal-Organic Frameworks
TPA	Axit terephthalic	Axit Terephthalic
PET		Poly(ethylene terephthalate)
Pnec		Predicted No-Effect Concentrations
XRD	Nhiễu xạ tia X	X-ray diffraction
SEM	Kính hiển vi điện tử quét	Scanning Electron Microscopy
EDX	Phân tích năng lượng tia X	Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy
BET		Brunauer-emmett-teller
FTIR	Phổ hồng ngoại biến đổi Fourier	Fourier Transform Infrared
cTPA	Axit terephthalic thương mại	Commercial Terephthalic acid
rTPA	Axit terephthalic tái chế	Terephthalic acid Reuse
UV-vis	Quang phổ tử ngoại - khả kiến	Ultraviolet - Visible
EG		Ethylene glycol
DMT		Dimethyl terephthalate
BHETA		Bis(2-hydroxyethylene) terephthalic acid
DEG		Diethylene glycol
SBU	Đơn vị cấu trúc thứ cấp	Secondary Building Units
PBU	Đơn vị cấu trúc sơ cấp	Primary Building Unit
¹ H-NMR	Phổ cộng hưởng từ hạt nhân proton	Proton Nuclear Magnetic Resonance
¹³ C-NMR	Phổ cộng hưởng từ hạt nhân carbon ¹³ C	Carbon Nuclear Magnetic Resonance

δ	Độ dịch chuyển hóa học	Chemical shift (ppm)
DMSO		Dimethyl sulfoxide

DANH MỤC BẢNG BIỂU

Bảng 1 Các nghiên cứu về vật liệu MOFs tổng hợp từ nguồn phối tử hữu cơ tái chế	15
Bảng 2 Các nghiên cứu tổng hợp UiO-66(Zr) từ nguồn phối tử hữu cơ tái chế	15
Bảng 3 Kết quả phân tích phổ của TPA	28
Bảng 4 Các thông số nhiễu xạ và kích thước tinh thể của vật liệu UiO-66(Zr)	31
Bảng 5 Tổng hợp các thông số hấp phụ–giải hấp N ₂ của hai vật liệu UiO-66(Zr) ...	37
Bảng 6 Mô hình động học giả bậc 1, bậc 2 của UiO-66(Zr)-cTPA và UiO-66(Zr)-cTPA	44
Bảng 7 Thông số mô hình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir và Freundlich	47
Bảng 8 Dung lượng hấp phụ TC cực đại của một số vật liệu MOFs	48

DANH MỤC HÌNH ẢNH

Hình 1.1 Cấu trúc hóa học tetracycline hydrochloride	7
Hình 1.2 Quá trình phản ứng methanolysis	13
Hình 1.3 Phương trình phản ứng thủy phân PET.....	13
Hình 3.1 Phổ ¹ H-NMR (a) và ¹³ C-NMR (b) của TPA.....	28
Hình 3.2 Cấu trúc hóa học của TPA.....	28
Hình 3.3. Giản đồ XRD của UiO-66(Zr)	29
Hình 3.4 Phổ FT-IR UiO-66(Zr)	32
Hình 3.5 Ảnh SEM của UiO-66(Zr)-cTPA (a,c,e) và UiO-66(Zr)-rTPA (b, d, f) và phân bố kích thước hạt của UiO-66(Zr)-cTPA (g) và UiO-66(Zr)-rTPA (f).....	33
Hình 3.6 Ảnh SEM vùng chụp EDX (a), bản đồ phân bố nguyên tố C (c), O (e), Zr (g) và phổ EDX (i) của vật liệu UiO-66(Zr)-cTPA và Ảnh SEM vùng chụp EDX (b), bản đồ phân bố nguyên tố C (d), O (f), Zr (h) và phổ EDX của vật liệu UiO-66(Zr)-rTPA (j).....	35
Hình 3.7 Đồ thị đẳng nhiệt hấp phụ-giải hấp phụ N ₂ của vật liệu UiO-66(Zr).....	37
Hình 3.8 Ảnh hưởng của pH đến dung lượng hấp phụ TC của UiO-66(Zr)-cTPA (a) và UiO-66(Zr)-rTPA (b)	39
Hình 3.9 pH pzc của UiO-66(Zr)-cTPA (a) và UiO-66(Zr)-rTPA (b).....	41
Hình 3.10 Khảo sát thời gian hấp phụ TC của UiO-66(Zr)	42
Hình 3.11 Mô hình động học giả bậc 1 mẫu UiO-66(Zr)-cTPA (a) và UiO-66(Zr)-rTPA (b); Mô hình động học giả bậc 2 mẫu UiO-66(Zr)-cTPA (c) và UiO-66(Zr)-rTPA (d).....	44
Hình 3.12 Kết quả hấp phụ tại các nồng độ TC khác nhau của UiO-66(Zr)	45
Hình 3.13 Mô hình Langmuir của mẫu UiO-66(Zr)-cTPA (a) và mẫu UiO-66(Zr)-rTPA (b), mô hình Freundlich của mẫu UiO-66(Zr)-cTPA (c) và mẫu UiO-66(Zr)-rTPA (d).....	47
Hình 3.14 Cơ chế hấp phụ TC bằng vật liệu UiO-66(Zr)	50

DANH MỤC SƠ ĐỒ

Sơ đồ 2.1 Khảo sát ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ TC của UiO-66(Zr) .	21
Sơ đồ 2.2 Khảo sát khả năng hấp phụ TC của UiO-66(Zr)-cTPA trong các khoảng thời gian khác nhau	22
Sơ đồ 2.3 Khảo sát khả năng hấp phụ TC của UiO-66(Zr)-rTPA trong các khoảng thời gian khác nhau.....	23
Sơ đồ 2.4 Khảo sát khả năng hấp phụ của UiO-66(Zr)-cTPA ở các nồng độ TC khác nhau	24
Sơ đồ 2.5 Khảo sát khả năng hấp phụ của UiO-66(Zr)-rTPA ở các nồng độ TC khác nhau	25

MỞ ĐẦU

1. Lý do chọn đề tài

Tại Việt Nam, nước thải y tế và chăn nuôi chứa nhiều loại chất ô nhiễm hữu cơ khác nhau, trong đó phổ biến nhất là kháng sinh. Tetracycline (TC) là một trong những loại kháng sinh được sử dụng rộng rãi nhất để điều trị nhiễm khuẩn ở người và động vật nuôi. Loại kháng sinh này có khả năng hấp thu qua đường uống hạn chế [1], do đó phần không được hấp thu có thể rò rỉ ra môi trường, đặc biệt là môi trường nước. Ngoài ra, TC còn được sử dụng như một tác nhân điều trị và phòng bệnh trong nuôi trồng thủy sản và chăn nuôi gia súc. Tại Thành phố Hồ Chí Minh, nồng độ kháng sinh của lưu vực sông Sài Gòn đã được ghi nhận là 697,3 ng/L trong mùa mưa và 869,3 ng/L trong mùa khô [2] cao hơn so với mức khuyến cáo an toàn của nồng độ kháng sinh trong nước theo PNEC (Predicted No-Effect Concentrations) [3] đã công bố. Thông thường, vật nuôi được điều trị bằng TC sẽ thải ra từ 40–90% lượng thuốc đã dùng dưới dạng hợp chất ban đầu hoặc các chất chuyển hóa tương ứng, qua đó thải ra môi trường một lượng đáng kể, gây ô nhiễm sinh thái nghiêm trọng [4]. Hiện nay, nhiều phương pháp đã được phát triển và báo cáo nhằm loại bỏ dư lượng kháng sinh khỏi môi trường nước, bao gồm: quá trình hấp phụ [5], hấp phụ kết hợp quang phân hủy [6], keo tụ – lắng [7], oxy hóa nhiệt [7], và các quá trình quang xúc tác, quang-Fenton [8]. Trong số đó, phương pháp hấp phụ được xem là một trong những phương pháp nổi bật nhất nhờ hiệu quả loại bỏ cao và vận hành đơn giản. Một số loại vật liệu điển hình như than hoạt tính, than sinh học, zeolit, silica gel,... Trong những năm gần đây, vật liệu khung hữu cơ kim loại (Metal–Organic Frameworks - MOFs) được nghiên cứu rộng rãi trong nhiều lĩnh vực vì sở hữu các đặc tính như diện tích bề mặt lớn, cấu trúc lỗ rỗng có thể điều chỉnh, khả năng phân tán tốt [9].

MOFs là nhóm vật liệu lai có cấu trúc tinh thể, được hình thành từ sự phối hợp giữa các ion kim loại vô cơ (như Zr^{4+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , ...) và các phối tử hữu cơ. Nhờ đặc trưng bởi diện tích bề mặt riêng rất lớn, cấu trúc lỗ rỗng có trật tự và khả năng điều chỉnh linh hoạt thành phần cũng như hình thái mao quản, MOFs đã thu hút sự quan tâm rộng rãi trong nhiều lĩnh vực ứng dụng, đặc biệt là xử lý môi trường. Trong các quá trình này, MOFs có thể tương tác hiệu quả với các chất ô nhiễm hữu cơ thông qua nhiều cơ chế khác nhau, bao gồm hấp phụ vật lý, tạo liên kết hydro, tương tác π - π và phối trí kim loại. Trong số các MOFs đã được phát triển, UiO-66 là một vật liệu tiêu biểu nhờ độ bền hóa học và nhiệt vượt trội. Vật liệu này được báo cáo lần đầu tiên vào năm 2008 bởi Jasmina Hafizovic Cavka và cộng sự, với tâm kim loại là zirconium. Cấu trúc của UiO-66 được xây dựng từ các cụm vô cơ $Zr_6O_4(OH)_4$, liên kết với các phối tử dicarboxylate để tạo thành khung ba chiều có độ liên kết cao. Khung UiO-66 thể hiện

độ bền nhiệt và gần như không phụ thuộc vào chiều dài của phối tử [10], vì vậy có khả năng mở rộng kích thước lỗ xốp mà không làm suy giảm tính ổn định của cấu trúc. Về mặt cấu trúc, MOFs được hình thành từ hai thành phần cơ bản là tâm kim loại vô cơ và phối tử hữu cơ. Bên cạnh việc sử dụng các phối tử thương mại tinh khiết, trong những năm gần đây, các hướng tiếp cận bền vững đang ngày càng được quan tâm, đặc biệt là việc khai thác các nguồn phối tử hữu cơ có nguồn gốc tái chế. Thông qua các phản ứng phân giải hoặc chuyển hóa các cấu trúc polymer sẵn có, điển hình như nhựa poly(ethylene terephthalate) (PET) từ chai nhựa thải, các phối tử dicarboxylate có thể được tạo ra và sử dụng làm tiền chất cho quá trình tổng hợp MOFs. Hướng nghiên cứu này không chỉ góp phần giảm chi phí nguyên liệu và tác động môi trường mà còn mở ra hướng phát triển vật liệu MOFs theo mô hình kinh tế tuần hoàn và hóa học xanh.

Trong những thập niên gần đây, nhựa, đặc biệt là nhựa PET, đã trở thành vật liệu thiết yếu trong nhiều lĩnh vực như bao bì thực phẩm, chai đựng nước giải khát, thiết bị y tế và vật liệu tiêu dùng, nhờ các ưu điểm vượt trội như khối lượng nhẹ, độ bền cơ học cao, khả năng định hình tốt và giá thành rẻ. Tuy nhiên, do bản chất khó phân hủy sinh học và tốc độ tiêu thụ ngày càng tăng, PET đã và đang là một nguồn rác thải gây áp lực nghiêm trọng lên môi trường toàn cầu. Ước tính mỗi năm có khoảng 150–200 triệu tấn rác thải nhựa bị thải ra môi trường [11], phần lớn không được thu gom và xử lý hiệu quả, làm gia tăng nguy cơ ô nhiễm đất, nước và sinh vật thủy sinh. Các phương pháp tái chế rác thải nhựa hiện nay chủ yếu bao gồm thu hồi năng lượng, tái chế cơ học và tái chế hóa học. Trong đó, thu hồi năng lượng từ nhựa bằng cách đốt để sản xuất điện năng được xem là phương pháp đơn giản, nhưng tiềm ẩn nhiều rủi ro về môi trường và sức khỏe do phát sinh khí độc hại như dioxin, CO, NO_x và các chất hữu cơ khó phân hủy như PAHs, PCBs. Tái chế cơ học là phương pháp phổ biến trong công nghiệp nhờ chi phí thấp và quy trình đơn giản, bao gồm các bước thu gom, phân loại, nghiền và tái tạo viên nhựa, nhưng không xử lý được nhựa nhiễm bẩn và gây suy giảm chất lượng sản phẩm. Để khắc phục những mặt hạn chế trên, phương pháp tái chế hóa học được phát triển, tập trung phân giải polymer PET thành monome, oligome, hoặc sản phẩm giá trị như chất lỏng dầu mỏ. Trong số các phương pháp tái chế hóa học, phân giải glycol được công nhận là một hướng tiếp cận đầy tiềm năng, với sản phẩm chính là bis(2-hydroxyethyl) terephthalate (BHET). Thông qua quá trình thủy phân, BHET có thể được chuyển hóa thành axit terephthalic (TPA). Các hợp chất này không chỉ được tái sử dụng để tổng hợp PET mới mà còn đóng vai trò là tiền chất quan trọng trong việc phát triển các vật liệu tiên tiến, đặc biệt là MOFs, một lĩnh vực nghiên cứu đang thu hút sự chú ý mạnh mẽ nhờ tiềm năng ứng dụng đa dạng. Việc ứng dụng MOFs trong xử lý nước ô nhiễm, đặc biệt khi các MOFs này được tổng hợp từ sản phẩm tái chế PET, cho

thấy tiềm năng trong việc nâng cao hiệu quả xử lý đồng thời chất thải rắn và nước ô nhiễm.

Trên cơ sở các luận cứ khoa học các vấn đề nghiên cứu đã được đặt ra, đề tài “Nghiên cứu tổng hợp vật liệu khung hữu cơ kim loại từ sản phẩm tái chế chai nhựa PET làm vật liệu hấp phụ” được thực hiện nhằm sử dụng TPA thu hồi từ quá trình tái chế chai nhựa PET như một nguồn phối tử thay thế cho TPA thương mại trong tổng hợp vật liệu UiO-66(Zr). Vật liệu MOFs sau tổng hợp được phân tích tính lý hóa và tiềm năng ứng dụng trong xử lý TC trong môi trường nước. Kết quả của nghiên cứu không chỉ góp phần cung cấp các dữ liệu khoa học có giá trị về khả năng tái chế PET và ứng dụng các sản phẩm tái chế trong tổng hợp vật liệu tiên tiến, mà còn mở ra hướng tiếp cận bền vững trong xử lý ô nhiễm môi trường nước.

2. Mục tiêu nghiên cứu

Mục tiêu tổng quát: nghiên cứu tái chế nhựa PET thải bằng phương pháp glycolysis để thu hồi BHET và chuyển hóa thành TPA làm nguyên liệu tổng hợp vật liệu UiO-66. Nghiên cứu đồng thời đánh giá và so sánh đặc tính hóa lý của các vật liệu tổng hợp từ TPA thương mại và TPA tái chế, khảo sát khả năng hấp phụ TC và phân tích mối liên hệ giữa đặc tính của vật liệu với hiệu quả hấp phụ.

Mục tiêu cụ thể:

- Tái chế nhựa PET từ chai nhựa thải bằng phương pháp glycolysis để thu hồi BHET, sau đó tiếp tục chuyển hóa BHET thành TPA. Cấu trúc hóa học của TPA thu được được xác định bằng phương pháp phổ cộng hưởng từ hạt nhân (NMR);

- Tổng hợp vật liệu UiO-66(Zr) từ nguồn TPA tái chế và TPA thương mại bằng phương pháp thủy nhiệt;

- Phân tích và so sánh các đặc tính lý hóa của các vật liệu tổng hợp thông qua các phương pháp phân tích hiện đại như nhiễu xạ tia X (XRD), kính hiển vi điện tử quét kết hợp phổ tán sắc năng lượng tia X (SEM-EDX), hấp phụ – giải hấp khí nitơ và phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FTIR);

- Khảo sát khả năng hấp phụ TC của vật liệu thông qua việc đánh giá ảnh hưởng của pH, nghiên cứu động học và đẳng nhiệt hấp phụ, đồng thời làm rõ cơ chế hấp phụ và mối liên hệ giữa các đặc tính lý hóa của vật liệu với hiệu quả hấp phụ.

3. Nội dung nghiên cứu

Đề tài nghiên cứu bao gồm 5 nội dung chính:

Nội dung 1: Thu gom, phân loại và xử lý sơ bộ chai nhựa PET thải (loại bỏ nhãn, làm sạch, cắt nhỏ), sau đó thực hiện phản ứng glycolysis bằng ethylene glycol (EG) để thu hồi BHET và tiếp tục chuyển hóa BHET thành axit terephthalic (TPA). TPA thu

được phân tích bằng phương pháp phổ cộng hưởng từ hạt nhân (NMR) để xác định cấu trúc hóa học.

Nội dung 2: Tổng hợp vật liệu UiO-66(Zr) từ TPA thu hồi từ PET tái chế bằng phương pháp thủy nhiệt (ký hiệu UiO-66(Zr)-rTPA).

Nội dung 3: Tổng hợp vật liệu UiO-66(Zr) từ TPA thương mại (cTPA) bằng phương pháp thủy nhiệt (ký hiệu UiO-66(Zr)-cTPA).

Nội dung 4: Đánh giá và so sánh các đặc tính lý hóa của các vật liệu UiO-66(Zr)-rTPA và UiO-66(Zr)-cTPA sử dụng các phương pháp XRD, SEM-EDX, hấp phụ – giải hấp khí N_2 và FTIR.

Nội dung 5: Khảo sát khả năng hấp phụ TC của các vật liệu tổng hợp, bao gồm ảnh hưởng của pH, động học và đẳng nhiệt hấp phụ; đồng thời phân tích cơ chế hấp phụ và mối liên hệ giữa đặc tính vật liệu với hiệu quả hấp phụ.

4. Cơ sở khoa học và tính thực tiễn của đề tài

Nhựa PET, với đặc tính bền, nhẹ và chi phí thấp, được sử dụng rộng rãi trong y tế, bao bì thực phẩm và dệt may, nhưng gây ra vấn đề nghiêm trọng về rác thải nhựa do thời gian phân hủy kéo dài hàng trăm năm. Trên thế giới, các phương pháp tái chế nhựa PET, bao gồm tái chế cơ học và hóa học, đã được nghiên cứu và ứng dụng rộng rãi. Trong đó, tái chế hóa học, đặc biệt là quá trình glycolysis, nổi bật nhờ khả năng chuyển hóa nhựa PET thành các sản phẩm giá trị như monomer BHET và TPA. Những hợp chất này không chỉ được tái sử dụng để sản xuất nhựa PET mà còn là nguyên liệu tiềm năng cho việc tổng hợp các vật liệu tiên tiến như MOFs. Việc tổng hợp MOFs từ TPA tái chế không chỉ giúp tận dụng chất thải nhựa mà còn giảm đáng kể chi phí so với MOFs từ TPA thương mại, phù hợp cho ứng dụng xử lý chất ô nhiễm hữu cơ tồn dư trong môi trường nước. Tại Việt Nam, rác thải nhựa phát sinh với khối lượng lớn, nhưng công tác tái chế còn hạn chế, chủ yếu dựa vào các cơ sở nhỏ lẻ. Các nghiên cứu trong nước về glycolysis PET đã cho thấy tiềm năng tạo ra các sản phẩm có giá trị, nhưng việc ứng dụng các sản phẩm tái chế để tổng hợp MOFs vẫn chưa được khai thác sâu. Nghiên cứu tổng hợp MOFs từ các sản phẩm của quá trình tái chế nhựa PET không chỉ góp phần giải quyết vấn đề chất thải nhựa mà còn mở ra hướng phát triển các vật liệu tiên tiến, đáp ứng nhu cầu bảo vệ môi trường và phát triển bền vững. Vì vậy, việc đẩy mạnh nghiên cứu về tái chế hóa học nhựa PET và ứng dụng sản phẩm tái chế trong tổng hợp MOFs định hướng ứng dụng xử lý ô nhiễm chất hữu cơ trong môi trường nước là cần thiết để thúc đẩy quản lý chất thải hiệu quả và phát triển các giải pháp công nghệ xanh tại Việt Nam.

5. Những đóng góp của luận văn

Những kết quả thu được trong nghiên cứu này góp phần cung cấp cơ sở khoa học cho quá trình tổng hợp vật liệu UiO-66(Zr) từ nguồn nguyên liệu tái chế, đồng thời cung cấp cơ sở về tiềm năng ứng dụng của các vật liệu khung hữu cơ kim loại (MOFs) trong lĩnh vực xử lý môi trường. Việc sử dụng nhựa PET thải làm nguồn cung cấp phối tử dicarboxylate cho quá trình tổng hợp UiO-66(Zr) cho thấy khả năng chuyển hóa chất thải polymer thành vật liệu chức năng có giá trị cao, qua đó góp phần làm rõ hướng tiếp cận vật liệu theo định hướng hóa học xanh và kinh tế tuần hoàn. Đặc biệt, nghiên cứu về khả năng hấp phụ TC của vật liệu UiO-66(Zr) tổng hợp từ PET tái chế làm rõ mối liên hệ giữa đặc tính cấu trúc, tính chất bề mặt và hiệu quả tương tác của vật liệu với chất ô nhiễm hữu cơ trong môi trường nước. Các kết quả thu được không chỉ cho thấy tiềm năng ứng dụng của UiO-66(Zr) trong xử lý nước thải chứa kháng sinh, mà còn cung cấp cơ sở khoa học cho việc định hướng thiết kế và tối ưu hóa vật liệu MOFs trong các nghiên cứu chuyên sâu tiếp theo.

Chương 1. TỔNG QUAN VỀ NGHIÊN CỨU

1.1. Tổng quan về ô nhiễm kháng sinh và TC

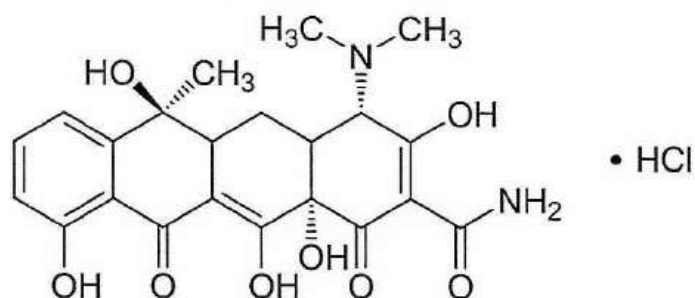
1.1.1. Hiện trạng ô nhiễm nguồn nước từ dư lượng kháng sinh TC

Ở Việt Nam, nước thải từ y tế và chăn nuôi chứa nhiều dư lượng kháng sinh, tạo thành mối đe dọa nghiêm trọng đến hệ sinh thái và sức khỏe cộng đồng, trong đó TC là một trong những loại phổ biến nhất. TC có nguồn gốc sinh tổng hợp từ nhiều loài *Streptomyces*, với khoảng hai mươi dẫn xuất đã được thương mại hóa và ứng dụng trong y học [12]. TC được phát hiện vào những năm 1940 và nhanh chóng được ghi nhận là nhóm kháng sinh phổ rộng, có hoạt tính đối với nhiều loại vi sinh vật khác nhau, bao gồm vi khuẩn Gram dương, Gram âm, *Chlamydia*, *Mycoplasma*, *Rickettsia* và một số ký sinh trùng đơn bào. Nhờ chi phí thấp và hiệu quả điều trị cao, TC đã được sử dụng rộng rãi trong phòng ngừa và điều trị các bệnh nhiễm khuẩn ở người và động vật. TC được sử dụng rộng rãi trong y học, nuôi trồng thủy sản và chăn nuôi. TC rất khó được cơ thể con người và động vật tiêu hóa và hấp thu hoàn toàn, khoảng 50–80% lượng kháng sinh sau khi sử dụng sẽ được đào thải ra ngoài [13]. Lượng TC dư thừa này chủ yếu được thải ra môi trường thông qua phân và nước tiểu, vì vậy dư lượng kháng sinh này xuất hiện trong nguồn nước thải. Tại Thành phố Hồ Chí Minh, nồng độ kháng sinh của lưu vực sông Sài Gòn đã được ghi nhận là 697,3 ng/L trong mùa mưa và 869,3 ng/L trong mùa khô [2] cao hơn so với mức khuyến cáo an toàn của nồng độ kháng sinh trong nước theo PNEC (Predicted No-Effect Concentrations) [3] đã công bố. Nước thải từ ngành công nghiệp dược phẩm thường chứa hàm lượng kháng sinh cao hơn đáng kể so với nước thải sinh hoạt đô thị, cho thấy rằng hiện nay các hệ thống xử lý nước thải chưa có khả năng loại bỏ hiệu quả các hợp chất này [14]. Trong quá trình sản xuất dược phẩm, nước thải phát sinh cùng với lượng kháng sinh TC chưa được sử dụng hoặc chưa được chuyển hóa hoàn toàn sẽ đi vào các nhà máy xử lý nước thải và bãi chôn lấp dưới dạng các chất chuyển hóa chưa hoàn chỉnh hoặc thậm chí là hoạt chất ban đầu, gây ô nhiễm nước và đất, đồng thời làm suy giảm cân bằng sinh thái. Việc sử dụng TC với tần suất cao và thiếu kiểm soát đã và đang gây ra nhiều hệ lụy nghiêm trọng, bao gồm các phản ứng dị ứng ở người, sự gia tăng hiện tượng kháng kháng sinh của vi khuẩn, cũng như những biến động đáng kể trong hệ vi sinh môi trường, từ đó ảnh hưởng tiêu cực đến sức khỏe hệ sinh thái.

1.1.2. Cấu trúc hóa học và tính chất của TC

Về mặt cấu trúc, TC có khung vòng TC đặc trưng với các nhóm chức như hydroxyl, methyl, keto và dimethylamino [15] được thể hiện trong Hình 1.1. Dựa trên

đặc tính hóa học, liều dùng và thời gian đào thải, TC thường được phân thành ba nhóm chính gồm oxytetracycline, chlortetracycline và TC. Trong y học và sản xuất, TC được sản xuất chủ yếu dưới dạng tetracycline hydrochloride (Hình 1.1).



Hình 1.1 Cấu trúc hóa học tetracycline hydrochloride

Công thức phân tử của TC hydrochloride là $C_{22}H_{24}N_2O_8 \cdot HCl$, khối lượng phân tử 480,9 g/mol [15]. Tùy theo pH của dung dịch, TC tồn tại ở ba dạng khác nhau: dạng cation khi $pH < 3,3$; dạng lưỡng cực (zwitterion) trong khoảng $pH 3,3-7,7$; và dạng anion khi $pH > 7,7$. Vì vậy, khi pH tăng, điện tích âm của TC cũng tăng; tại pH lớn hơn 7,0, khoảng 25% TC tồn tại ở dạng anion [5]. TC được kết tinh từ axit clohydric/butanol. Nó ổn định ở dạng bột khô, màu vàng, hơi đắng trong không khí nhưng sẫm màu khi tiếp xúc với ánh sáng mạnh trong không khí ẩm và mất hoạt tính nhanh chóng khi ở dạng dung dịch hoặc bị đun nóng [15].

1.1.3. Các phương pháp xử lý TC trong môi trường nước

Trước thực trạng ô nhiễm TC ngày càng gia tăng, nhiều phương pháp khác nhau đã và đang được nghiên cứu nhằm loại bỏ TC khỏi môi trường nước như phương pháp phân hủy sinh học, phương pháp oxi hóa nâng cao, phương pháp quang xúc tác và phương pháp hấp phụ. Phương pháp phân hủy sinh học sử dụng vi sinh vật có khả năng chuyển hóa kháng sinh TC thành các sản phẩm trung gian có khối lượng phân tử thấp hơn [16]. Phương pháp bùn hoạt tính là một ví dụ điển hình của quá trình phân hủy vi sinh kháng sinh TC. Phương pháp này sử dụng hệ vi sinh vật, chủ yếu là các cụm vi khuẩn, để hấp phụ và phân hủy kháng sinh; tuy nhiên, đặc trưng của phương pháp là khả năng hấp phụ cao nhưng hiệu quả phân hủy còn hạn chế [17]. Các quá trình oxi hóa nâng cao đang được nhiều nhà nghiên cứu quan tâm nhờ tính tiên tiến về công nghệ với thời gian phản ứng ngắn, tốc độ nhanh, dễ kiểm soát [18]. Quá trình oxi hóa Fenton cũng là phản ứng hay được dùng trong công tác phân hủy TC, phản ứng giữa H_2O_2 và Fe^{2+} ở pH axit (2–5) sinh ra các gốc OH và các dạng oxy hoạt tính, góp phần phân hủy hiệu quả TC có độc tính sinh học cao [19]. Phản ứng quang xúc tác xảy ra dựa trên sự hình thành các cặp electron–lỗ trống dưới chiếu sáng, từ đó tạo gốc OH để oxi hóa và khoáng hóa TC thông qua tấn công vào các liên kết và nhóm chức đặc trưng của phân

tử [20]. Phương pháp hấp phụ loại bỏ kháng sinh TC thông qua việc chuyển TC từ pha nước sang bề mặt chất hấp phụ nhờ các tương tác π - π [21], tương tác tĩnh điện [22] và liên kết hydro [23]. Bề mặt chất hấp phụ hình thành một vùng có năng lượng thể thấp và mật độ phân tử cao gần bề mặt [24, 25].

Mỗi phương pháp xử lý dư lượng TC trong môi trường nước đều có những ưu điểm và hạn chế riêng về hiệu quả xử lý, chi phí vận hành, và tính khả thi trong ứng dụng thực tế. Trong số đó, phương pháp hấp phụ được quan tâm rộng rãi nhờ quy trình vận hành đơn giản, hiệu quả xử lý cao, chi phí tương đối thấp và khả năng ứng dụng đối với nhiều loại chất ô nhiễm hữu cơ khác nhau. Nhiều loại vật liệu hấp phụ đã được nghiên cứu như than hoạt tính, zeolit, vật liệu carbon, polyme xốp và vật liệu MOFs. Đặc biệt, vật liệu MOFs đang thu hút sự quan tâm lớn nhờ diện tích bề mặt riêng cao, độ xốp lớn, cấu trúc có thể điều chỉnh linh hoạt và sự đa dạng về thành phần hóa học, mang lại tiềm năng ứng dụng trong hấp phụ và xử lý các chất ô nhiễm hữu cơ trong môi trường nước [26].

1.2. Tổng quan về vật liệu MOFs và UiO-66(Zr)

1.2.1. Giới thiệu

Vật liệu MOFs được xây dựng bằng cách phối trí các phối tử hữu cơ với ion kim loại, tạo ra các khung không gian ba chiều với những đặc trưng nổi bật như độ cao, cấu trúc khung bền vững, diện tích bề mặt riêng cao và thể tích mao quản lớn. Bên cạnh đó, MOFs còn có khả năng đa dạng hóa và chức năng hóa cấu trúc mao quản một cách có hệ thống, mở rộng ứng dụng của vật liệu [27].

Về mặt cấu tạo, MOFs bao gồm cả thành phần vô cơ và hữu cơ. Thành phần hữu cơ thường là bazơ liên hợp của axit cacboxylic hoặc các anion khác như hợp chất organophospho, muối axit sulfonic và các hợp chất dị vòng. Thành phần vô cơ bao gồm các cụm kim loại hoặc các ion kim loại, còn gọi là đơn vị cấu trúc thứ cấp (Secondary Building Units – SBU) [28]. Hình học của MOFs được quyết định bởi kiểu phối trí, đặc điểm hình học của thành phần vô cơ và bản chất nhóm chức của phối tử hữu cơ. Trên thực tế, MOFs có thể tồn tại dưới nhiều dạng hình học khác nhau, bao gồm cấu trúc tam giác ba đỉnh, cấu trúc hình vuông bốn đỉnh, lăng trụ tam giác sáu đỉnh và bát diện sáu đỉnh. Ở cấp độ cơ bản, các phối tử hữu cơ có thể phối trí với ion kim loại thông qua nhiều vị trí linh động hoặc còn trống. Cấu trúc khung cuối cùng được chi phối đồng thời bởi bản chất của ion kim loại và đơn vị cấu trúc sơ cấp (Primary Building Unit – PBU) [29]. Trong số rất nhiều vật liệu MOFs đã được nghiên cứu, UiO-66 được biết đến là một trong những vật liệu tiêu biểu nhờ độ bền nhiệt và độ bền hóa học cao, diện tích bề mặt lớn, cấu trúc ổn định và tiềm năng ứng dụng rộng rãi trong hấp phụ, xúc tác, lưu trữ khí và xử lý môi trường [30, 31].

1.2.2. Tính chất và tiềm năng ứng dụng xử lý ô nhiễm nước của vật liệu UiO-66

Vật liệu MOF UiO-66 lần đầu tiên được nhóm nghiên cứu của Lillerud công bố cách đây khoảng một thập kỷ [10], và được tổng hợp tại Đại học Oslo, từ đó vật liệu này được đặt tên theo trường đại học. UiO-66 đã thu hút sự quan tâm cộng đồng nghiên cứu. UiO-66 là một vật liệu tinh thể bao gồm các nút kim loại được tạo thành từ cụm oxit zirconium, liên kết với nhau thông qua các phối tử TPA. Ở trạng thái bền nhất, được gọi là trạng thái hydroxyl hóa, tinh thể UiO-66 có cấu trúc lập phương tâm diện với đối xứng $fm-3m$ và thông số mạng tinh thể khoảng 20,7 Å [10]. Cấu trúc này bao gồm hai loại lồng mao quản riêng biệt: một lồng dạng tứ diện có kích thước khoảng 7,5 Å, và một lồng dạng bát diện có kích thước khoảng 12 Å, với khẩu độ mao quản khoảng 6 Å [32]. Thể tích mao quản lý thuyết của UiO-66 đạt 0,77 cm³/g, trong khi diện tích bề mặt riêng vào khoảng 1160 m²/g [33, 34]. Trong phiên bản hydroxyl hóa của SBU, một nửa trong số tám nguyên tử oxy tồn tại dưới dạng nguyên tử đơn lẻ và mỗi nguyên tử liên kết với ba nguyên tử zirconium, trong khi các nguyên tử oxy còn lại cũng liên kết với ba nguyên tử zirconium nhưng tồn tại dưới dạng nhóm hydroxide. Trạng thái hydroxyl hóa và khử hydroxyl có thể chuyển hóa thuận nghịch thông qua quá trình hấp phụ hoặc giải phóng các phân tử nước. Khi hình thành trạng thái khử hydroxyl, hai nguyên tử oxy rời khỏi SBU cùng với các nguyên tử hydro, để lại sáu nguyên tử oxy trên SBU, mỗi nguyên tử vẫn phối trí với ba nguyên tử zirconium. Trạng thái này có thể được tạo ra bằng cách gia nhiệt UiO-66 đến 300°C [10].

Vật liệu UiO-66 có thể được tổng hợp từ nhiều loại ion kim loại khác nhau như Zr, Hf, Ce, Ti [35]. Trong đó, UiO-66(Zr) là một trong những hệ vật liệu được nghiên cứu rộng rãi nhất với độ bền cấu trúc cao và khả năng ứng dụng đa dạng [31]. Zirconium được lựa chọn làm tâm kim loại trong quá trình tổng hợp UiO-66 do khả năng hình thành các cụm oxo-hydroxo $Zr_6O_4(OH)_4$ có độ ổn định cao, tạo nên khung mạng MOF bền vững về nhiệt, hóa học và cơ học [36]. Liên kết mạnh giữa SBU và các nhóm carboxylate của phối tử terephthalate giúp vật liệu duy trì cấu trúc ổn định trong môi trường nước cũng như trong quá trình hấp phụ, khắc phục hạn chế về độ bền thường gặp ở các MOF nền kim loại khác. Bên cạnh đó, các MOF trên cơ sở zirconium còn sở hữu diện tích bề mặt riêng lớn, độ xốp cao và khả năng tạo khuyết tật cấu trúc có kiểm soát, góp phần nâng cao hiệu quả hấp phụ và xúc tác [36]. Nhờ những ưu điểm nổi bật này, UiO-66(Zr) được xem là một trong những vật liệu MOF tiềm năng cho các ứng dụng xử lý môi trường.

Trong lĩnh vực xử lý ô nhiễm chất hữu cơ trong môi trường nước, đặc biệt là xử lý dư lượng kháng sinh TC, vật liệu UiO-66(Zr) được nghiên cứu và cho khả năng hấp phụ cao. Nhiều nghiên cứu cho thấy UiO-66(Zr) có khả năng hấp phụ TC hiệu quả

thông qua các cơ chế tương tác khác nhau như tương tác π - π , liên kết hydro, tương tác tĩnh điện và sự phối trí giữa các nhóm chức của TC với các tâm kim loại trên vật liệu [37]. Bên cạnh đó, độ bền hóa học cao của UiO-66(Zr) trong môi trường nước giúp vật liệu duy trì hiệu suất hấp phụ ổn định [31], cho thấy tiềm năng ứng dụng trong xử lý nước thải chứa kháng sinh. Mặc dù sở hữu nhiều ưu điểm nổi bật, việc ứng dụng UiO-66(Zr) vẫn gặp một số hạn chế, trong đó là chi phí tổng hợp tương đối cao từ việc sử dụng phối tử hữu cơ thương mại. Chi phí này làm gia tăng giá thành sản xuất vật liệu và vận hành hệ thống xử lý nước. Vì vậy, việc tìm kiếm các nguồn TPA thay thế từ nguyên liệu tái chế, đặc biệt là từ các nguồn nhựa thải, đang được xem là một hướng nghiên cứu tiềm năng nhằm giảm chi phí tổng hợp, đồng thời góp phần tận dụng chất thải nhựa theo định hướng kinh tế tuần hoàn và phát triển bền vững.

1.3. Tổng quan về nhựa

1.3.1. Giới thiệu chung

Nhựa là một loại vật liệu được cấu thành từ các polyme tổng hợp [38]. Khác với các polyme tự nhiên (ví dụ như cellulose, bông, len và tơ tằm), nhựa là các vật liệu hoàn toàn nhân tạo và không tồn tại trong tự nhiên. Nhựa chủ yếu được cấu tạo từ các polyme tổng hợp hoặc bán tổng hợp, được sử dụng để sản xuất các vật dụng hằng ngày trong cuộc sống và thường chứa các thành phần phụ gia khác nhằm tạo ra hoặc điều chỉnh các tính chất và đặc trưng cụ thể của vật liệu, làm thay đổi tính chất nhiệt hoặc cơ học, tăng khả năng tương hợp, cải thiện độ ổn định, hoặc phục vụ cho các mục đích thẩm mỹ.

Loại nhựa hiện đại đầu tiên được công bố vào năm 1907 bởi Leo Hendrik Arthur Baekeland [39], một nhà hóa học người Mỹ gốc Bỉ, nổi tiếng với phát minh giấy ảnh Velox. Phát minh mang tính cách mạng của ông, polyoxybenzylmethylenglycolanhydride, thường được biết đến với tên gọi Bakelite, là polyme tổng hợp hoàn toàn đầu tiên từng được sản xuất. Polyme nhiệt rắn này được hình thành từ phản ứng trùng ngưng giữa formaldehyde và phenol, và ngay sau khi ra đời đã nhanh chóng thay thế các vật liệu bán tổng hợp trước đó như celluloid cũng như nhiều vật liệu tự nhiên khác. Tầm quan trọng của công trình nghiên cứu của Baekeland không chỉ nằm ở việc tổng hợp thành công loại nhựa tổng hợp liên kết ngang đầu tiên, mà còn ở việc phát minh ra quy trình tạo hình, cho phép sản xuất và thương mại hóa sản phẩm đồng nhất với quy mô lớn. Các sản phẩm từ Bakelite đã chiếm lĩnh thị trường trong gần hai thập kỷ cho đến khi các vật liệu nhựa thế hệ tiếp theo xuất hiện.

1.3.2. Phân loại nhựa

Hiện nay, nhựa được phân loại thành các dạng phổ biến sau [40]:

- Polyethylene (PE): Có khả năng kháng hóa chất tốt và tính cách điện cao; dai

và có hệ số ma sát tương đối thấp; tuy nhiên, độ bền cơ học thấp và khả năng chống chịu với điều kiện thời tiết kém.

- Polypropylene (PP): Có khả năng chống biến dạng nhiệt tốt; tính chất điện và độ bền môi cao; trơ về mặt hóa học; giá thành tương đối thấp; tuy nhiên, khả năng kháng tia cực tím (UV) kém.

- Polystyrene (PS): Thể hiện tính chất điện vượt trội và độ trong suốt quang học cao; có độ ổn định nhiệt và ổn định kích thước tốt; giá thành tương đối thấp.

- Polyester (PET hoặc PETE): Là một trong những loại màng nhựa có độ bền cao nhất, có khả năng chịu môi và chống xé rách tốt; kháng ẩm, axit, dầu mỡ, dầu khoáng và dung môi tốt.

- Polyester (nhóm chung): Có tính chất điện tốt và chi phí thấp; có thể được điều chỉnh để sử dụng ở nhiệt độ phòng hoặc ở nhiệt độ cao; thường được gia cường bằng sợi nhằm cải thiện tính chất cơ học.

- Fluorocarbon (PTFE hoặc TFE): Trơ về mặt hóa học; có tính chất điện cực tốt, bền nhiệt cao, tuy nhiên, độ bền cơ học tương đối thấp và khả năng chống biến dạng chảy nguội (cold flow) kém.

- Acrylic (PMMA): Có độ truyền sáng rất cao và bền dưới nhiều điều kiện thời tiết khác nhau, tuy nhiên, tính chất cơ học chỉ ở mức trung bình.

- Vinyl (PVC và các dẫn xuất): Là vật liệu đa dụng; thông thường ở trạng thái cứng nhưng có thể trở nên mềm dẻo khi bổ sung chất hóa dẻo; thường được đồng trùng hợp; dễ bị biến dạng dưới tác dụng của nhiệt.

- Epoxy: Thể hiện sự kết hợp ưu việt giữa tính chất cơ học và khả năng kháng ăn mòn, độ ổn định kích thước cao, khả năng dính tốt, giá thành hợp lý, có tính chất điện tốt.

- Phenolic: Có độ ổn định nhiệt rất cao; có thể phối trộn với nhiều loại nhựa và chất độn khác nhau; giá thành thấp.

1.3.3. Nhựa PET

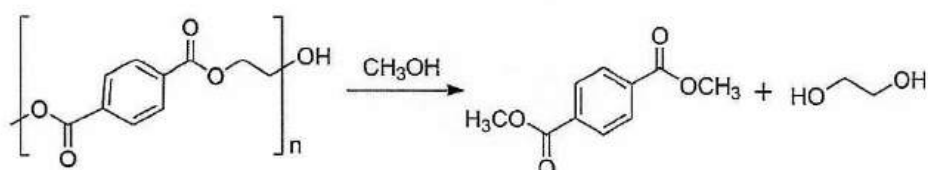
PET là một loại polyester nhiệt dẻo bán tinh thể, có đặc trưng bởi độ bền cao, độ trong suốt và tính an toàn trong sử dụng [41]. Trong quá trình sản xuất PET, các chất trung gian là TPA và EG được tổng hợp từ dầu mỏ. Khi được gia nhiệt cùng nhau, sản phẩm đầu tiên hình thành là BHET, đi kèm với các polyme có khối lượng phân tử thấp. Hỗn hợp này tiếp tục tham gia phản ứng, trong đó ethylene glycol dư được tách ra thông qua quá trình chưng cất, đồng thời hình thành PET. Ở giai đoạn này, PET tồn tại dưới dạng chất lỏng nóng chảy có độ nhớt cao. Vật liệu sau đó được đùn và làm nguội nhanh bằng nước để tạo thành vật liệu vô định hình có cấu trúc giống thủy tinh. Một phần PET cũng được sản xuất bằng công nghệ dựa trên este dimethyl của TPA [42].

1.3.4. Một số phương pháp phân giải nhựa PET

Trong những thập niên gần đây, nhựa, đặc biệt là PET, đã trở thành vật liệu thiết yếu trong nhiều lĩnh vực như bao bì thực phẩm, chai đựng nước giải khát, thiết bị y tế và vật liệu tiêu dùng, nhờ các ưu điểm vượt trội như khối lượng nhẹ, độ bền cơ học cao, khả năng định hình tốt và giá thành rẻ. Tuy nhiên, do bản chất khó phân hủy sinh học và tốc độ tiêu thụ ngày càng tăng, PET đã và đang là một nguồn rác thải gây áp lực nghiêm trọng lên môi trường toàn cầu. Ước tính mỗi năm có khoảng 150–200 triệu tấn rác thải nhựa gây ô nhiễm môi trường, phần lớn không được thu gom và xử lý đúng cách, làm gia tăng nguy cơ ô nhiễm môi trường đất, nước và sinh vật thủy sinh. Hiện nay, các phương pháp tái chế PET được phân thành bốn loại: tái chế sơ cấp, thứ cấp, bậc ba và bậc bốn [43]. Tái chế sơ cấp và thứ cấp thường được gọi chung là tái chế cơ học. Sự khác nhau này là do quy trình xử lý vật liệu. Tái chế sơ cấp bao gồm các bước tách, phân loại và tinh sạch, trong đó vật liệu gần như không bị xử lý sâu và được tái sử dụng dưới hình thức ban đầu cho cùng mục đích sử dụng. Một chai nhựa sau tái chế sơ cấp vẫn được sử dụng như một chai nhựa. Ngược lại, tái chế thứ cấp liên quan đến việc gia công lại vật liệu cho một mục đích sử dụng mới, thường làm suy giảm các tính chất ban đầu của vật liệu. Chai nhựa PET có thể được chuyển hóa thành sợi dệt sau quá trình tái chế thứ cấp [44]. Tái chế bậc ba, hay tái chế hóa học, bao gồm quá trình phân hủy polyme thành các monome hoặc các cấu trúc polyme khác thông qua các phản ứng hóa học dưới các tác nhân phản ứng [45]. Tái chế bậc bốn, hay thu hồi năng lượng, đề cập đến quá trình đốt nhựa nhằm thu hồi năng lượng [46].

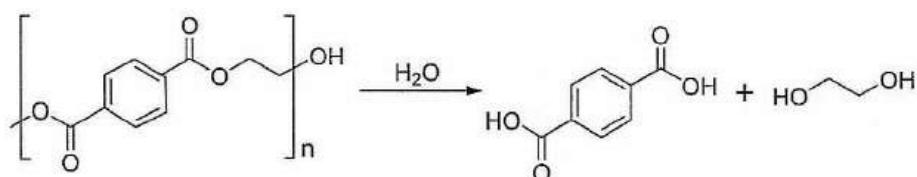
Trong quy trình tái chế hóa học nhựa PET, có ba phương pháp để chuyển hóa polyme thành các hóa chất có giá trị cao: (1) khử trùng hợp polyme thành monome, oligome hoặc các dẫn xuất khác, sau đó tái sử dụng chúng để tổng hợp các hóa chất giá trị cao trong một hệ thống vòng kín; (2) phân hủy polyme thành các phân tử nhỏ như CO_2 , CH_4 hoặc CH_3OH , sau đó nâng cấp chúng thành các hóa chất có giá trị cao; và (3) chuyển hóa trực tiếp polyme thành các hóa chất có giá trị cao [47]. Tái chế không chỉ đóng vai trò quan trọng trong nền kinh tế tuần hoàn mà còn là yêu cầu cấp thiết trong công tác bảo vệ môi trường. Hiện nay, nhiều phương pháp hóa học phân giải nhựa PET khác nhau đã được báo cáo, bao gồm hydrolysis, alcoholysis, glycolysis, pyrolysis, aminolysis và hydrogenolysis [48]. Mặc dù các quá trình này đã cải thiện nhiều về hiệu suất phân hủy PET, việc phát triển các quy trình nhiệt độ thấp, tiêu thụ năng lượng thấp, chi phí thấp và hiệu quả cao, có khả năng chuyển hóa hoàn toàn PET thành các hóa chất giá trị cao, vẫn là một thách thức lớn [49]. Các phương pháp phân giải hóa học đã được báo cáo bao gồm: alcoholysis, hydrolysis, aminolysis, pyrolysis và glycolysis.

Alcoholysis được xem là một phương pháp hóa học phân giải nhựa PET hiệu quả [50]. Quá trình này thường sử dụng các dung môi bao gồm methanol, EG và isooctanol. Sản phẩm chính của quá trình này thường là dimethyl terephthalate (DMT) và EG [51]. Các chất này sau đó có thể được chuyển hóa thành monome BHET. Cơ chế phản ứng của quá trình methanolysis được trình bày trong Hình 1.2



Hình 1.2 Quá trình phản ứng methanolysis

Hydrolysis là một trong những kỹ thuật phân giải hiệu quả nhất [52]. Phương trình phản ứng thủy phân PET được thể hiện trong Hình 1.2. Các sản phẩm điển hình của quá trình này là TPA và EG, là các monome cơ bản để tổng hợp PET. Vì TPA thu được có độ tinh khiết cao, hợp chất này có thể được tinh chế và tái sử dụng để tổng hợp PET mới, qua đó góp phần thúc đẩy tái chế vật liệu. Hydrolysis PET được chia thành ba loại: hydrolysis axit, hydrolysis kiềm và hydrolysis trung tính [53]. Quá trình hydrolysis bị ảnh hưởng bởi các tác nhân bao gồm nhiệt độ, thời gian phản ứng, nồng độ axit hoặc bazơ và nồng độ chất xúc tác.



Hình 1.3 Phương trình phản ứng thủy phân PET

Aminolysis các nghiên cứu về phương pháp vẫn còn tương đối hạn chế. Thông thường, PET được khử trùng hợp bằng ethanolamine, tạo ra bis(2-hydroxyethylene) terephthalic acid. Các nghiên cứu về ảnh hưởng của nhiệt độ và thời gian phản ứng cho thấy PET không hòa tan ở nhiệt độ dưới 60°C, trong khi ở 70°C, PET bị hòa tan hoàn toàn với hiệu suất phân hủy đạt 99%. Thời gian phản ứng quá ngắn dẫn đến sự tồn dư PET chưa phân hủy, trong khi thời gian quá dài làm tăng chi phí thực nghiệm. Do đó, thời gian phản ứng tối ưu được xác định là 4 giờ, cho hiệu suất chuyển hóa PET cao nhất. Phương pháp có lợi thế giúp tiết kiệm chi phí, do không cần sử dụng chất xúc tác để thu được các monome có giá trị [54].

Pyrolysis là một phương pháp khác để phân hủy hóa học PET, trong đó PET bị khử trùng hợp thành các sản phẩm nhiên liệu có giá trị bằng cách gia nhiệt ở nhiệt độ cao trong môi trường khí trơ [55]. Dầu nhiệt phân thu được bao gồm các hợp chất như alkane, naphthene và hợp chất thơm [56]. Các sản phẩm phụ khác bao gồm axit

dicarboxylic thơm, axit benzoic, H_2 , CO, CO_2 và CH_4 .

Glycolysis là một trong những phương pháp tái chế hóa học phổ biến đối với nhựa PET, dựa trên phản ứng chuyển este giữa PET và các hợp chất glycol như EG, diethylene glycol, propylene glycol hoặc dipropylene glycol dưới tác dụng của chất xúc tác. Quá trình này thường được thực hiện ở nhiệt độ tương đối thấp (dưới $190^\circ C$), tạo ra sản phẩm chính là BHET và sản phẩm phụ oligome chứa đơn vị terephthalate [57, 58]. BHET có thể được chuyển hóa thành axit terephthalic (TPA) thông qua các phản ứng khử trùng hợp hoặc thủy phân thích hợp. TPA là một trong những hóa chất nền tảng có giá trị cao trong công nghiệp polymer và vật liệu [59]. TPA còn có thể phối tử hữu cơ dicarboxylate được sử dụng rộng rãi trong tổng hợp các vật liệu MOFs, trong đó có UiO-66(Zr) [60]. Vì vậy, việc thu hồi TPA từ PET thải không chỉ góp phần giảm thiểu ô nhiễm nhựa mà còn mở ra khả năng tái sử dụng nguồn nguyên liệu này để chế tạo các vật liệu chức năng có giá trị gia tăng cao. So với nhiều phương pháp khử trùng hợp khác, glycolysis được đánh giá là quy trình đơn giản, có chi phí đầu tư và tiêu thụ năng lượng tương đối thấp. Một ưu điểm quan trọng của phương pháp này là các tác nhân glycolysis và sản phẩm tạo thành có độc tính thấp và hạn chế phát sinh nước thải axit hoặc kiềm, góp phần giảm thiểu tác động đến môi trường. Bên cạnh đó, các sản phẩm glycolysis có thể được thu hồi tương đối dễ dàng thông qua các phương pháp như kết tinh, chiết hoặc hấp phụ và có thể được tái sử dụng làm nguyên liệu cho quá trình sản xuất PET tái chế [61]. Nhờ những ưu điểm trên, glycolysis đã được nghiên cứu và ứng dụng ở quy mô công nghiệp như một phương pháp tái chế PET hiệu quả. Nhiều doanh nghiệp và tập đoàn lớn trên thế giới đã triển khai hoặc phát triển các công nghệ tái chế PET dựa trên quá trình glycolysis nhằm thu hồi các hóa chất có giá trị và thúc đẩy mô hình kinh tế tuần hoàn trong ngành nhựa [13].

1.3.5. Tổng hợp vật liệu UiO-66 từ nguồn TPA tái chế

Việc sử dụng TPA thu hồi từ PET thải làm phối tử trong tổng hợp MOFs đã và đang được nghiên cứu nhằm tận dụng nguồn nguyên liệu thứ cấp và giảm chi phí tổng hợp vật liệu. Cách tiếp cận này đồng thời góp phần giảm áp lực môi trường do chất thải nhựa gây ra và phù hợp với định hướng phát triển bền vững, kinh tế tuần hoàn. Các kết quả nghiên cứu gần đây cho thấy TPA thu hồi từ PET có thể tham gia hiệu quả vào quá trình hình thành cấu trúc MOFs mà không làm suy giảm đáng kể đặc trưng tinh thể của vật liệu. MOFs sử dụng TPA tái chế đã được tổng hợp với các tâm kim loại khác nhau và được khảo sát trong các ứng dụng liên quan đến hấp phụ, xúc tác và xử lý môi trường. Các kết quả được tổng hợp trong Bảng 1 cho thấy vật liệu thu được vẫn duy trì được cấu trúc tinh thể đặc trưng và là vật liệu tiềm năng trong lĩnh vực xử lý ô nhiễm môi trường nước.

Bảng 1 Các nghiên cứu về vật liệu MOFs tổng hợp từ nguồn phối tử hữu cơ tái chế

Tác giả	Vật liệu MOFs	Ứng dụng chính
João M. R. Gonçalves và cộng sự (2025) [62]	M-TPA (M=Fe, Co, Ni, Cu, Zn)	Hấp phụ thuốc nhuộm, xử lý nước
Sana Karamat và cộng sự (2024) [63]	Ni/Cu-TPA	Quang xúc tác để phân hủy chất ô nhiễm hữu cơ
Hossein Yarahmadi và cộng sự (2023) [64]	Cu-Zn(TPA)	Xúc tác/oxi hóa phân hủy chất ô nhiễm trong nước
Bùi Tấn Nghĩa và cộng sự (2019) [65]	Cu(TPA)	Xúc tác dị thể

Đối với vật liệu UiO-66(Zr), một số nghiên cứu gần đây đã chứng minh tính khả thi của việc sử dụng phối tử hữu cơ thu hồi từ PET thải để tổng hợp vật liệu này. Các kết quả được tổng hợp trong Bảng 2 cho thấy TPA thu hồi từ PET thải có thể được sử dụng hiệu quả làm phối tử trong tổng hợp UiO-66(Zr), với cấu trúc tinh thể thu được vẫn được đảm bảo. Bên cạnh đó, một số nghiên cứu còn cho thấy vật liệu thu được vẫn duy trì được độ xốp và các đặc trưng cấu trúc cần thiết, đồng thời thể hiện tiềm năng ứng dụng trong hấp phụ, xúc tác và xử lý môi trường. Điều này khẳng định tính khả thi của việc khai thác PET thải như một nguồn nguyên liệu thay thế trong tổng hợp UiO-66(Zr).

Bảng 2 Các nghiên cứu tổng hợp UiO-66(Zr) từ nguồn phối tử hữu cơ tái chế

Tác giả (năm công bố)	Nguồn phối tử hữu cơ	Nội dung chính
Agola & Taddei (2026) [66]	Terephthalate ester thu được từ PET tái chế	Tổng hợp MOFs theo hướng xanh, nghiên cứu cấu trúc và độ bền
Vergun và cộng sự (2025) [67]	TPA thu hồi từ PET thải	Hấp phụ thuốc nhuộm trong nước
Philip Anggo Krisbiantoro và cộng sự (2024) [68]	BHET/TPA thu được từ quá trình glycolysis PET	Tổng hợp MOFs theo hướng xanh không dung môi
Preeti Waribam và cộng sự (2023) [69]	PET thải phân hủy trực tiếp thành TPA (one-pot)	Hấp phụ CO ₂ , vật liệu xốp có độ khuyết cao
Zhejian Cao và cộng sự (2023) [70]	TPA thu hồi từ PET bằng enzyme (PETase)	Hấp phụ, xúc tác

Xoliswa Dyosiba và cộng sự (2019) [71]	TPA thu hồi từ các loại PET thải	Nghiên cứu vật liệu, đánh giá cấu trúc, độ xốp và tính khả thi của phối tử tái chế
--	----------------------------------	--

Trên cơ sở tổng quan các nghiên cứu, UiO-66(Zr) là một vật liệu tiềm năng trong lĩnh vực hấp phụ các chất ô nhiễm hữu cơ, đặc biệt là kháng sinh TC, nhờ cấu trúc xốp, diện tích bề mặt riêng lớn và độ bền hóa học cao. Bên cạnh đó, việc sử dụng TPA thu hồi từ PET thải làm phối tử trong tổng hợp vật liệu MOFs đã được chứng minh là khả thi và đã được triển khai trong một số nghiên cứu theo hướng tái chế PET tổng hợp UiO-66(Zr). Tuy nhiên, các nghiên cứu này chủ yếu tập trung vào xử lý như thuốc nhuộm, CO₂ hoặc kháng sinh penicillin. Trên cơ sở tài liệu đã nghiên cứu, hiện chưa có nghiên cứu nào công bố sử dụng UiO-66(Zr) tổng hợp từ TPA tái chế từ PET thải để hấp phụ TC và so sánh trực tiếp giữa UiO-66(Zr) tổng hợp từ TPA tái chế và TPA thương mại trong cùng điều kiện nhằm đánh giá đồng thời sự khác biệt về đặc tính hóa lý và khả năng hấp phụ TC. Vì vậy, nghiên cứu này được tiến hành nhằm tổng hợp UiO-66(Zr) từ TPA thu hồi từ PET thải, so sánh với UiO-66(Zr) tổng hợp từ TPA thương mại, đồng thời đánh giá các đặc tính hóa lý của vật liệu thu được và khảo sát khả năng hấp phụ TC. Trên cơ sở đó, nghiên cứu làm rõ mối liên hệ giữa nguồn phối tử, đặc tính hóa lý của vật liệu và hiệu quả xử lý TC trong môi trường nước.

Chương 2. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Đối tượng nghiên cứu

Đối tượng nghiên cứu:

- Chai nhựa PET tái ;
- Các sản phẩm tái chế từ quá trình glycolysis;
- Vật liệu UiO-66(Zr)-rTPA được tổng hợp từ các sản phẩm tái chế từ quá trình glycolysis của nhựa PET và UiO-66(Zr)-cTPA được tổng hợp từ TPA thương mại.

Phạm vi nghiên cứu:

Nghiên cứu tập trung vào tái chế nhựa PET tái từ chai nhựa đã qua sử dụng thông qua phản ứng glycolysis sử dụng ethylene glycol. Các sản phẩm tái chế này được sử dụng làm phối tử để tổng hợp vật liệu MOFs. Đặc tính lý hóa và hiệu quả xử lý chất ô nhiễm kháng sinh của vật liệu được phân tích, đánh giá chi tiết. Các thí nghiệm được tiến hành tại Phòng thí nghiệm Hóa học Ứng dụng, Viện Khoa học Liên ngành, Trường Đại học Nguyễn Tất Thành, Thành phố Hồ Chí Minh, trong khoảng thời gian từ tháng 10/2025 đến tháng 4/2026.

2.2. Hóa chất, thiết bị và dụng cụ

✚ Hóa chất

Các hóa chất sử dụng trong nghiên cứu đều có độ tinh khiết cao và được sử dụng trực tiếp mà không qua tinh chế thêm. Zirconyl chloride octahydrate ($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$, $\geq 99\%$) được dùng làm nguồn ion zirconium cho quá trình tổng hợp vật liệu. TPA ($C_6H_4(COOH)_2$, 99%) được sử dụng làm phối tử hữu cơ. Dimethylformamide (DMF, C_3H_7NO , $\geq 99,5\%$), Axit axetic (CH_3COOH , xylene grade, $\geq 99\%$) và Ethylene glycol ($C_2H_6O_2$, $\geq 99\%$) đóng vai trò là dung môi phản ứng. Paraffin lỏng được sử dụng làm môi trường phản ứng và duy trì nhiệt độ của phản ứng. Tetracycline hydrochloride ($C_{22}H_{24}N_2O_8 \cdot HCl$, 99%) được sử dụng làm chất ô nhiễm mô hình trong các thí nghiệm đánh giá khả năng xử lý. Chromium(III) nitrate nonahydrate ($Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, 99%) được dùng làm nguồn ion kim loại. Zinc acetate dihydrate ($Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$, cấp AR, $\geq 99\%$) được sử dụng làm chất xúc tác trong các phản ứng tổng hợp. Sodium hydroxide (NaOH, 98%) và dung dịch hydrochloric acid (HCl, 37%) được sử dụng để điều chỉnh pH dung dịch trong các thí nghiệm.

✚ Thiết bị

Các thiết bị phân tích và thí nghiệm được sử dụng nhằm phục vụ cho quá trình tổng hợp, đặc trưng vật liệu và đánh giá hiệu quả xử lý TC. Tủ sấy chân không được sử dụng để làm khô vật liệu sau khi tổng hợp. Máy ly tâm được dùng để tách pha rắn-lỏng trong các bước xử lý và thu hồi vật liệu. Máy khuấy từ gia nhiệt và hệ thống hồi lưu

được sử dụng để tiến hành các phản ứng tổng hợp dưới điều kiện nhiệt độ được kiểm soát, đảm bảo quá trình phản ứng diễn ra đồng đều và ổn định. Máy lắc được sử dụng để thực hiện các thí nghiệm hấp phụ, nhằm tăng cường sự tiếp xúc giữa vật liệu và dung dịch TC trong suốt quá trình xử lý. Khối lượng hóa chất và vật liệu được xác định bằng cân phân tích bốn số thập phân nhằm đảm bảo độ chính xác cao trong quá trình chuẩn bị mẫu. Nồng độ TC trong dung dịch trước và sau quá trình hấp phụ được xác định bằng máy quang phổ UV-Vis. Cấu trúc tinh thể và thành phần pha của vật liệu được phân tích bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD, Empyrean, Malvern Panalytical, Hà Lan) sử dụng bức xạ Cu K α ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), trong khoảng góc quét 2θ từ 5° đến 50° . Các nhóm chức bề mặt của vật liệu được xác định bằng phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FT/IR-4X1typeA, JASCO), trong đó mẫu được chuẩn bị theo phương pháp ép viên KBr để tạo màng đo thích hợp trước khi tiến hành phân tích. Hình thái bề mặt của vật liệu được quan sát bằng SEM (TESCAN MIRA3, Cộng hòa Séc). Phép đo được thực hiện với điện áp gia tốc 5 kV và ghi nhận ảnh ở các mức độ phóng đại 500, 20.000 và 200.000 lần nhằm đánh giá chi tiết hình thái bề mặt của vật liệu. Thành phần nguyên tố và sự phân bố nguyên tố trong vật liệu được phân tích bằng EDX (AMETEK EDAX) tích hợp với thiết bị SEM. Máy cộng hưởng từ hạt nhân BRUKER AVANCE, tần số 600 MHz đối với phổ $^1\text{H-NMR}$ và 150 MHz đối với phổ $^{13}\text{C-NMR}$. Đặc tính xốp của vật liệu được xác định bằng phương pháp hấp phụ - giải hấp nitơ (MicroActive TriStar II Plus 2.03) ở 77 K, với bước xử lý tiền xử lý mẫu ở 120°C trong 16 giờ trong môi trường chân không.

✦ Dụng cụ

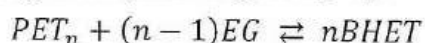
Các dụng cụ được sử dụng trong quá trình thí nghiệm bao gồm bình cầu đáy tròn dung tích 250 mL và 500 mL, cuvet thạch anh, bình định mức, bình tam giác, bốp cao su, cốc thủy tinh, đĩa thủy tinh, ống đong, pipet, micropipet, nhiệt kế, con khuấy.

2.3. Quy trình thực nghiệm

2.3.1. Thu gom, xử lý và phân giải chai nhựa PET thành TPA

Quy trình Glycolysis nhựa PET được kế thừa từ nghiên cứu của R. López-Fonseca và cộng sự [72]. Chai nhựa PET thải được thu hồi sau sử dụng, rửa sạch bằng nước, để khô tự nhiên và cắt thành các mảnh nhỏ có kích thước khoảng $0,5 \text{ cm} \times 0,5 \text{ cm}$. Cân 30 g PET, 96,71 g EG và 0,35 g chất xúc tác Zinc acetate dihydrate, cho vào bình cầu đáy tròn dung tích 500 mL. Bình cầu được nối với hệ thống hoàn lưu và đặt trong bể dầu parafin trên bếp khuấy từ gia nhiệt, đồng thời theo dõi nhiệt độ bằng nhiệt kế. Hệ phản ứng được gia nhiệt đến 196°C và duy trì trong 8 giờ để tiến hành phản ứng glycolysis PET. Sau khi kết thúc phản ứng, hỗn hợp được làm nguội và lọc áp suất nhằm loại bỏ phần không tan. Phần rắn thu được được hòa tan bằng nước nóng ($>80^\circ\text{C}$), sau

đó gia nhiệt đến khoảng 80 °C và lọc áp suất để thu dung dịch. Quá trình này được lặp lại thêm một lần nhằm tăng hiệu quả thu hồi sản phẩm. Dung dịch sau lọc được để nguội đến nhiệt độ phòng và bảo quản trong tủ lạnh để kết tinh. Tinh thể thu được được lọc áp suất, rửa sạch 2–3 lần bằng nước cất và sấy khô ở 60°C, thu được BHET. Phản ứng glycolysis diễn ra theo phương trình phản ứng sau [73]:



Hiệu suất thu hồi BHET từ PET đạt 65,76% được tính theo phương trình (1) [74, 75]

$$H_{BHET}(\%) = \frac{M_{PET}}{m_{PET} \times M_{BHET}} \times 100 \quad (1)$$

Trong đó, m_{BHET} (g) là khối lượng của BHET thu được sau phản ứng

m_{PET} (g) là khối lượng PET ban đầu

M_{PET} (g/mol) là khối lượng mol của đơn vị lặp lại PET

M_{BHET} (g/mol) là khối lượng mol của BHET

Sau đó để tổng hợp TPA từ BHET, quy trình của Duong Dinh Pham và cộng sự [76] được kế thừa và thực hiện bằng cách cho 1 g BHET và 4 g EG được vào bình cầu hai cổ dung tích 50 mL nối với hệ thống hoàn lưu và đặt trong bể dầu parafin. Hệ phản ứng được gia nhiệt đến 150°C. Một dung dịch kiềm được chuẩn bị bằng cách hòa tan 0,64 g NaOH trong 8 g EG, sau đó được thêm vào bình phản ứng khi nhiệt độ đã ổn định. Phản ứng được duy trì ở 150°C trong 1,5 giờ để chuyển hóa BHET. Sau phản ứng, hỗn hợp được làm nguội và lọc áp suất để thu phần rắn, sau đó hòa tan trong 20 mL nước cất. Dung dịch được axit hóa đến pH=3 bằng dung dịch HCl 4 M để kết tủa TPA. Kết tủa TPA được lọc, rửa sạch nhiều lần bằng nước cất và sấy khô ở 80°C trong 12 giờ để thu sản phẩm cuối cùng. Theo đó có thể tính được hiệu suất chuyển đổi BHET sang TPA đạt 87,21% theo phương trình (2) như sau:

$$H_{TPA}(\%) = \frac{m_{TPA} \times M_{BHET}}{m_{BHET} \times M_{TPA}} \times 100 \quad (2)$$

Trong đó, m_{TPA} (g) là khối lượng của TPA thu được sau phản ứng,

m_{BHET} (g) là khối lượng BHET ban đầu,

M_{TPA} (g/mol) là khối lượng mol của TPA,

M_{BHET} (g/mol) là khối lượng mol của BHET

2.3.2. Tổng hợp vật liệu UiO-66(Zr) từ TPA thương mại và TPA tái chế

Quy trình tổng hợp vật liệu UiO-66(Zr) bằng phương pháp thủy nhiệt được kế thừa từ nghiên cứu của Xoliswa Dyosiba và cộng sự [77]. Cân 4,54 mmol zirconyl chloride octahydrate ($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$) và 4,54 mmol TPA, cho vào bình cầu đáy tròn dung tích 250 mL. Thêm lần lượt 50 mL dung môi DMF và 26 mL axit acetic vào bình

phản ứng, sau đó thả con khuấy từ vào bình. Bình cầu được nối với hệ thống hoàn lưu và đặt trong bể dầu parafin trên bếp khuấy từ gia nhiệt, đồng thời theo dõi nhiệt độ bằng nhiệt kế. Hệ phản ứng được gia nhiệt đến 120°C và duy trì trong 4 giờ để tiến hành quá trình tổng hợp UiO-66(Zr). Sau khi kết thúc phản ứng, hỗn hợp được làm nguội đến nhiệt độ phòng, sau đó ly tâm để loại bỏ dung môi. Vật liệu thu được được rửa nhiều lần bằng ethanol nhằm loại bỏ các tạp chất và dung môi dư, rồi sấy khô ở 60°C trong 12 giờ để thu sản phẩm UiO-66(Zr). Quy trình tổng hợp UiO-66(Zr) nêu trên được áp dụng tương tự cho cả TPA thương mại và TPA thu hồi từ chai nhựa PET tái chế. Hiệu suất tổng hợp đạt 95%.

2.3.3. Khảo sát khả năng hấp phụ TC

Các thí nghiệm hấp phụ theo mẻ được tiến hành nhằm đánh giá khả năng của vật liệu tổng hợp trong việc loại bỏ chất ô nhiễm khỏi môi trường nước. Thí nghiệm được thiết kế theo mô hình một yếu tố, trong đó hiệu quả của vật liệu được khảo sát thông qua chuỗi các thí nghiệm thực hiện (mỗi điều kiện được lặp lại ba lần). Ảnh hưởng của từng yếu tố được nghiên cứu ở các giá trị khác nhau, trong khi các yếu tố còn lại được giữ không đổi. Nồng độ được đo bằng máy UV-vis tại bước sóng 357nm.

Nồng độ thu được sau hấp phụ được sử dụng để tính dung lượng hấp phụ ở trạng thái cân bằng (q_e , mg/g) theo phương trình sau:

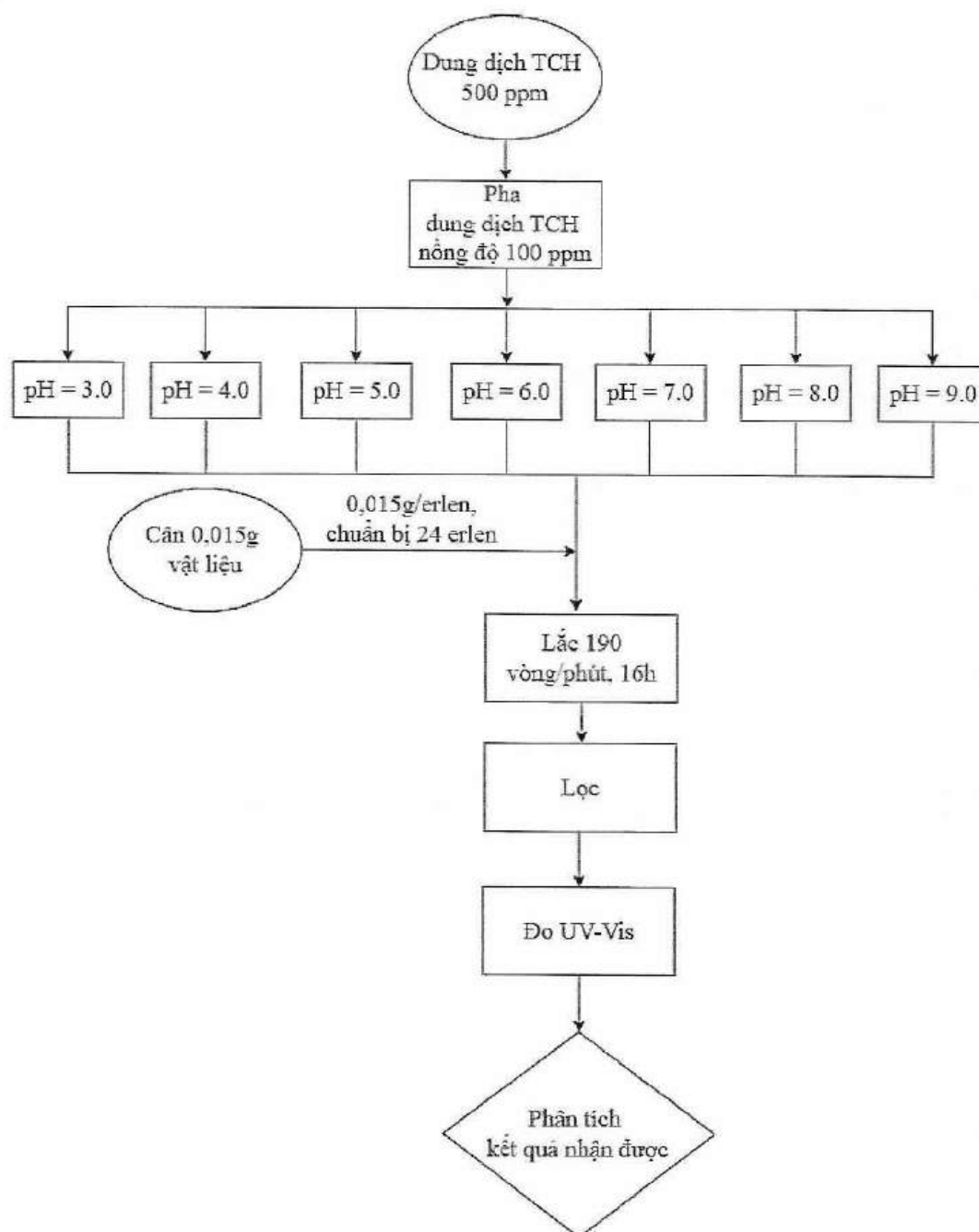
$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{M} \quad (3)$$

Trong đó: C_0 và C_e lần lượt là nồng độ ban đầu và nồng độ cân bằng của chất ô nhiễm (mg/L); M là khối lượng chất hấp phụ (g); V là thể tích dung dịch (L).

2.3.3.1. Khảo sát ảnh hưởng của pH đối với khả năng hấp phụ TC của vật liệu

Thí nghiệm khảo sát điều kiện pH được tiến hành theo các bước được trình bày trong sơ đồ 2.1. Dung dịch TC được pha với nồng độ ban đầu 100 ppm. Từ dung dịch gốc này, các mẫu dung dịch TC được điều chỉnh pH lần lượt về các giá trị 3,0; 4,0; 5,0; 6,0; 7,0; 8,0; 9,0 và 10,0 bằng dung dịch axit hoặc bazơ thích hợp. Đối với mỗi giá trị pH, 0,015 g vật liệu hấp phụ [78] được cân chính xác và cho vào dung dịch TC tương ứng. Mỗi điều kiện pH được tiến hành song song trong ba bình tam giác độc lập nhằm đảm bảo độ chính xác và khả năng lặp lại của kết quả thí nghiệm. Các mẫu sau đó được đặt trên máy lắc và lắc với tốc độ 190 vòng/phút trong 16 giờ để hệ đạt trạng thái cân bằng hấp phụ. Sau khi kết thúc quá trình lắc, hỗn hợp được lọc nhằm tách vật liệu hấp phụ ra khỏi dung dịch. Nồng độ TC còn lại trong dung dịch sau hấp phụ được xác định bằng phương pháp phổ UV-Vis. Kết quả thu được được xử lý thống kê, giá trị trung bình được sử dụng để đánh giá ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ TC của vật

liệu. Thí nghiệm được thực hiện tương tự đối với UiO-66(Zr) từ TPA thương mại và tái chế.

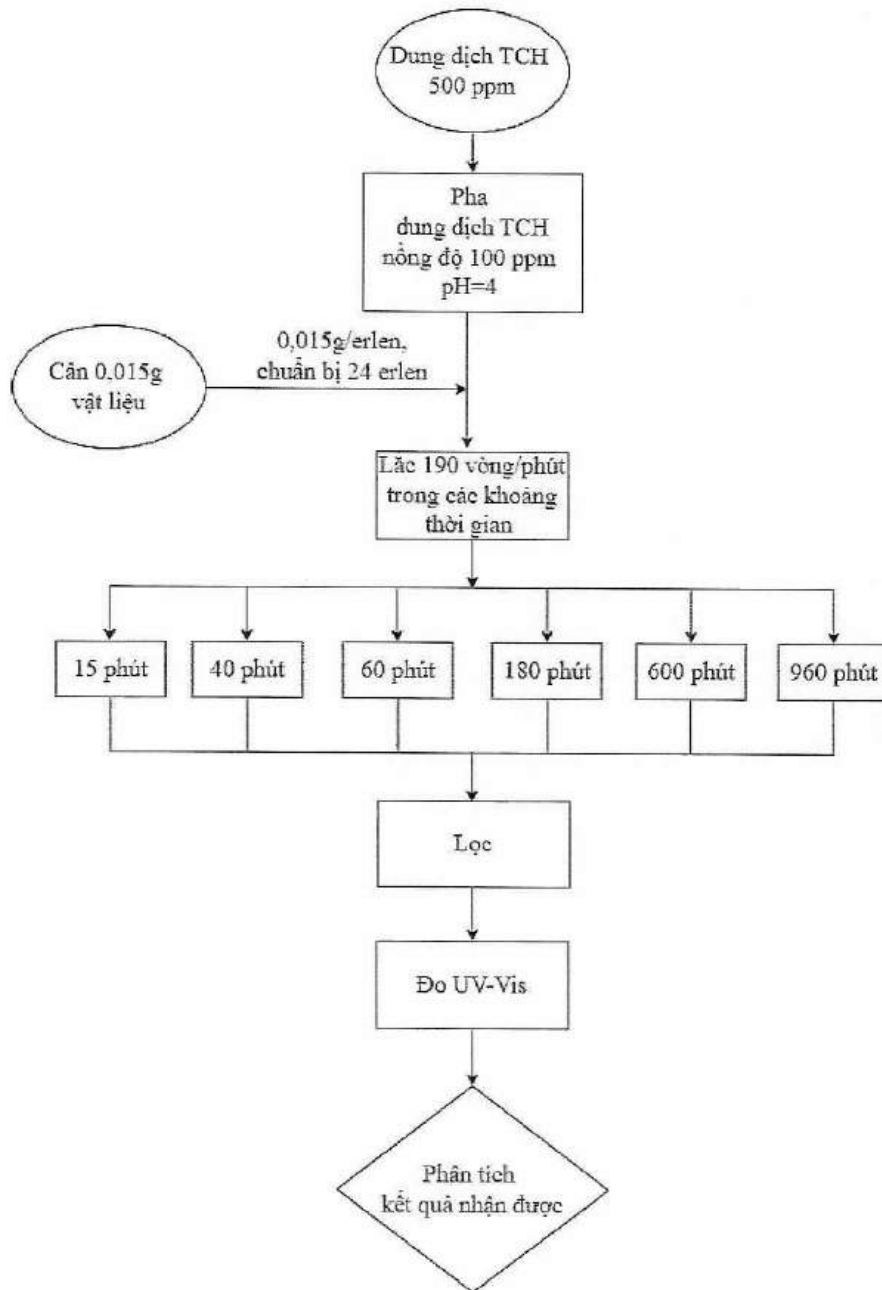


Sơ đồ 2.1 Khảo sát ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ TC của UiO-66(Zr)

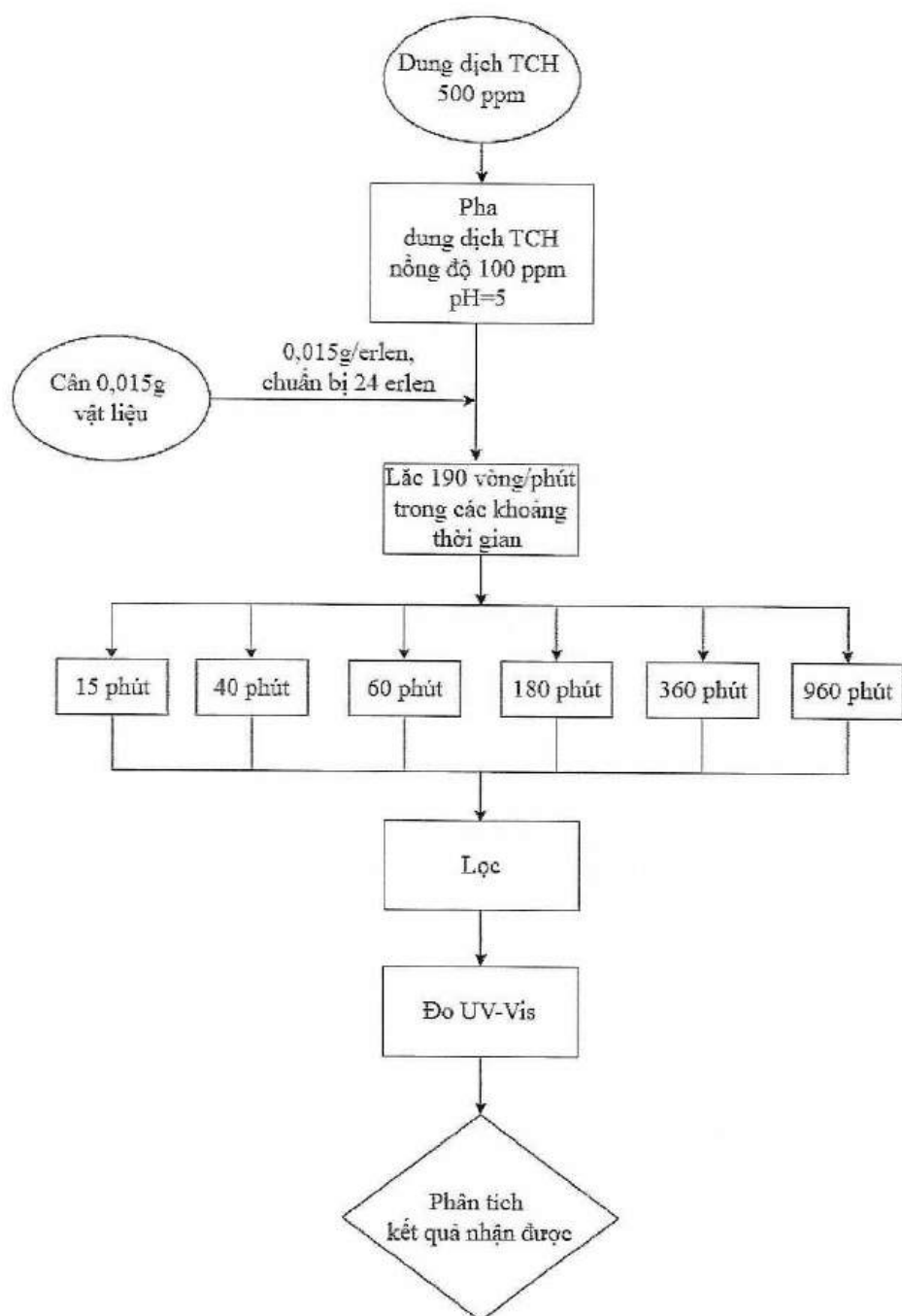
2.3.3.2. Khảo sát động học hấp phụ

Quá trình khảo sát động học hấp phụ của hai vật liệu UiO-66(Zr)-cTPA và UiO-66(Zr)-rTPA đối với dung dịch TC được thực hiện với cùng quy trình thí nghiệm (Sơ đồ 2.2 và 2.3). Dung dịch TC gốc có nồng độ 500 ppm được pha loãng để thu được dung dịch có nồng độ 100 ppm và được điều chỉnh pH tối ưu cho từng vật liệu đã được xác định trong thí nghiệm trước đó. Trong mỗi thí nghiệm, 0,015 g vật liệu được cho vào bình tam giác chứa dung dịch TC (0,015 g/erlen), với mỗi giá trị khảo sát, thí

nghiệm được lặp lại 3 lần. Các mẫu được lắc trên máy lắc với tốc độ 190 vòng/phút và được lấy mẫu tại các khoảng thời gian khác nhau nhằm khảo sát quá trình hấp phụ theo thời gian. Cụ thể, đối với vật liệu UiO-66(Zr)-cTPA, các khoảng thời gian khảo sát gồm 15, 40, 60, 180, 600 và 960 phút tại pH = 4; đối với vật liệu UiO-66(Zr)-rTPA, các khoảng thời gian khảo sát gồm 15, 40, 60, 180, 360 và 960 phút tại pH = 5. Sau mỗi khoảng thời gian, dung dịch được lọc để tách vật liệu hấp phụ, và nồng độ TC còn lại trong dung dịch được xác định bằng phương pháp quang phổ UV-Vis. Kết quả thu được được sử dụng để tính toán dung lượng hấp phụ theo thời gian và phân tích động học hấp phụ của hai vật liệu.



Sơ đồ 2.2 Khảo sát khả năng hấp phụ TC của UiO-66(Zr)-cTPA trong các khoảng thời gian khác nhau

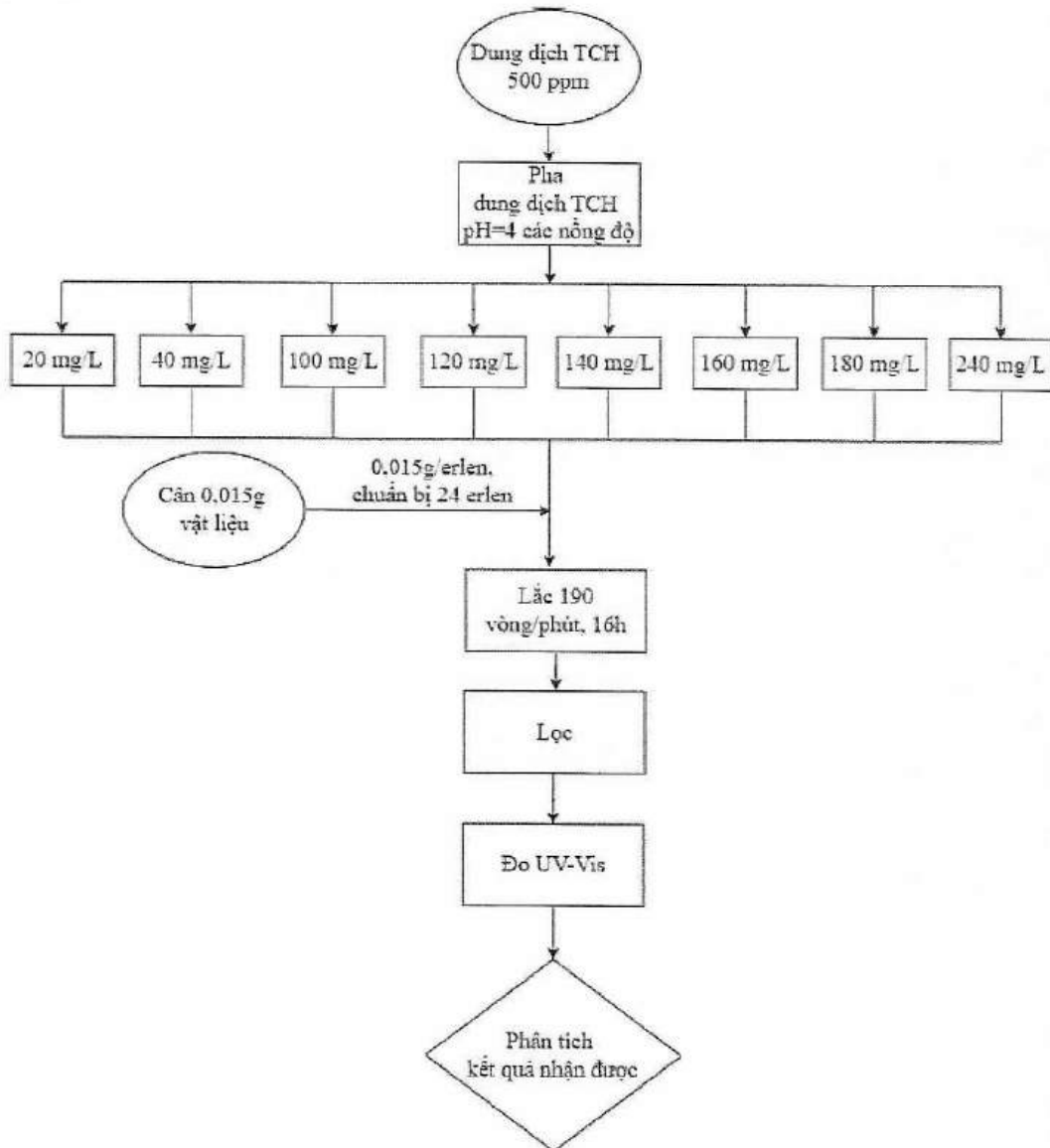


Sơ đồ 2.3 Khảo sát khả năng hấp phụ TC của UiO-66(Zr)-rTPA trong các khoảng thời gian khác nhau

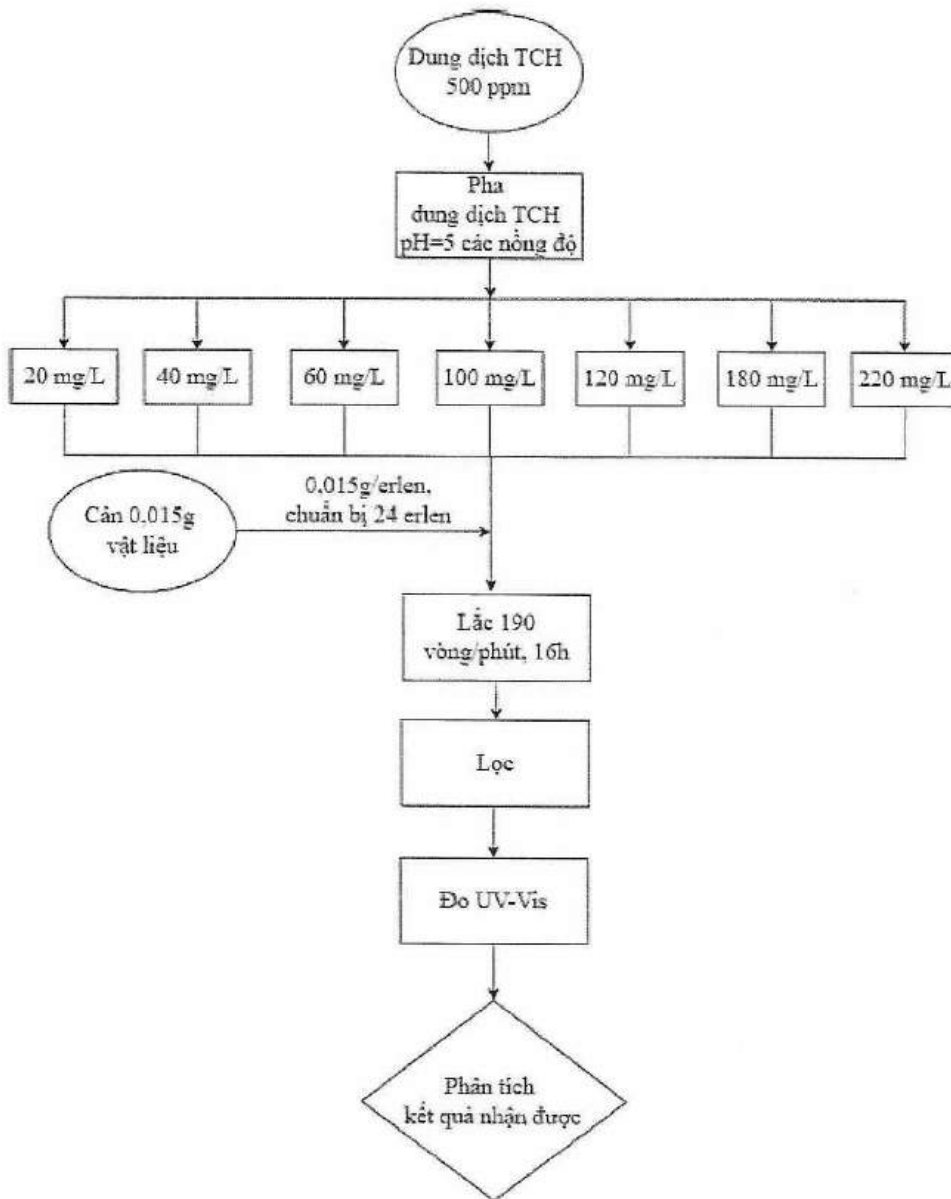
2.3.3.3. Khảo sát đẳng nhiệt hấp phụ

Quy trình khảo sát khả năng hấp phụ của hai vật liệu UiO-66(Zr)-cTPA và UiO-66(Zr)-rTPA đối với dung dịch (TC) được thực hiện theo với cùng quy trình thí nghiệm (Sơ đồ 2.4 và 2.5). Dung dịch TC gốc có nồng độ 500 ppm được pha loãng để thu được các dung dịch khảo sát có nồng độ khác nhau. Đối với vật liệu UiO-66(Zr)-cTPA, các thí nghiệm được tiến hành ở pH = 4 với các nồng độ ban đầu 20, 40, 100, 120, 140, 160,

180 và 240 mg/L. Đối với vật liệu UiO-66(Zr)-rTPA, dung dịch được điều chỉnh về pH = 4 với các nồng độ 20, 40, 60, 100, 120, 180 và 220 mg/L. Trong mỗi thí nghiệm, 0,015 g vật liệu được cân và cho vào bình tam giác chứa dung dịch TC tương ứng, thí nghiệm được lặp lại 3 lần cho mỗi giá trị để đảm bảo tính chính xác. Các mẫu sau đó được lắc trên máy lắc với tốc độ 190 vòng/phút trong 16 giờ để đạt trạng thái cân bằng hấp phụ. Sau quá trình lắc, dung dịch được lọc để tách vật liệu hấp phụ, và nồng độ TC còn lại trong dung dịch được xác định bằng phương pháp quang phổ UV-Vis. Kết quả thu được được sử dụng để xây dựng đường đẳng nhiệt hấp phụ và đánh giá hiệu quả hấp phụ của hai vật liệu.



Sơ đồ 2.4 Khảo sát khả năng hấp phụ của UiO-66(Zr)-cTPA ở các nồng độ TC khác nhau



Sơ đồ 2.5 Khảo sát khả năng hấp phụ của UiO-66(Zr)-rTPA ở các nồng độ TC khác nhau

2.3.4. Xác định pH điểm không điện tích (pH_{pzc})

Giá trị pH điểm không điện tích (pH_{pzc}) của UiO-66 (Zr) được xác định bằng phương pháp bổ sung chất rắn, theo quy trình của Hoang và cộng sự [79]. Cụ thể, 30 mL dung dịch KNO₃ 0,1 M được cho vào các bình nón, trong đó pH ban đầu (pH_i) được điều chỉnh trong khoảng 3,0–9,0 bằng HCl 0,1 M hoặc NaOH 0,1 M. Sau đó, 50 mg UiO-66 (Zr) đã tổng hợp được thêm vào mỗi bình và lắc ở 150 vòng/phút trong 24 giờ để đạt trạng thái cân bằng. Sau khi cân bằng, pH tại trạng thái cân bằng (pH_e) được đo và độ biến thiên pH được xác định theo biểu thức $\Delta\text{pH} = \text{pH}_{\text{sau}} - \text{pH}_{\text{đầu}}$. Giá trị pH_{pzc}

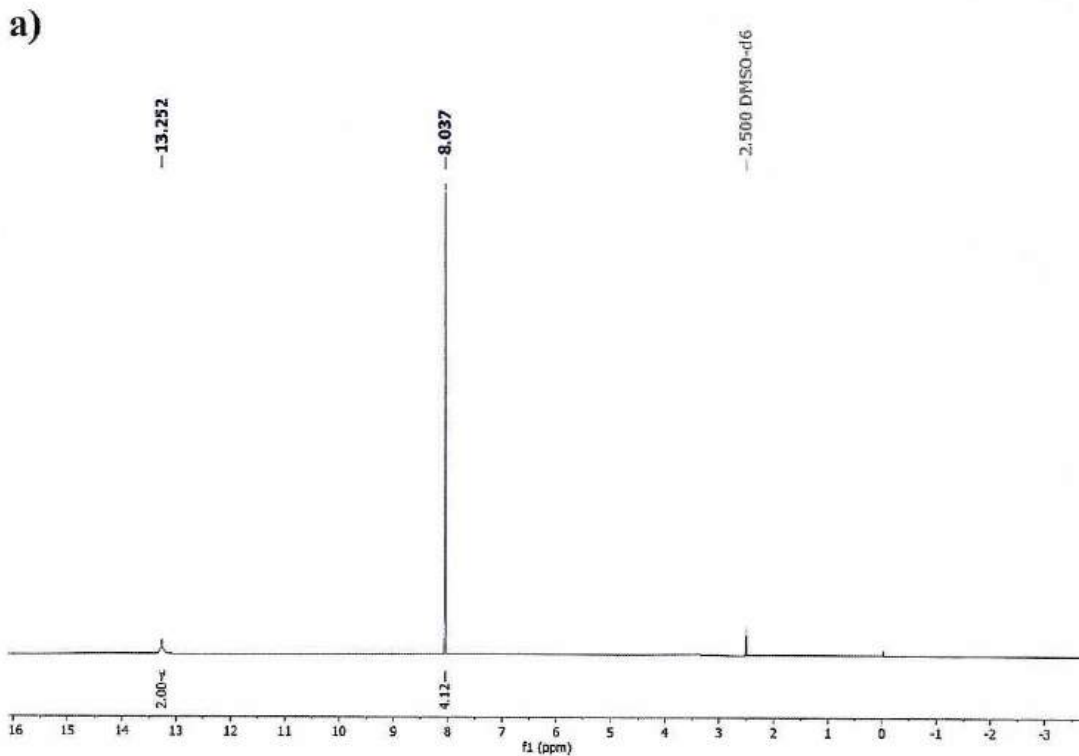
được xác định từ đồ thị biểu diễn ΔpH theo pH_i , tại giao điểm của đường cong với trục hoành ($\Delta\text{pH} = 0$).

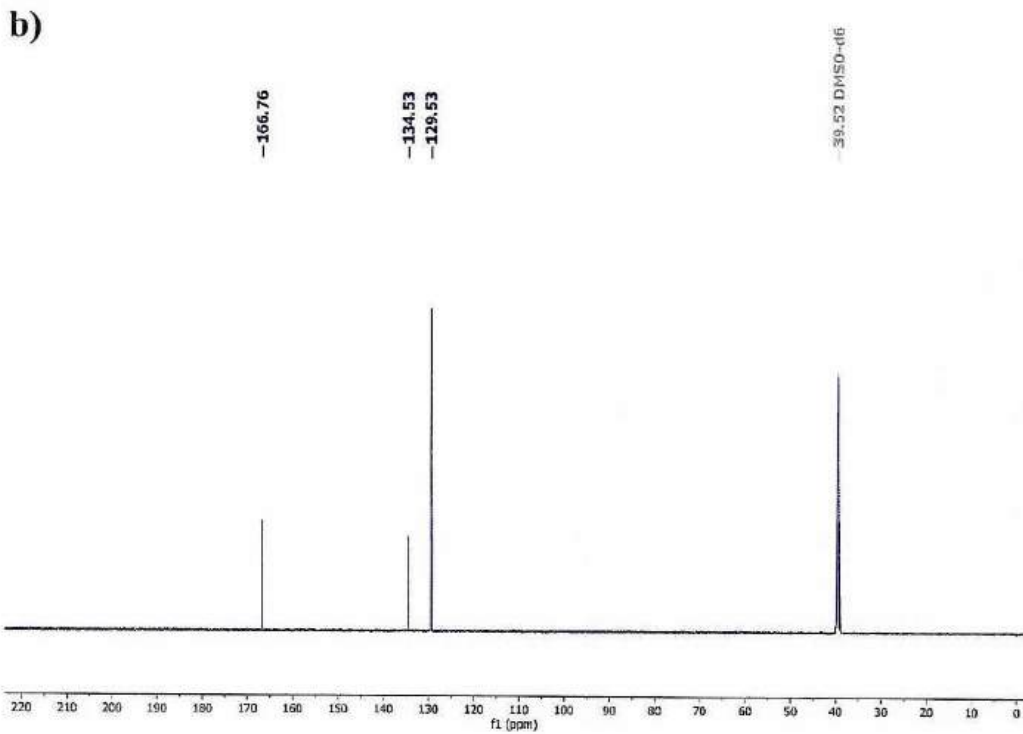
Chương 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Kết quả phân tích cấu trúc TPA, tính chất hóa lý của vật liệu và cơ chế hình thành vật liệu

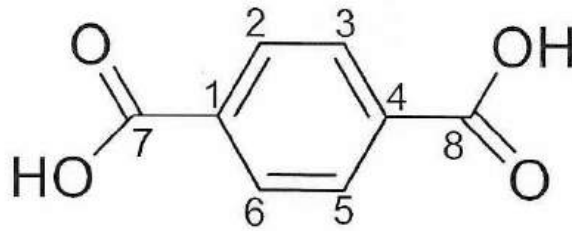
3.1.1. Kết quả phân tích cấu trúc TPA tái chế từ chai nhựa PET

Phổ $^1\text{H-NMR}$ và $^{13}\text{C-NMR}$ của TPA sau khi phân giải nhựa PET được trình bày trong Hình 3.1 và được so sánh với dữ liệu phổ đặc trưng của TPA trong nghiên cứu của Adina CĂTA và cộng sự [80]. Phổ $^1\text{H-NMR}$ của mẫu thể hiện hai tín hiệu proton đặc trưng của TPA, bao gồm một tín hiệu proton methine nhân thơm tại δ_{H} (ppm) 8,04 (4H, s) và một tín hiệu proton hydroxyl tại δ_{H} (ppm) 13,25 (2H, s) của nhóm carboxyl ($-\text{COOH}$) trong cấu trúc. Kết quả phổ $^{13}\text{C-NMR}$ cho thấy sự hiện diện của các tín hiệu carbon quan trọng, bao gồm một tín hiệu carbon carbonyl tại δ_{C} (ppm) 166,7, một tín hiệu carbon nhân thơm tứ cấp tại δ_{C} (ppm) 134,5, và một tín hiệu carbon methine nhân thơm tại δ_{C} (ppm) 129,5. Các dữ liệu phổ đã nêu cho thấy sự tương đồng lớn với các dữ liệu NMR tương ứng đã được báo cáo bởi Adina CĂTA và cộng sự [80] (Bảng 3).





Hình 3.1 Phổ ^1H -NMR (a) và ^{13}C -NMR (b) của TPA



Hình 3.2 Cấu trúc hóa học của TPA

Bảng 3 Kết quả phân tích phổ của TPA

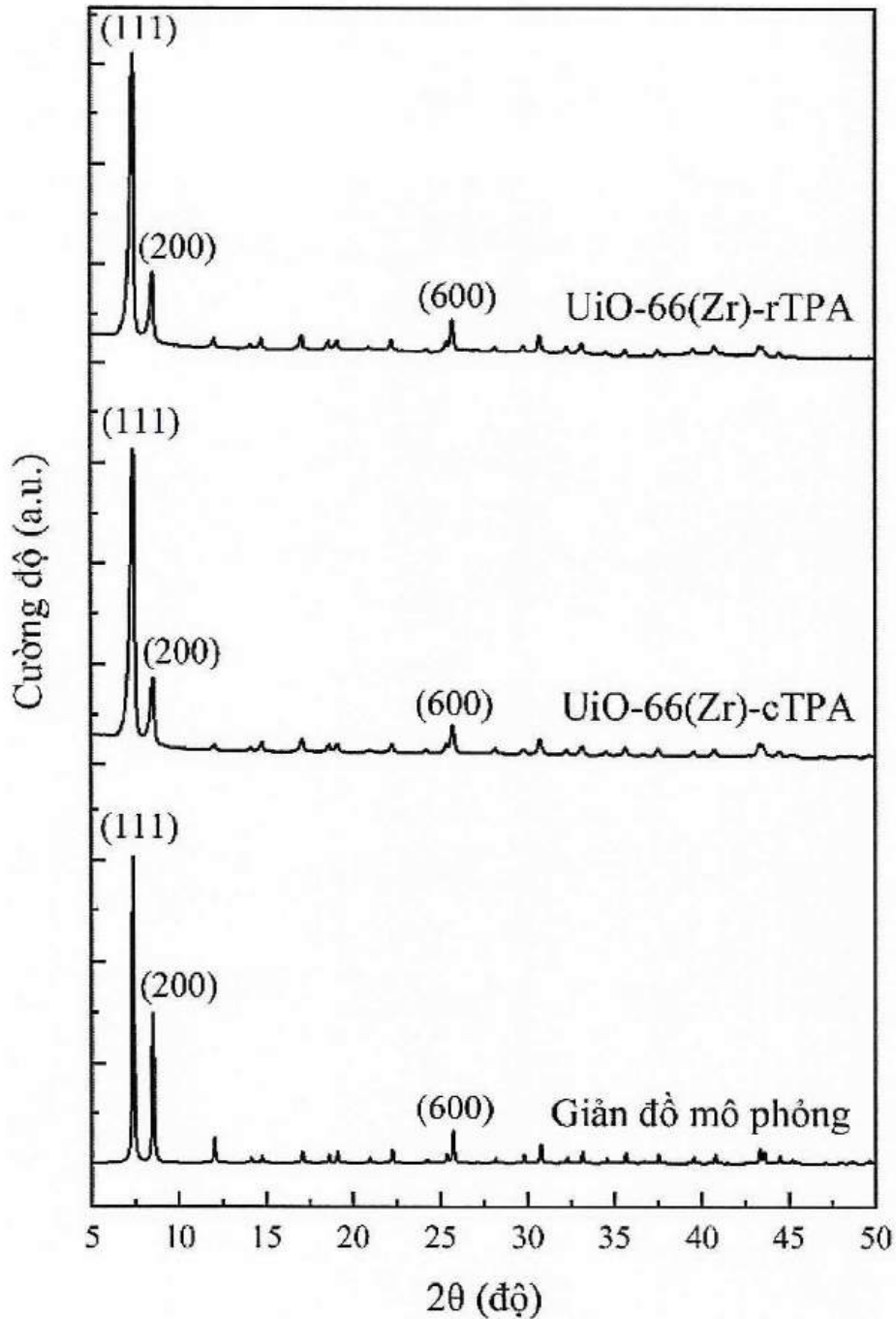
No.	TPA (nghiên cứu này)		TPA (Adina CĂTA và cộng sự [80])	
	$\delta_{\text{H}}^{\text{a}}$ (ppm)	$\delta_{\text{C}}^{\text{a}}$ (ppm)	$\delta_{\text{H}}^{\text{b}}$ (ppm)	$\delta_{\text{C}}^{\text{b}}$ (ppm)
1-4	–	134,5	–	134,4
2-3-5-6	8,04 (4H, s)	129,5	8,04 (4H, s)	129,4
7-8	–	166,7	–	166,6
-COOH	13,25 (24H, s)	–	13,30 (2H, s)	–

a: Phổ được ghi nhận trong dung môi DMSO- d_6 , tần số máy 600 MHz - 150 MHz;

b: Phổ được ghi nhận trong dung môi DMSO- d_6 , tần số máy 400 MHz - 100 MHz.

3.1.2. Kết quả phân tích tính chất hóa lý của vật liệu UiO-66(Zr)

3.1.2.1. Kết quả phân tích cấu trúc, thành phần pha của vật liệu UiO-66(Zr)



Hình 3.3. Giản đồ XRD của UiO-66(Zr)

Vật liệu UiO-66 ở dạng bền nhất có cấu trúc lập phương tâm diện thuộc nhóm đối xứng không gian $Fm\bar{3}m$. Khung cấu trúc được tạo thành từ các cụm $Zr_6O_4(OH)_4$ đóng vai trò là các đơn vị cấu trúc thứ cấp, trong đó mỗi cụm liên kết với 12 nhóm carboxylat từ các phối tử hữu cơ [81]. Cấu trúc tinh thể của các vật liệu UiO-66(Zr) trong nghiên cứu này được xác định thông qua phương pháp XRD và được trình bày

trên Hình 3.3. Giản đồ của cả hai loại vật liệu ghi nhận các đỉnh nhiễu xạ đều sắc nét và có cường độ cao phản ánh mức độ kết tinh tốt. Các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng của hai loại vật liệu xuất hiện tại các vị trí 2θ $7,4^\circ$ (ứng với mặt mạng (111)), $8,5^\circ$ (mặt mạng (200)) và $25,7^\circ$ (mặt mạng (600)) cùng với các đỉnh thứ cấp tại $12,0^\circ$, $14,2^\circ$, $17,1^\circ$, $22,3^\circ$ và $30,8^\circ$. Các đỉnh nhiễu xạ này trùng khớp với giản đồ mô phỏng (Mã Crystallographic Information File - CIF: 1018045) của vật liệu UiO-66(Zr) đã được công bố bởi Sigurd Øien và cộng sự [82]. Điều này khẳng định cấu trúc khung UiO-66(Zr) đã được tổng hợp thành công từ cả hai nguồn TPA thương mại và TPA tái chế, đồng thời không ghi nhận sự xuất hiện của bất kỳ pha tinh thể tạp nào.

Dựa trên dữ liệu XRD, kích thước tinh thể của hai loại vật liệu được tính toán thông qua phương trình Scherrer (phương trình 4) [83] sử dụng độ rộng tại nửa chiều cao của đỉnh nhiễu xạ đặc trưng 2θ tại $7,4^\circ$, $8,5^\circ$ và $25,7^\circ$ (Bảng 4). Kết quả cho thấy mẫu UiO-66(Zr)-cTPA đạt kích thước tinh thể khoảng $33,2 \pm 4,4$ nm và mẫu UiO-66(Zr)-rTPA có kích thước khoảng $28,6 \pm 3,0$ nm. Các giá trị này phù hợp với dải kích thước tinh thể phổ biến của vật liệu UiO-66 tổng hợp bằng phương pháp dung môi nhiệt. Cụ thể, kết quả thu được nằm trong khoảng giới hạn từ 10 đến 125 nm tùy thuộc vào điều kiện tổng hợp như báo cáo của Taddei và cộng sự [84], đồng thời nhỏ hơn so với kích thước trung bình $63 \pm 1,57$ nm được công bố trong nghiên cứu của Phạm và cộng sự [85]. Sự khác biệt về kích thước tinh thể giữa hai vật liệu có thể được giải thích bằng ảnh hưởng của nguồn nguyên liệu TPA đến động học quá trình tạo mầm và phát triển tinh thể. Theo Ermer và cộng sự [86], tốc độ hình thành và phát triển mầm tinh thể và mật độ khuyết tật của UiO-66(Zr) phụ thuộc rất lớn vào nguồn phối tử. Trong nghiên cứu này, các nguồn TPA có thể khác nhau về hình thái hoặc phân bố kích thước hạt, dẫn đến sự khác biệt về động học hòa tan. TPA tái chế được hình thành thông qua các giai đoạn tổng hợp và kết tinh lại trong điều kiện phòng thí nghiệm nên có thể có độ kết tinh thấp hơn và cấu trúc bề mặt chứa nhiều khuyết tật tinh thể so với dạng bột nén của TPA thương mại được sản xuất theo quy mô công nghiệp. Các đặc điểm của TPA tái chế giúp giảm năng lượng mạng lưới tinh thể, đồng thời gia tăng diện tích tiếp xúc và độ xốp cho các hạt giúp loại TPA này có thể hòa tan nhanh chóng hơn so với cTPA. Vì vậy, nhiều mầm tinh thể được hình thành đồng thời, dẫn đến kích thước tinh thể trung bình của UiO-66(Zr)-rTPA nhỏ hơn so với vật liệu UiO-66(Zr)-cTPA.

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (4)$$

D : Kích thước tinh thể (nm)

K : hệ số hình dạng, thường được lấy bằng 0,9

λ : Bước sóng tia X (nm) ($\lambda = 0,15406$ nm đối với Cu K_{α}),

β : Độ rộng tại nửa chiều cao của peak nhiễu xạ (FWHM) (radian)

θ : Góc nhiễu xạ Bragg ($^{\circ}$)

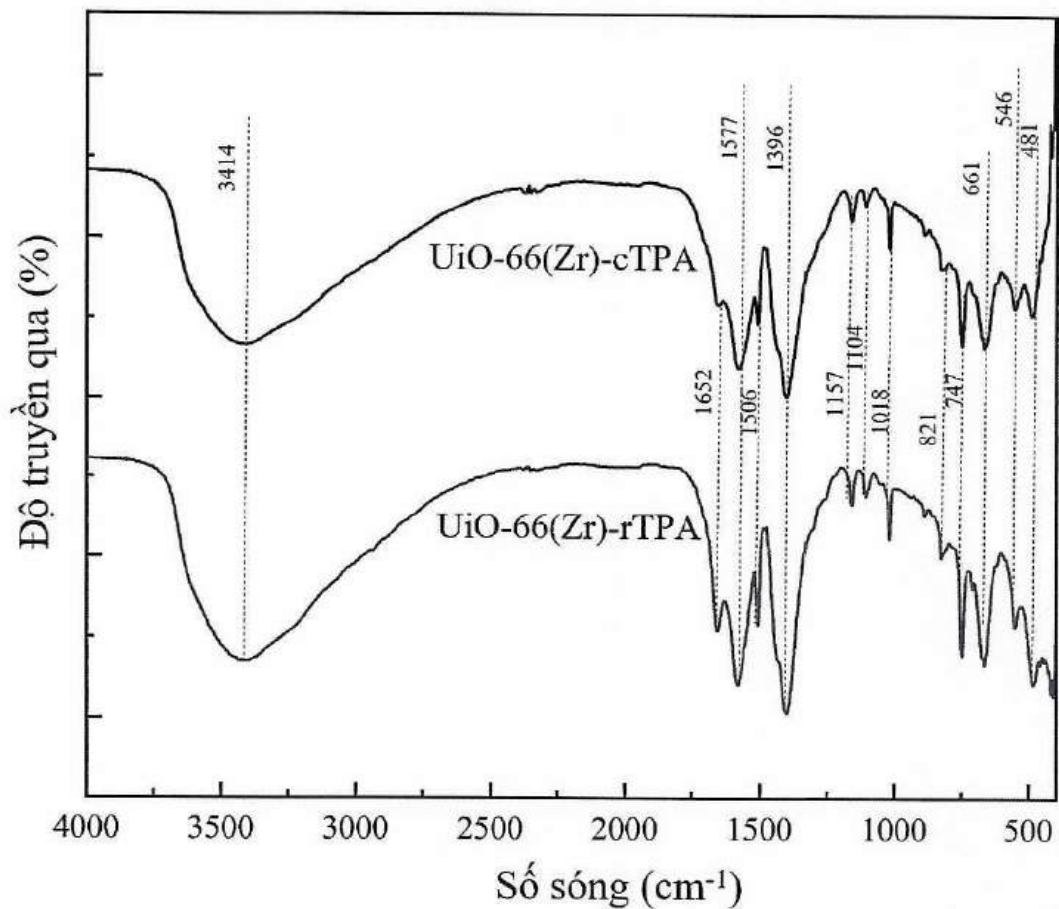
Bảng 4 Các thông số nhiễu xạ và kích thước tinh thể của vật liệu UiO-66(Zr)

Tên mẫu	Nguồn gốc phối tử TPA	Vị trí đỉnh 2 θ ($^{\circ}$)	FWHM (độ)	FWHM (radian)	Kích thước tinh thể (nm)	Kích thước tinh thể trung bình (nm)
UiO-66(Zr)-cTPA	Thương mại	7,4	0,26	0,0045	29,9	$33,2 \pm 4,4$
		8,5	0,31	0,0054	25,1	
		25,8	0,28	0,0049	30,6	
UiO-66(Zr)-rTPA	Tái chế từ PET	7,4	0,22	0,0038	35,5	$28,6 \pm 3,0$
		8,5	0,28	0,0048	28,2	
		25,8	0,24	0,0042	35,9	

3.1.2.2. Kết quả phân tích nhóm chức của vật liệu UiO-66(Zr)

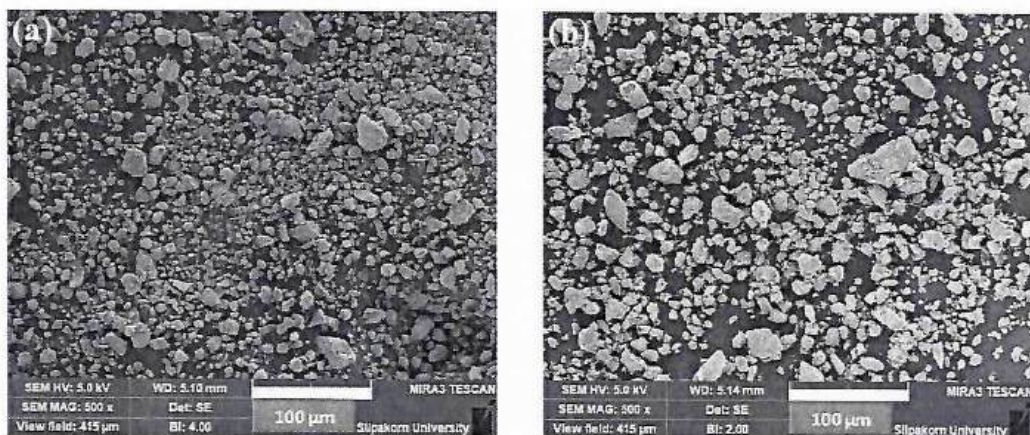
Hình 3.4 trình bày phổ FTIR của hai vật liệu UiO-66(Zr)-cTPA và UiO-66(Zr)-rTPA. Kết quả cho thấy cho thấy các đỉnh hấp thụ của cả hai phổ xuất hiện tại số sóng và cường độ tương tự với các đỉnh hấp thụ đặc trưng cho nhóm chức của phối tử hữu cơ và các liên kết Zr–O trong cụm oxo-zirconium. Cụ thể, cả hai phổ đều ghi nhận một dải hấp thụ rộng trong vùng khoảng 3200–3600 cm^{-1} , đặc trưng cho dao động kéo dài O–H của các phân tử nước hấp phụ trên bề mặt vật liệu hoặc các nhóm hydroxyl ($\mu\text{-OH}$) liên kết với cụm zirconium trên bề mặt vật liệu [87]. Hai đỉnh hấp thụ tại 1577 cm^{-1} và 1396 cm^{-1} lần lượt tương ứng với dao động kéo dài bất đối xứng và đối xứng của nhóm carboxylate trong TPA [87]. Đỉnh hấp thụ nhỏ ở 1506 cm^{-1} đặc trưng cho dao động C=C của vòng benzene của TPA [88, 89]. Các đỉnh hấp thụ nhỏ trong khoảng 1020 – 1160 tương ứng với dao động biến dạng C–H trong mặt phẳng thuộc vòng benzene [90]. Đỉnh hấp thụ nhỏ ở 1652 cm^{-1} đặc trưng dao động kéo giãn bất đối xứng của liên kết C=O trong các phân tử DMF còn tồn tại trong hệ mao quản của vật liệu. Ở vùng tần số thấp hơn, các dải tại 710-820 cm^{-1} là sự tổ hợp của dao động C–H, dao động kéo dài C=C, dao động uốn O–H và dao động uốn OCO trong phối tử hữu cơ của vật liệu [91]. Đỉnh hấp thụ tại 546 cm^{-1} đặc trưng cho dao động kéo dài bất đối xứng của nhóm Zr–

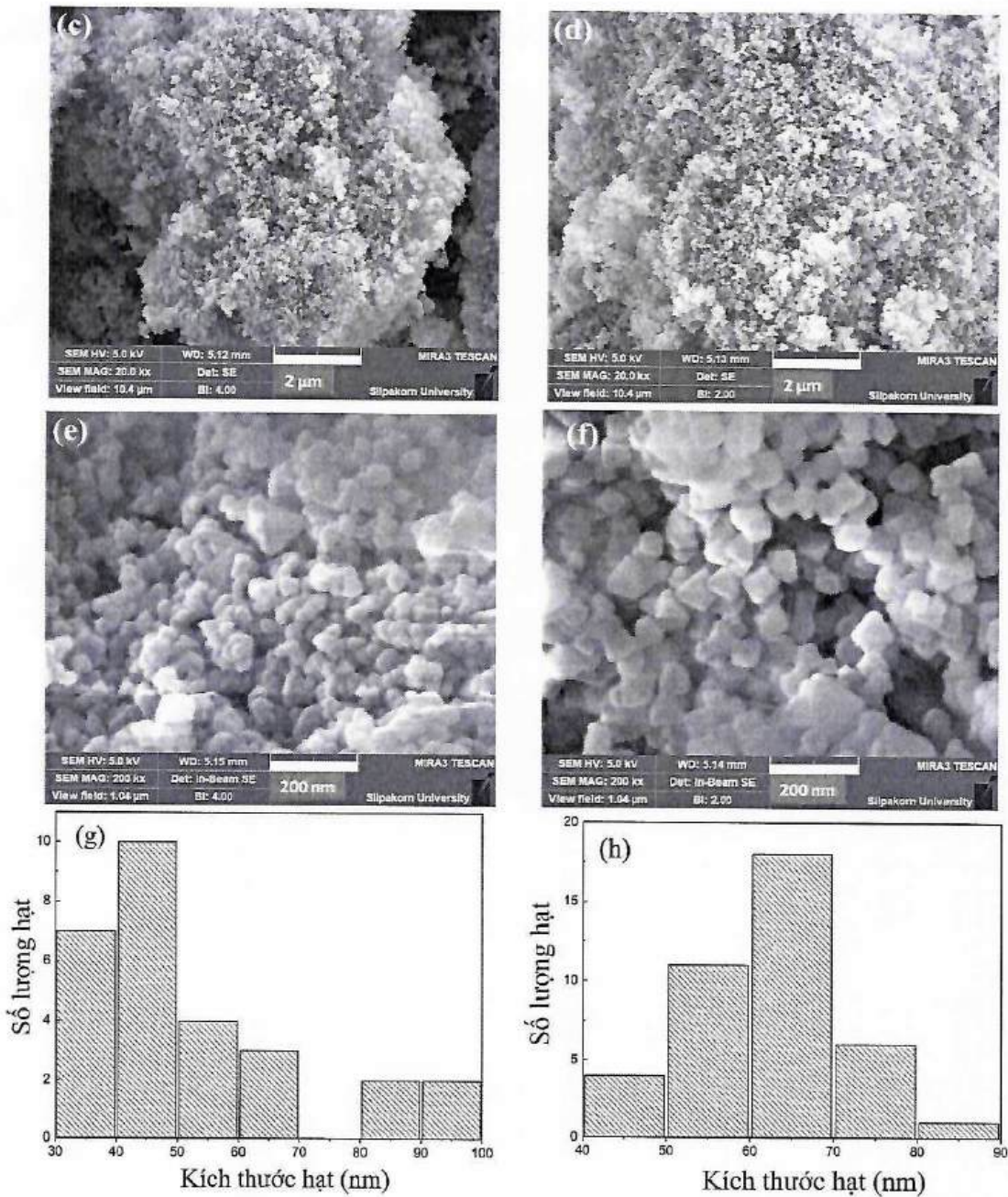
(OC) và các dải tại 661 cm^{-1} và 481 cm^{-1} lần lượt đặc trưng cho dao động kéo dài của $\mu_3\text{-O}$ và $\mu_3\text{-OH}$ [91]. Vị trí và hình dạng các đỉnh hấp thụ của vật liệu UiO-66(Zr)-rTPA tương tự với vật liệu UiO-66(Zr)-cTPA. Điều này cho thấy các nhóm chức đặc trưng của phối tử hữu cơ và các liên kết Zr-O trong hai loại vật liệu là tương đồng, chứng tỏ việc sử dụng TPA tái chế không làm thay đổi bản chất hóa học của sản phẩm so với mẫu dùng TPA thương mại.



Hình 3.4 Phổ FT-IR UiO-66(Zr)

3.1.2.3. Kết quả phân tích hình thái và thành phần bề mặt vật liệu

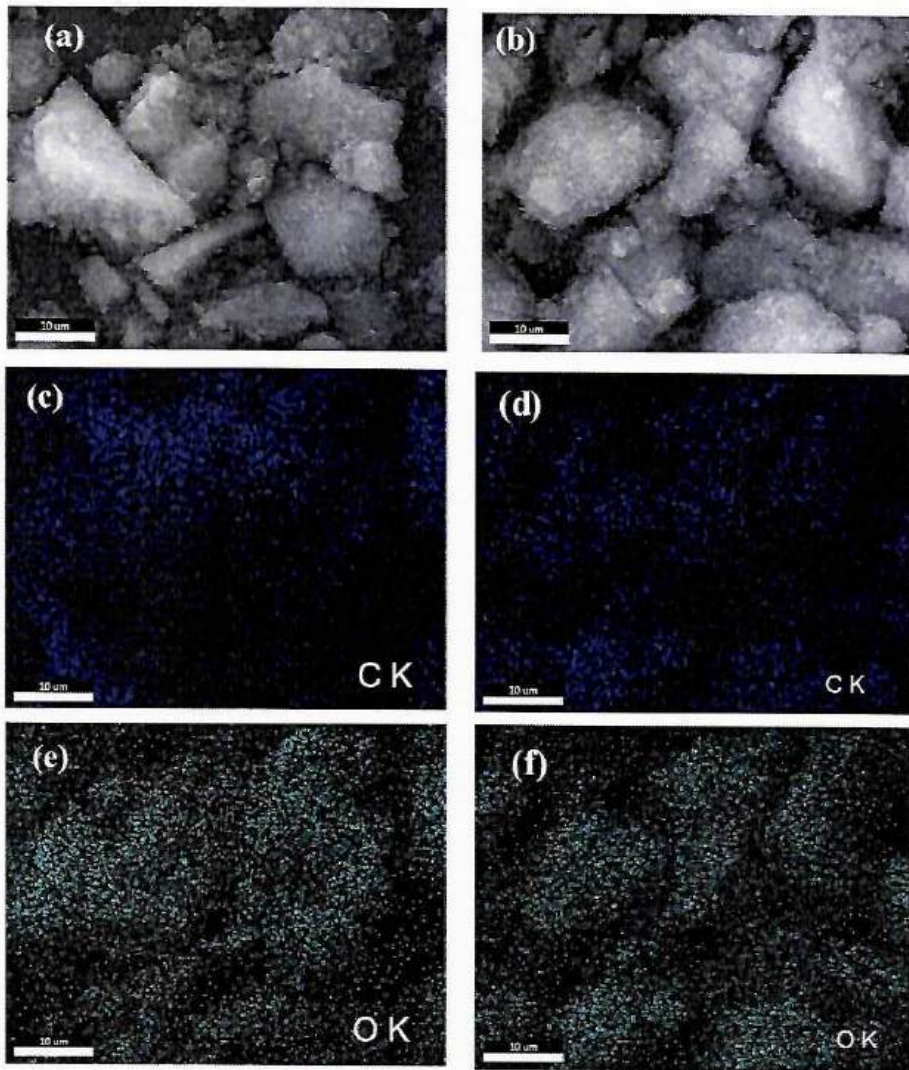


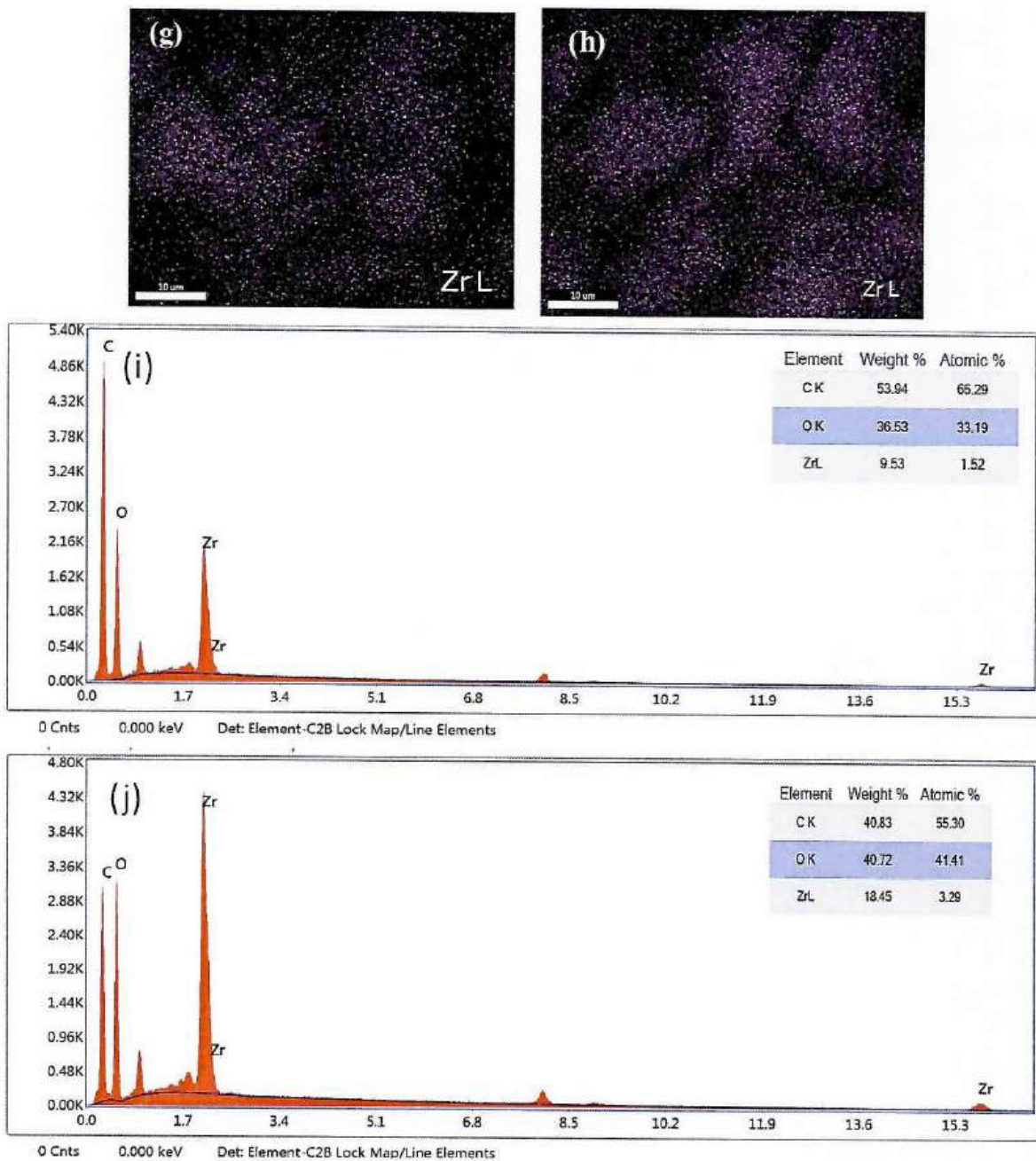


Hình 3.5 Ảnh SEM của UiO-66(Zr)-cTPA (a,c,e) và UiO-66(Zr)-rTPA (b, d, f) và phân bố kích thước hạt của UiO-66(Zr)-cTPA (g) và UiO-66(Zr)-rTPA (h)

Hình thái bề mặt và kích thước hạt của vật liệu UiO-66(Zr)-cTPA và UiO-66(Zr)-rTPA được khảo sát bằng phương pháp SEM. Ảnh SEM và phân bố kích thước hạt của vật liệu, được xác định từ ảnh SEM ở độ phóng đại 200.000 lần bằng phần mềm ImageJ, được trình bày trên Hình 3.5. Cả hai vật liệu đều có các hạt có dạng hình khối bát diện đặc trưng của UiO-66 với bề mặt tương đối nhẵn với kích thước hạt trong khoảng 30 - 100 nm. Về phân bố kích thước hạt, vật liệu UiO-66(Zr)-cTPA (Hình 3.5g) có kích thước hạt nằm chủ yếu trong khoảng 45 nm, bên cạnh đó xuất hiện một lượng đáng kể

các hạt có kích thước lớn hơn, dao động trong khoảng 80–100 nm. Đối với vật liệu UiO-66(Zr)-rTPA (Hình 3.5h), các hạt có hình thái đồng đều hơn, phân bố kích thước hẹp hơn so với mẫu cTPA với kích thước hạt trung bình tập trung chủ yếu ở khoảng 62 nm. Các hạt quan sát được trên ảnh SEM là sự kết tụ của nhiều tinh thể sơ cấp. Mặc dù kết quả XRD cho thấy UiO-66(Zr)-rTPA có kích thước tinh thể trung bình nhỏ hơn so với UiO-66(Zr)-cTPA, các tinh thể sơ cấp này có thể có xu hướng kết tụ mạnh hơn trong quá trình tổng hợp vật liệu và tạo thành các hạt thứ cấp có kích thước lớn hơn. Ngược lại, vật liệu UiO-66(Zr)-cTPA có phân bố kích thước hạt rộng hơn, với sự đồng thời tồn tại của các hạt nhỏ và các hạt có kích thước lớn hơn. Đặc điểm này có thể tạo ra hệ khoảng rỗng liên hạt đa dạng hơn.





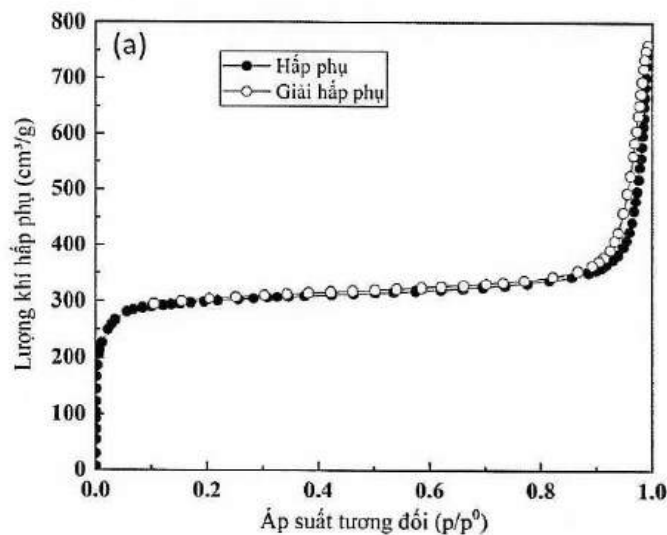
Hình 3.6 Ảnh SEM vùng chụp EDX (a), bản đồ phân bố nguyên tố C (c), O (e), Zr (g) và phổ EDX (i) của vật liệu UiO-66(Zr)-cTPA và Ảnh SEM vùng chụp EDX (b), bản đồ phân bố nguyên tố C (d), O (f), Zr (h) và phổ EDX của vật liệu UiO-66(Zr)-rTPA (j)

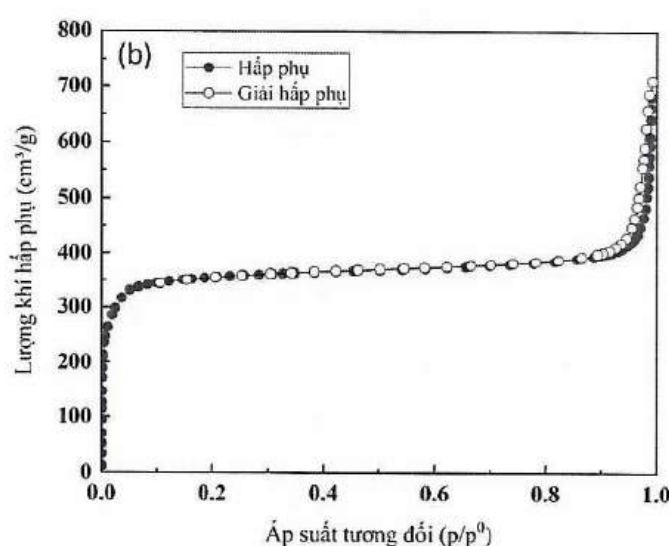
Hình 3.6 trình bày kết quả phân tích phổ tán sắc năng lượng tia X (EDX) và ảnh chụp bản đồ phân bố nguyên tố của hai vật liệu UiO-66(Zr)-cTPA và UiO-66(Zr)-rTPA. Phổ EDX của cả hai vật liệu đều ghi nhận các tín hiệu đặc trưng của ba nguyên tố chính cấu thành khung UiO-66(Zr) bao gồm C, O và Zr. Tín hiệu của C và O xuất phát từ các phối tử TPA liên kết trong khung mạng lưới và tín hiệu của Zr xuất phát từ các cụm $Zr_6O_4(OH)_4$ đóng vai trò là nút kim loại trung tâm. Ngoài ra, không ghi nhận tín hiệu nguyên tố lạ, cho thấy vật liệu có độ tinh khiết cao và không bị nhiễm tạp trong quá

trình tổng hợp. Kết quả phân tích bản đồ phân bố nguyên tố cho thấy các nguyên tố C, O và Zr được phân bố đồng đều và tương đồng về mặt không gian trên toàn bộ bề mặt hạt vật liệu ở cả hai mẫu. Sự phân bố đồng đều này cho thấy quá trình tổng hợp đã tạo ra vật liệu đồng nhất, không ghi nhận hiện tượng tập trung cục bộ của bất kỳ thành phần nào.

3.1.2.4. Kết quả phân tích điện tích bề mặt và lỗ xốp của vật liệu

Đường đẳng nhiệt hấp phụ – giải hấp nitơ ở 77 K của vật liệu UiO-66(Zr)-cTPA và UiO-66(Zr)-rTPA được trình bày trên Hình 3.7. Cả hai đường đẳng nhiệt đều thuộc loại I theo phân loại IUPAC đặc trưng cho vật liệu vi xốp. Tại vùng áp suất thấp ($P/P_0 < 0,1$), dung lượng hấp phụ tăng nhanh và đạt trạng thái bão hòa nhanh chóng do sự lấp đầy hệ thống vi xốp đặc trưng nội tại của khung UiO-66(Zr). Trong khoảng P/P_0 từ 0,1 đến 0,8, đường đẳng nhiệt gần như nằm ngang, cho thấy vi lỗ đã được lấp đầy hoàn toàn. Ở vùng áp suất cao ($P/P_0 > 0,8$), dung lượng hấp phụ tăng nhẹ. Hiện tượng này được giải thích là do sự hấp phụ đa lớp trên bề mặt ngoài của các tinh thể và sự ngưng tụ nitơ trong các khoảng trống giữa các hạt. Các khoảng trống liên hạt này có thể có kích thước thuộc vùng mao quản trung bình hoặc mao quản lớn, được hình thành do sự sắp xếp và kết tụ của các tinh thể UiO-66(Zr) kích thước nanomet trong quá trình tổng hợp vật liệu. Vì vậy, sự gia tăng dung lượng hấp phụ ở vùng áp suất tương đối cao bắt nguồn từ quá trình ngưng tụ mao quản trong các khoảng trống liên hạt hình thành do sự sắp xếp và kết tụ của các tinh thể UiO-66(Zr), thay vì do sự tồn tại của hệ mao quản trung bình có trật tự trong cấu trúc nội tại của khung UiO-66(Zr). Cấu trúc này không làm thay đổi bản chất vi xốp nội tại của khung UiO-66(Zr) mà có thể đóng góp vai trò quan trọng như các kênh dẫn, tối ưu hóa quá trình khuếch tán các phân tử chất hấp phụ vào hệ thống vi lỗ bên trong.





Hình 3.7 Đồ thị đẳng nhiệt hấp phụ-giải hấp phụ N_2 của vật liệu UiO-66(Zr)

Bảng 5 Tổng hợp các thông số hấp phụ-giải hấp N_2 của hai vật liệu UiO-66(Zr)

Thông số đặc trưng	UiO-66(Zr)-cTPA	UiO-66(Zr)-rTPA
Diện tích bề mặt BET (m^2/g)	935,8	1.111,6
Diện tích vi mao quản t-plot (m^2/g)	659,9	772,3
Thể tích vi mao quản V_{micro} (cm^3/g)	0,30	0,34
Tổng thể tích mao quản V_{total} (cm^3/g)	1,16	1,07
Đường kính vi mao quản (nm)	1,94	1,9
Đường kính trung mao quản (nm)	3,7	2,6

Các thông số đặc trưng về diện tích bề mặt riêng, thể tích và kích thước mao quản của hai vật liệu được xác định từ kết quả hấp phụ – giải hấp N_2 được tổng hợp và trình bày trong Bảng 5. Kết quả cho thấy vật liệu UiO-66(Zr)-rTPA sở hữu diện tích bề mặt riêng BET và diện tích vi mao quản cao hơn so với mẫu UiO-66(Zr)-cTPA. Thể tích vi mao quản của hai mẫu khá tương đồng, cho thấy cấu trúc vi xốp đặc trưng của khung UiO-66 vẫn được bảo toàn tương đối tốt ở cả hai vật liệu. Tuy nhiên, tổng thể tích mao quản của mẫu UiO-66(Zr)-cTPA cao hơn so với UiO-66(Zr)-rTPA. Đồng thời, đường kính mao quản trung bình của vật liệu tổng hợp từ TPA thương mại cũng lớn hơn đáng kể so với vật liệu tổng hợp từ nguồn TPA tái chế. Sự chênh lệch này cho thấy mẫu UiO-66(Zr)-cTPA có hệ mao quản trung bình phát triển hơn, chủ yếu đến từ các khoảng trống giữa các hạt. Kết quả này phù hợp với kết quả phân tích ảnh SEM và phân bố kích thước hạt. Vật liệu UiO-66(Zr)-cTPA có phân bố kích thước hạt rộng, với các hạt nhỏ khoảng 45 nm và nhiều hạt trong khoảng 80–100 nm. Sự tồn tại đồng thời của các hạt

có kích thước chênh lệch lớn trong cùng một mẫu tạo ra các khoảng trống liên hạt có kích thước đa dạng, trong đó các hạt nhỏ có thể nằm xen kẽ giữa các hạt lớn, hình thành các lỗ xộp dạng khe với kích thước trung quán. Sự sắp xếp ngẫu nhiên và không đồng đều này làm gia tăng cả tổng thể tích lỗ và kích thước lỗ trung bình của mẫu vật liệu UiO-66(Zr)-cTPA.

3.1.3. Cơ chế hình thành vật liệu UiO-66(Zr)

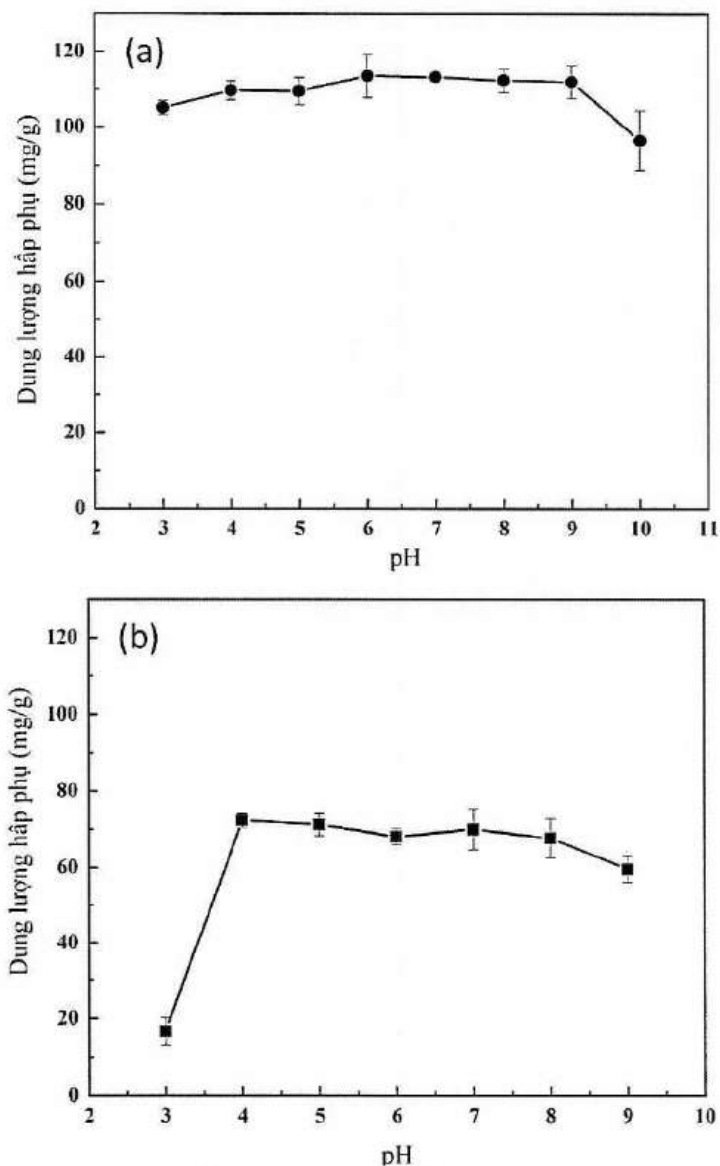
Quá trình hình thành vật liệu UiO-66(Zr) từ tiền chất zirconyl chloride octahydrate ($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$) và TPA trong dung môi DMF trải qua nhiều giai đoạn bao gồm: hòa tan, thủy phân, hình thành mầm tinh thể, ngưng tụ tạo cụm zirconium và cuối cùng là quá trình tự lắp ghép với phối tử hữu cơ để hình thành khung cấu trúc ba chiều. Trong giai đoạn đầu, khi hòa tan $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ trong DMF, tiền chất zirconium tồn tại chủ yếu dưới dạng tetramer $[Zr_4(OH)_8(H_2O)_{16}]^{4+}$. Trong môi trường DMF có mặt nước và ion Cl^- , các tetramer này tham gia vào quá trình tái tổ hợp phối trí và hình thành các phức chất, điển hình là hợp chất $[ZrCl(OH)_2(DMF)_2]Cl$ đã được phân lập và công bố bởi Taddei và cộng sự [92]. Hợp chất này đóng vai trò quan trọng như một tiền chất phản ứng hoặc chất trung gian trong quá trình ủ và hình thành khung UiO-66. Dưới tác động của nhiệt độ trong quá trình dung môi nhiệt, các phức chất này trải qua quá trình thủy phân, trong đó các phối tử clorua và DMF dần bị thay thế bởi các nhóm hydroxyl và nước, tạo tiền đề cho sự hình thành các cụm $Zr_6O_4(OH)_4^{12+}$. Các cụm này được xem là đơn vị SBU của vật liệu UiO-66 gồm sáu nguyên tử zirconium được liên kết với nhau thông qua bốn cầu oxo (μ_3-O) và bốn cầu hydroxo (μ_3-OH). Song song với quá trình hình thành cụm zirconium, TPA trong DMF bị khử proton tạo thành anion terephthalate (BDC^{2-}). Tốc độ kết tinh của UiO-66(Zr) phụ thuộc đáng kể vào bản chất và nguồn gốc của TPA và ảnh hưởng đến động học tạo mầm và mật độ khuyết tật trong vật liệu [86]. Các yếu tố này có tác động trực tiếp đến diện tích bề mặt riêng, thể tích mao quản và các tính chất xúc tác của vật liệu. Ở giai đoạn phát triển khung cuối cùng, các ligand terephthalate phối trí với các tâm zirconium trên cụm SBU thông qua hai nhóm carboxylate. Quá trình phối trí này dẫn đến giai đoạn cuối là sự tự lắp ghép các đơn vị cấu trúc và hình thành mạng tinh thể ba chiều [10]. Quá trình này có thể được viết theo phương trình (5). Trong quá trình tổng hợp, các chất điều biến như axit axetic được sử dụng đóng vai trò cạnh tranh phối trí với các ligand BDC^{2-} tại các vị trí trên cụm Zr_6 , từ đó điều chỉnh tốc độ tạo mầm và phát triển tinh thể [93]. Sự cạnh tranh này làm giảm tốc độ kết tinh, giúp kiểm soát kích thước tinh thể và tăng độ đồng đều của vật liệu. Tuy nhiên, trong quá trình rửa và hoạt hóa, một phần các ligand điều biến bị loại bỏ khỏi

cấu trúc, dẫn đến sự hình thành các khuyết tật dạng thiếu ligand. Các khuyết tật này góp phần làm tăng diện tích bề mặt riêng và độ xốp của vật liệu UiO-66(Zr) [10].



3.2. Kết quả khảo sát hấp phụ TC của vật liệu UiO-66(Zr)

3.2.1. Kết quả khảo sát ảnh hưởng của pH đối với dung lượng hấp phụ TC của vật liệu



Hình 3.8 Ảnh hưởng của pH đến dung lượng hấp phụ TC của UiO-66(Zr)-cTPA (a) và UiO-66(Zr)-rTPA (b)

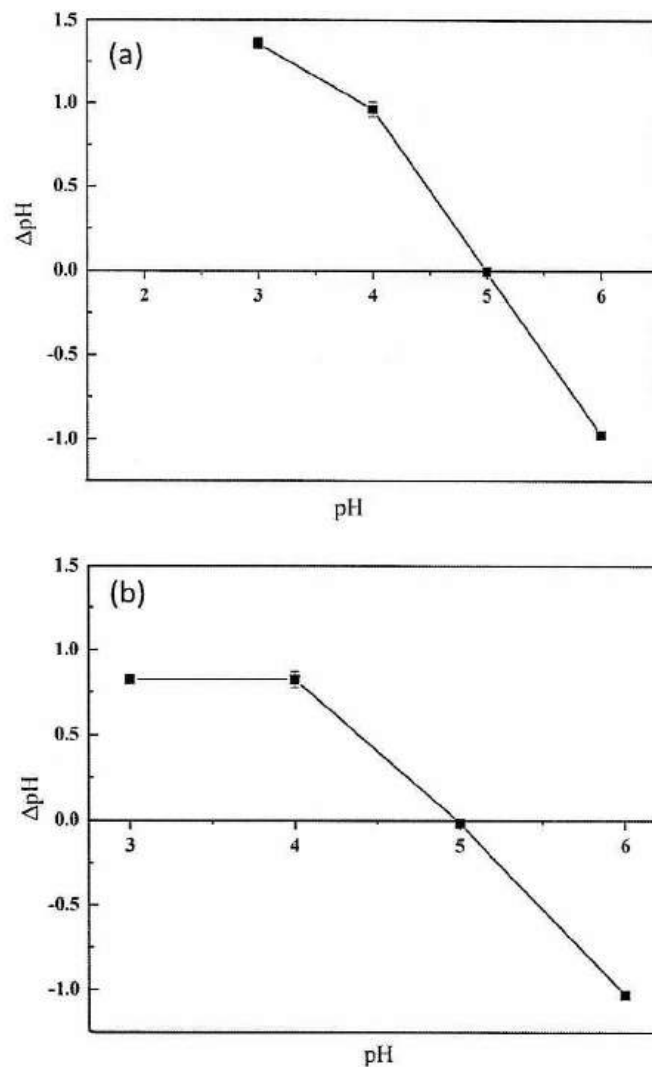
pH dung dịch đóng vai trò quan trọng trong quá trình hấp phụ vì ảnh hưởng đồng thời mức độ ion hóa của các nhóm chức hoạt động bề mặt vật liệu và dạng tồn tại của TC trong dung dịch [79]. Vì vậy, ảnh hưởng của pH dung dịch đến dung lượng hấp phụ TC của vật liệu UiO-66(Zr) được khảo sát và thể hiện ở Hình 3.8. Đối với vật liệu UiO-

66(Zr)-cTPA (Hình 3.8a), dung lượng hấp phụ TC tăng nhẹ khi pH tăng từ 3,0 lên 4,0. Trong khoảng pH từ 4,0 đến 9,0, dung lượng hấp phụ hầu như không thay đổi đáng kể, cho thấy quá trình hấp phụ diễn ra tương đối ổn định trong vùng pH từ axit yếu đến kiềm nhẹ. Tuy nhiên, khi pH tăng lên 10,0, dung lượng hấp phụ giảm rõ rệt. Đối với mẫu UiO-66(Zr)-rTPA (Hình 3.8b), dung lượng hấp phụ tại pH = 3,0 đạt giá trị thấp nhất, sau đó tăng mạnh khi pH tăng đến 4,0. Trong khoảng pH từ 4,0 đến 7,0, vật liệu thể hiện khả năng hấp phụ tối ưu và tương đối ổn định. Khi pH tiếp tục tăng lên 9,0, dung lượng hấp phụ có xu hướng giảm.

Sự thay đổi của dung lượng hấp phụ theo pH được có thể được giải thích dựa trên tương tác tĩnh điện giữa bề mặt mang điện tích của vật liệu và mức độ ion hóa của phân tử TC ở các giá trị pH khác nhau. Đối với TC, đây là một loại kháng sinh lưỡng tính có khả năng thay đổi trạng thái điện tích theo pH của dung dịch, với ba giá trị pKa lần lượt là $pK_{a1} \approx 3,3$, $pK_{a2} \approx 7,7$ và $pK_{a3} \approx 9,7$. Ở môi trường axit mạnh (pH < 4), TC tồn tại chủ yếu ở dạng cation (TC^+) do sự proton hóa của nhóm dimethylammonium. Trong khoảng pH từ 3,5 đến 7,5, TC tồn tại chủ yếu ở dạng lưỡng cực điện (zwitterion, TC_2^0) do sự phân ly proton của nhóm phenolic diketone. Khi pH > 7, TC chuyển dần sang dạng anion (TC^- hoặc TC^{2-}) do sự mất proton tại hệ tri-carbonyl và nhóm phenolic diketone. Sự thay đổi dạng tồn tại này quyết định trực tiếp đến lực tương tác tĩnh điện và ái lực hấp phụ giữa TC và bề mặt vật liệu. Trong môi trường axit mạnh (pH < pK_{a1}), TC tồn tại chủ yếu ở dạng cation (H_3T^+) do sự proton hóa của nhóm dimethylammonium. Trong khoảng $pK_{a1} < pH < pK_{a2}$, TC tồn tại chủ yếu ở dạng zwitterion (H_2TC^0) do sự phân ly proton của nhóm chức phenolic diketone. Khi pH > pK_{a2} , TC chuyển dần sang các dạng anion (HTC^- hoặc TC^{2-}) do sự khử proton tại hệ thống tri-carbonyl và các nhóm hydroxyl [94]. Sự biến đổi cấu trúc phân tử này quyết định trực tiếp đến mật độ điện tích tổng cộng của TC, từ đó chi phối các tương tác tĩnh điện và ái lực hấp phụ giữa phân tử kháng sinh và bề mặt vật liệu. Đối với điện tích của bề mặt vật liệu, giá trị pH_{pzc} của hai loại vật liệu được khảo sát và thể hiện trong Hình 3.9. Kết quả cho thấy cả hai vật liệu UiO-66(Zr)-cTPA và UiO-66(Zr)-rTPA đều có giá trị pH_{pzc} là 5,0. Điều này có ý nghĩa bề mặt vật liệu mang điện tích dương trong môi trường có pH < 5,0 và mang điện tích âm khi pH > 5,0. Từ các yếu tố này cho thấy ở pH < 3,3, cả bề mặt vật liệu và phân tử TC đều mang điện tích dương, dẫn đến lực đẩy tĩnh điện làm giảm khả năng hấp phụ. Trong khoảng pH từ 3,3 đến 7,7, bề mặt vật liệu thay đổi từ tích điện dương sang tích điện âm khi vượt qua giá trị pH_{pzc} , trong khi TC tồn tại chủ yếu ở dạng lưỡng cực, đồng thời mang cả phần tích điện dương và âm. Điều này tạo điều kiện cho các tương tác hút tĩnh điện giữa các điện tích trái dấu và thúc đẩy quá trình hấp phụ và làm dung lượng hấp phụ đạt giá trị cao nhất. Khi pH > 7,7, TC chuyển dần sang dạng

anion, trong khi bề mặt vật liệu tích điện âm, dẫn đến lực đẩy tĩnh điện giữa hai bên và dung lượng hấp phụ có xu hướng giảm. Tuy nhiên, ngay cả khi lực đẩy tĩnh điện gia tăng trong môi trường axit hoặc kiềm, dung lượng hấp phụ vẫn tương đối ổn định. Kết quả này khẳng định sự đóng góp đồng thời của các cơ chế khác như hiệu ứng lỗ rỗng, liên kết hydro và tương tác π - π vào quá trình hấp phụ.

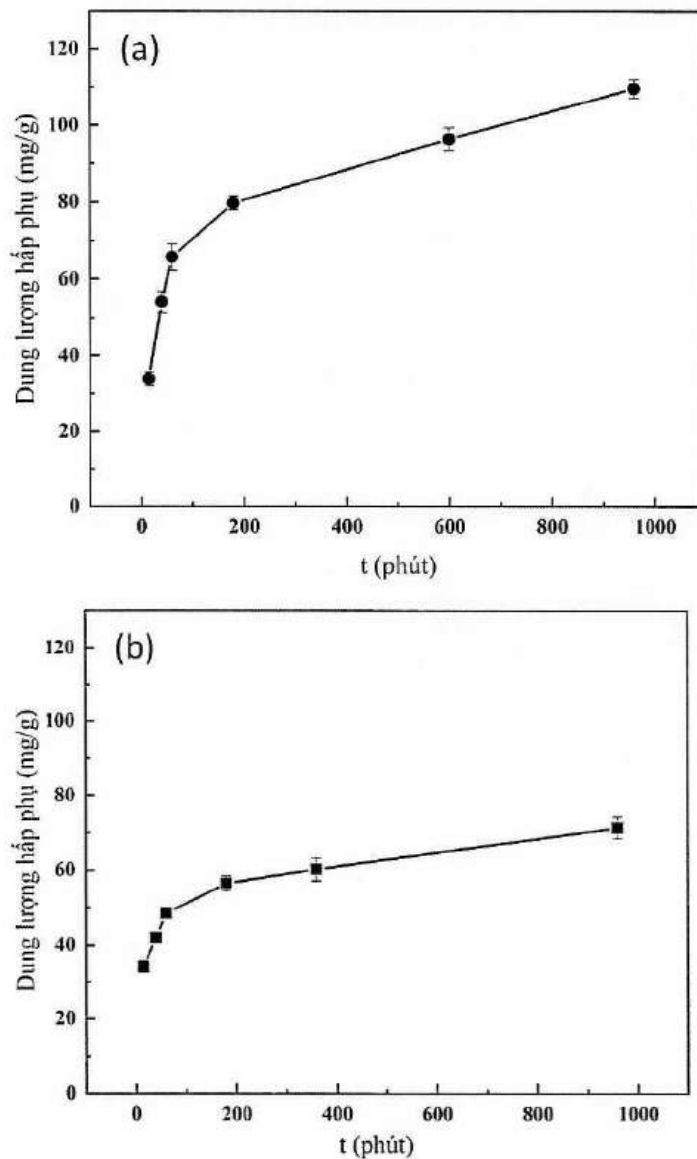
Đối với vật liệu UiO-66(Zr)-rTPA, không ghi nhận sự khác biệt có ý nghĩa thống kê về dung lượng hấp phụ khi pH dung dịch thay đổi trong khoảng 4,0–7,0 (phân tích phương sai một yếu tố ANOVA, $P = 0,190 > 0,05$) ở mức tin cậy 95% ($\alpha = 0,05$). Vì vậy, pH ban đầu bằng 4,0 được lựa chọn cho các thí nghiệm hấp phụ tiếp theo. Đối với vật liệu UiO-66(Zr)-cTPA, dung lượng hấp phụ TC trong khoảng pH 4,0–9,0 cũng không có sự khác biệt có ý nghĩa thống kê (phân tích phương sai một yếu tố ANOVA, $P = 0,65 > 0,05$) ở mức tin cậy 95%. Vì vậy, pH ban đầu 5,0 được lựa chọn cho các thí nghiệm tiếp theo.



Hình 3.9 pH pzc của UiO-66(Zr)-cTPA (a) và UiO-66(Zr)-rTPA (b)

3.2.2. Kết quả khảo sát động học hấp phụ

Nghiên cứu về động học hấp phụ của hệ chất hấp phụ/chất bị hấp phụ được thực hiện nhằm xác định hằng số tốc độ của quá trình hấp phụ. Cụ thể, quá trình hấp phụ TC lên bề mặt UiO-66(Zr) được đánh giá thông qua các khoảng thời gian tiếp xúc khác nhau, dao động từ 15 đến 960 phút (Hình 3.10). Kết quả cho thấy quá trình hấp phụ đều diễn ra theo hai giai đoạn rõ rệt ở cả hai loại vật liệu. Giai đoạn đầu quá trình hấp phụ xảy ra nhanh chóng vì bề mặt vật liệu còn nhiều tâm hấp phụ tự do, tạo điều kiện thuận lợi cho sự tiếp cận và bám dính của các phân tử chất bị hấp phụ. Giai đoạn sau của quá trình hấp phụ diễn ra chậm hơn, khi phần lớn các vị trí hoạt động trên bề mặt đã bị chiếm chỗ, dẫn đến tốc độ hấp phụ giảm dần.



Hình 3.10 Khảo sát thời gian hấp phụ TC của UiO-66(Zr)

Để làm rõ động học của quá trình hấp phụ, dữ liệu thực nghiệm được phân tích bằng ba mô hình động học giả bậc nhất (phương trình (6)) và mô hình giả động học bậc hai (phương trình (7)) [95]. Kết quả động học cho thấy mô hình giả bậc hai có hệ số tương quan tuyến tính cao ($R^2 > 0,99$) đối với cả hai vật liệu UiO-66(Zr)-cTPA và UiO-66(Zr)-rTPA, trong khi mô hình giả bậc nhất thể hiện mức độ phù hợp thấp hơn đáng kể ($R^2 < 0,85$) (Hình 3.11 và Bảng 6). Kết quả này cho thấy tốc độ của quá trình hấp phụ có mối liên hệ với số lượng vị trí hấp phụ còn trống trên bề mặt vật liệu và quá trình hấp phụ có khả năng được kiểm soát bởi các tương tác xảy ra tại bề mặt chất hấp phụ. Sự phù hợp tốt của mô hình giả bậc hai cho thấy quá trình hấp phụ TC không chỉ bị chi phối bởi cơ chế khuếch tán vật lý mà còn liên quan đến các tương tác giữa phân tử TC và các tâm hoạt động trên bề mặt vật liệu. Ngoài ra, kết quả này cũng cho thấy tính không đồng nhất của bề mặt vật liệu vì tồn tại nhiều loại tâm hấp phụ với khả năng tương tác với TC khác nhau. Trong giai đoạn đầu, các vị trí hấp phụ có năng lượng cao được lấp đầy nhanh chóng, dẫn đến tốc độ hấp phụ cao. Khi số lượng các vị trí này giảm dần, quá trình hấp phụ tiếp tục diễn ra trên các vị trí có năng lượng thấp hơn cho đến khi đạt trạng thái cân bằng.

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

Trong đó:

q_e : dung lượng hấp phụ tại trạng thái cân bằng ($mg\ g^{-1}$).

q_t : dung lượng hấp phụ tại thời điểm t ($mg\ g^{-1}$).

t : thời gian tiếp xúc (phút).

k_1 : hằng số tốc độ thuộc mô hình giả động học bậc nhất ($phút^{-1}$).

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

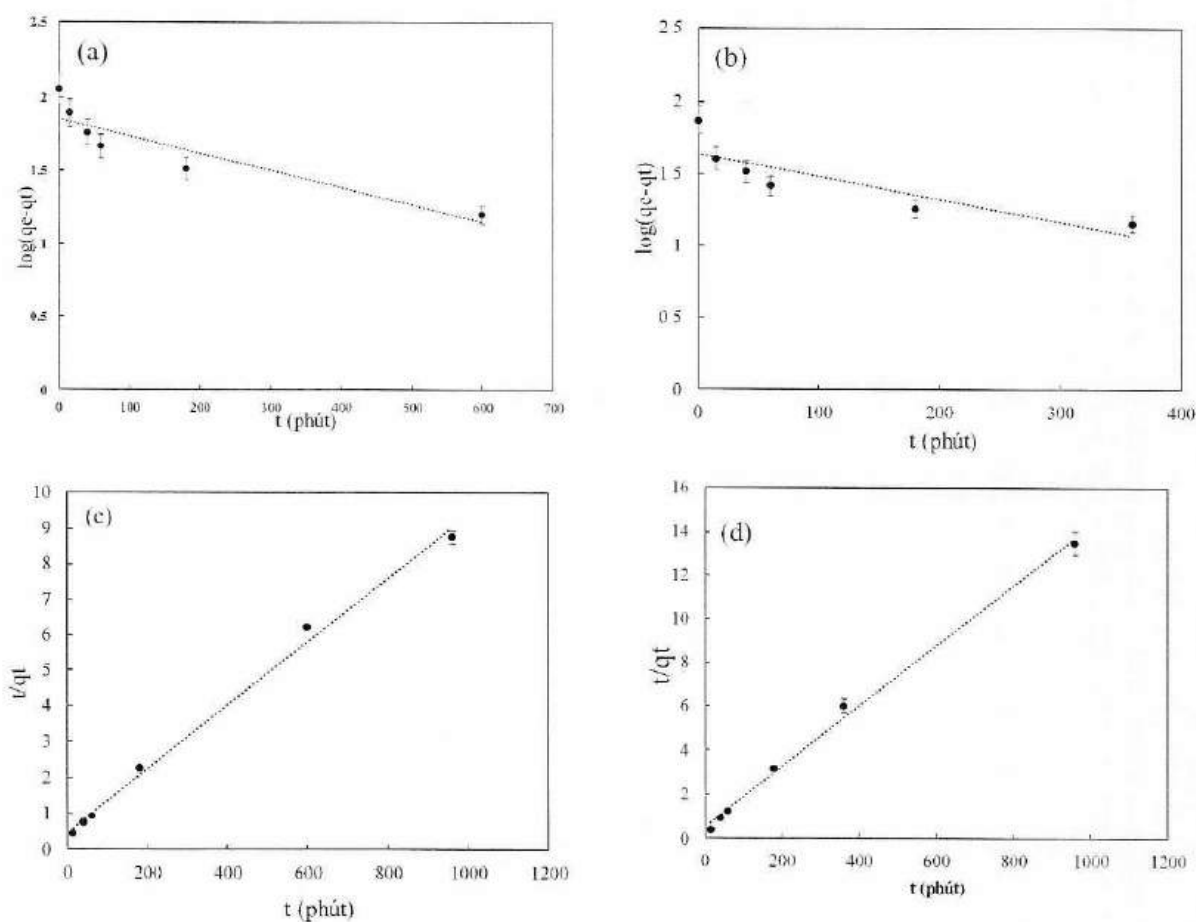
Trong đó:

q_e : dung lượng hấp phụ tại trạng thái cân bằng ($mg\ g^{-1}$).

q_t : dung lượng hấp phụ tại thời điểm t ($mg\ g^{-1}$).

t : thời gian tiếp xúc (phút).

k_2 : hằng số tốc độ thuộc mô hình giả động học bậc hai ($g\ mg^{-1}$).



Hình 3.11 Mô hình động học giả bậc 1 mẫu UiO-66(Zr)-cTPA (a) và UiO-66(Zr)-rTPA (b); Mô hình động học giả bậc 2 mẫu UiO-66(Zr)-cTPA (c) và UiO-66(Zr)-rTPA (d)

Bảng 6 Mô hình động học giả bậc 1, bậc 2 của UiO-66(Zr)-cTPA và UiO-66(Zr)-cTPA

Mô hình		Thông số của mô hình	
Động học giả bậc 1		UiO-66(Zr)-cTPA	UiO-66(Zr)-rTPA
$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} t$	q_e (mg g ⁻¹)	72,3	43,8
	k_1 (L mg ⁻¹)	2,3	2,3
	R ²	0,830	0,727
Động học giả bậc 2		UiO-66(Zr)-cTPA	UiO-66(Zr)-rTPA
$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$	q_e (mg g ⁻¹)	109,9	73,0
	k_2 (g mg ⁻¹ phút ⁻¹)	0,0002	0,0004
	R ²	0,995	0,996

Chú thích:

q_e : dung lượng hấp phụ tại trạng thái cân bằng (mg g^{-1}).

q_t : dung lượng hấp phụ tại thời điểm t (mg g^{-1}).

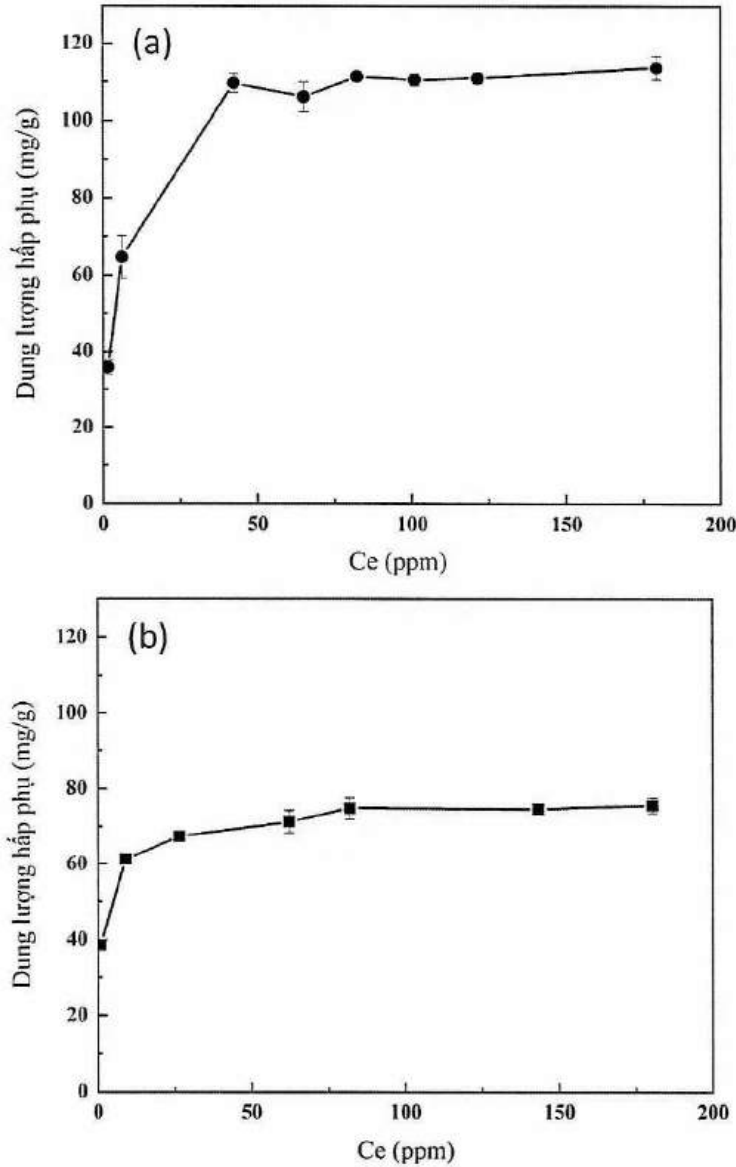
T : thời gian tiếp xúc (phút).

k_1 : hằng số tốc độ thuộc mô hình giả động học bậc nhất (phút^{-1}).

k_2 : hằng số tốc độ thuộc mô hình giả động học bậc hai (g mg^{-1}).

R^2 : hệ số xác định, phản ánh mức độ tương thích của mô hình với dữ liệu thực nghiệm.

3.2.3. Kết quả khảo sát đẳng nhiệt hấp phụ



Hình 3.12 Kết quả hấp phụ tại các nồng độ TC khác nhau của UiO-66(Zr)

Để khảo sát quá trình hấp phụ tại trạng thái cân bằng, các thí nghiệm đẳng nhiệt hấp phụ được tiến hành. Ảnh hưởng của nồng độ kháng sinh TC ban đầu đến dung lượng hấp phụ của vật liệu UiO-66(Zr) được trình bày trên Hình 3.12. Kết quả cho thấy dung lượng hấp phụ TC tăng khi nồng độ TC ban đầu tăng. Số liệu thực nghiệm được

phân tích bởi mô hình đẳng nhiệt mô hình đẳng nhiệt Langmuir [96] và Freundlich [97] (Hình 3.13 và Bảng 7). Trong đó, mô hình đẳng nhiệt Langmuir là lý thuyết nền tảng mô tả quá trình hấp phụ đơn lớp của các phân tử lên bề mặt chất rắn. Theo giả thuyết của Langmuir, quá trình này diễn ra tại các vị trí hấp phụ xác định và đồng nhất trên bề mặt, trong đó mỗi vị trí chỉ có khả năng hấp phụ một phân tử duy nhất và không có tương tác ngang giữa các phân tử đã bị hấp phụ. Khi đạt đến trạng thái cân bằng, sự hấp phụ trên bề mặt rắn hình thành một lớp phủ đơn phân tử ổn định. Mô hình Freundlich là một mô hình đẳng nhiệt hấp phụ mang tính thực nghiệm, được sử dụng rộng rãi để mô tả mối quan hệ giữa lượng chất bị hấp phụ trên bề mặt vật liệu và nồng độ cân bằng của chất đó trong pha lỏng hoặc pha khí. Các phương trình tuyến tính của mô hình Langmuir và Freundlich được thể hiện lần lượt ở phương trình (8) và (9).

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_{\max}} + \frac{1}{q_{\max}K_L} \quad (8)$$

Trong đó:

C_e : nồng độ cân bằng của chất bị hấp phụ (mg/L).

q_e : Dung lượng hấp phụ tại trạng thái cân bằng (mg/g).

q_{\max} : Dung lượng hấp phụ cực đại (mg/g).

K_L : Hằng số Langmuir (L/mg).

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (9)$$

Trong đó:

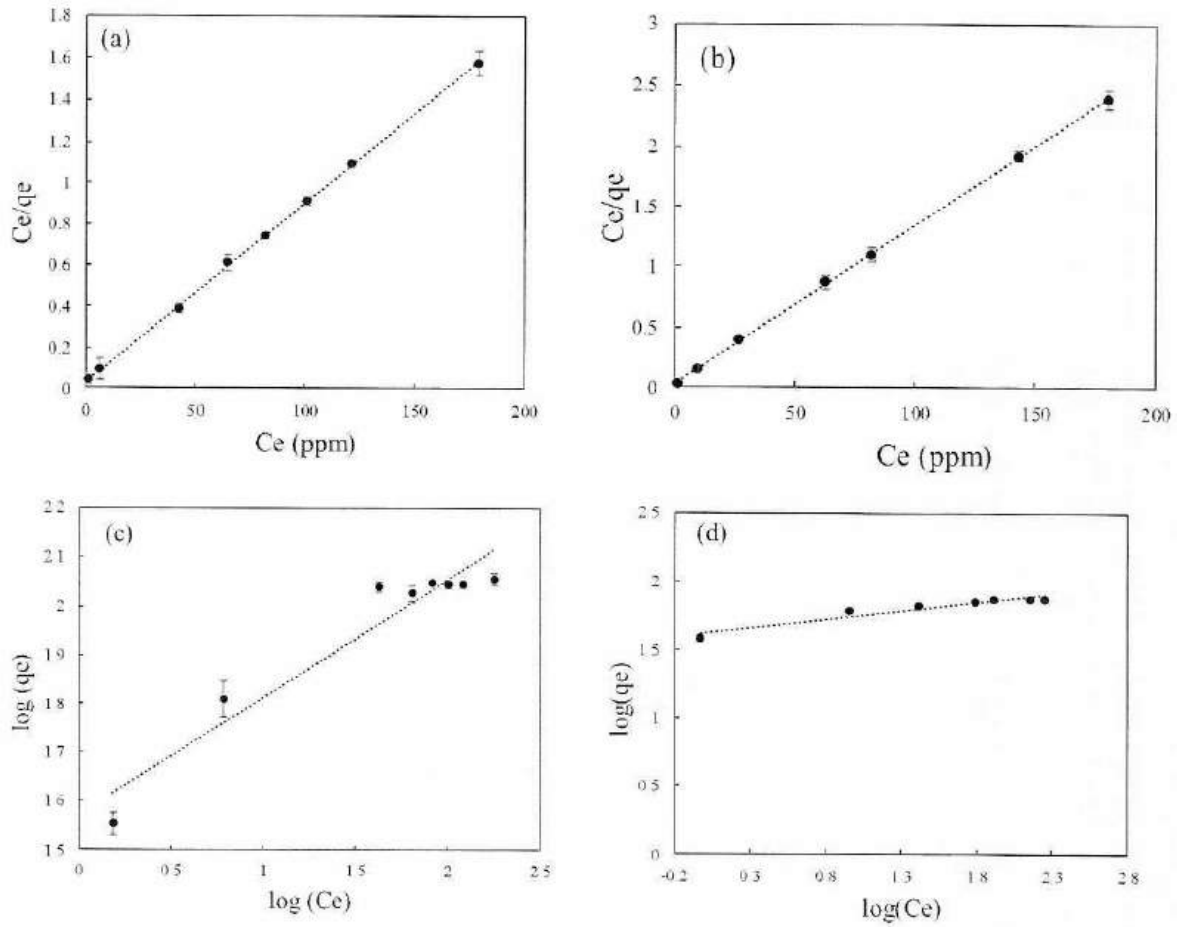
q_e : Dung lượng hấp phụ tại trạng thái cân bằng (mg/g).

C_e : nồng độ cân bằng của chất bị hấp phụ (ppm).

K_F : Hằng số Freundlich ($\text{mg}^{1-1/n} \text{L}^{1/n} \text{g}^{-1}$).

$1/n$: Hệ số cường độ hấp phụ trong mô hình Freundlich.

K_F là khả năng hấp phụ, nếu K_F có giá trị lớn cho thấy vật liệu hấp phụ tốt và n là cường độ hấp phụ, n liên quan mức độ thuận lợi của quá trình.



Hình 3.13 Mô hình Langmuir của mẫu UiO-66(Zr)-cTPA (a) và mẫu UiO-66(Zr)-rTPA (b), mô hình Freundlich của mẫu UiO-66(Zr)-cTPA (c) và mẫu UiO-66(Zr)-rTPA (d)

Bảng 7 Thông số mô hình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir và Freundlich

Mô hình đẳng nhiệt hấp phụ	Thông số mô hình đẳng nhiệt hấp phụ		
Langmuir	UiO-66(Zr)-cTPA	UiO-66(Zr)-rTPA	
$\frac{C_{eq}}{Q_e} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{C_{eq}}{q_m}$	q_m (mg g ⁻¹)	116,28	76,34
	K_L (L mg ⁻¹)	0,24	0,41
	R^2	0,9996	0,9997
Freundlich	UiO-66(Zr)-cTPA	UiO-66(Zr)-rTPA	
$\log Q_e = \log(K_f) + \frac{1}{n} \log C_e$	K_f (mg g ⁻¹)	37,12	42,11143104
	n_f	4,14	8,019246191
	R^2	0,9253	0,9218

Chú thích:

Q_e : Dung lượng hấp phụ tại trạng thái cân bằng (mg/g).

C_e : Nồng độ chất bị hấp phụ còn lại tại trạng thái cân bằng (mg/L).

Q_m : Dung lượng hấp phụ cực đại (mg/g).

K_L : Hằng số Langmuir (L/mg).

K_F : Hằng số Freundlich ($\text{mg}^{1-1/n} \text{L}^{1/n} \text{g}^{-1}$).

$1/n_F$: Hệ số cường độ hấp phụ trong mô hình Freundlich.

R^2 : Hệ số xác định, biểu thị mức độ tương thích của mô hình với dữ liệu thực nghiệm.

Kết quả cho thấy mô hình đẳng nhiệt Langmuir mô tả quá trình hấp phụ tốt hơn so với mô hình Freundlich đối với cả hai vật liệu UiO-66(Zr)-cTPA và UiO-66(Zr)-rTPA. Cụ thể, mô hình Langmuir cho hệ số tương quan tuyến tính rất cao, với giá trị R^2 lần lượt đạt 0,9996 và 0,9997, trong khi mô hình Freundlich chỉ đạt giá trị R^2 khoảng 0,92. Kết quả này cho thấy quá trình hấp phụ TC trên bề mặt UiO-66(Zr) tuân theo cơ chế đơn lớp và diễn ra trên các vị trí hấp phụ tương đối đồng nhất. Dung lượng hấp phụ cực đại theo mô hình Langmuir (q_m) của UiO-66(Zr)-cTPA đạt 116,28 mg/g, cao hơn so với UiO-66(Zr)-rTPA (76,34 mg/g). Mặc dù UiO-66(Zr)-rTPA có diện tích bề mặt riêng theo BET và diện tích vi mao quản lớn hơn, kết quả hấp phụ cho thấy khả năng xử lý TC không phụ thuộc chủ yếu vào hệ vi mao quản mà chịu ảnh hưởng đáng kể bởi hệ mao quản trung bình, khoảng rỗng liên hạt và tổng thể tích mao quản của vật liệu. Hiện tượng này có thể được giải thích dựa trên kích thước phân tử của TC ($14,8 \times 9,00 \times 7,47 \text{ \AA}$), theo đó các mao quản có đường kính nhỏ hơn khoảng 15 \AA khó có khả năng cho phân tử TC xâm nhập do hạn chế về mặt không gian hình học. UiO-66(Zr)-cTPA thể hiện đường kính mao quản trung bình và tổng thể tích mao quản lớn hơn so với UiO-66(Zr)-rTPA, qua đó tạo điều kiện thuận lợi hơn cho quá trình khuếch tán và tiếp cận các tâm hấp phụ nằm sâu trên bề mặt vật liệu.

Bảng 8 Dung lượng hấp phụ TC cực đại của một số vật liệu MOFs

Tác giả	Vật liệu MOFs	q_{max} (mg/g)
Daniel Polak và cộng sự (2025) [98]	ZIF-8	442,2 (mô hình Langmuir)
Juan L. Obeso và cộng sự (2024) [99]	CYCU-3	428,14 (mô hình Langmuir)
Du Hengwei và cộng sự (2023) [100]	Fe-doped UiO-66 (0.8Fe-UIO-66)	227,5 (mô hình Langmuir)
Ghadeer Jalloul (2026) [101]	Fe-doped UiO-66 (FeU1)	204 (mô hình Langmuir)

Qianhao Zhao và cộng sự (2026) [102]	Zn-doped UiO-66	178,9 (mô hình Langmuir)
Jing Xia và cộng sự (2021) [103]	UiO-66	145 (mô hình Sips)
Kan Li và cộng sự (2020) [104]	MOF 1	30,17 (mô hình Langmuir)
Caiqin Chen và cộng sự [105]	UiO-66	23,1 (mô hình Langmuir)
Nghiên cứu này	UiO-66(Zr)-cTPA	116,28 (mô hình Langmuir)
	UiO-66(Zr)-rTPA	76,34 (mô hình Langmuir)

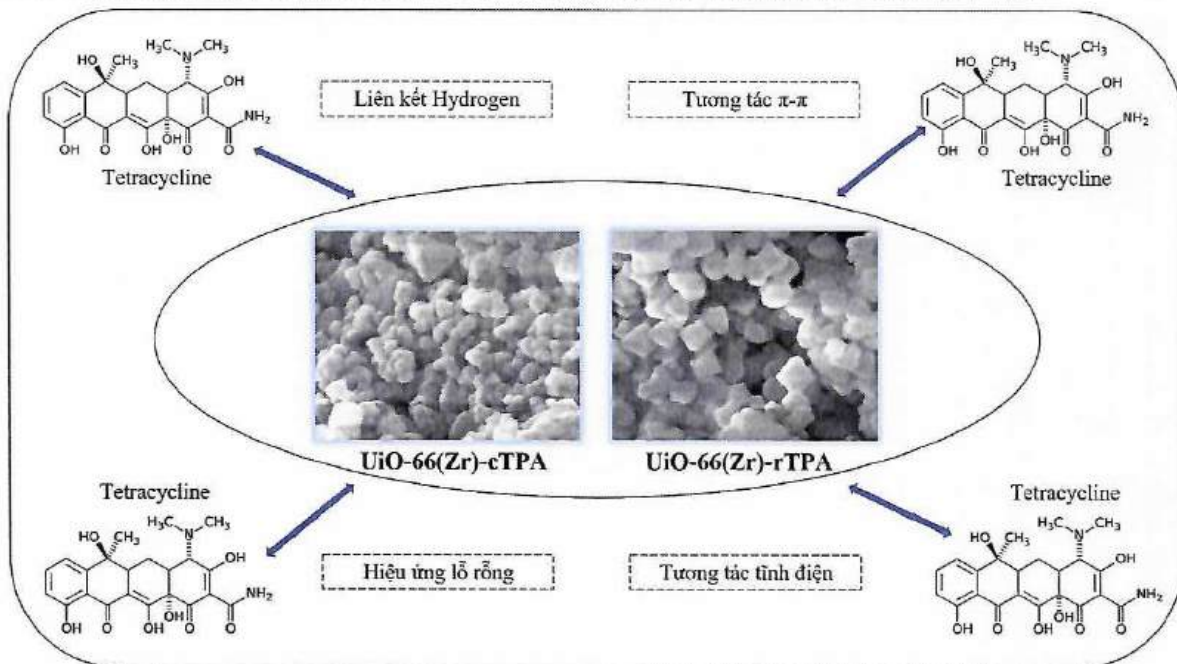
Bảng 8 tóm tắt dung lượng hấp phụ cực đại đối với TC của một số vật liệu MOFs đã được công bố. Kết quả cho thấy dung lượng hấp phụ TC của các vật liệu trong nghiên cứu này thấp hơn so với một số MOFs có cấu trúc siêu mao quản như ZIF-8 (442,2 mg/g) hay CYCU-3 (428,14 mg/g). Sự khác biệt này chủ yếu xuất phát từ đặc trưng cấu trúc mao quản và cơ chế hấp phụ khác nhau giữa các hệ vật liệu. Các vật liệu MOFs nền zirconium như UiO-66(Zr) được thiết kế với mục tiêu ưu tiên độ bền khung cấu trúc và tính ổn định hóa học, nhờ liên kết Zr–O có năng lượng liên kết cao, cho phép duy trì cấu trúc tinh thể trong dải pH rộng và trong môi trường nước [36]. Trong nghiên cứu này, UiO-66(Zr) tổng hợp từ cả TPA thương mại và TPA tái chế đều cho thấy dung lượng hấp phụ TC cao hơn so với một số giá trị đã được báo cáo đối với UiO-66(Zr) nguyên bản trong các nghiên cứu trước đây. Mặc dù UiO-66(Zr)-rTPA thể hiện dung lượng hấp phụ cực đại thấp hơn so với UiO-66(Zr)-cTPA, việc sử dụng phối tử thu hồi từ chất thải PET mang lại ý nghĩa quan trọng về mặt kinh tế và môi trường, góp phần giảm chi phí nguyên liệu đầu vào và phù hợp với định hướng hóa học xanh và kinh tế tuần hoàn. Đồng thời, vật liệu UiO-66(Zr) cũng cho thấy tiềm năng ứng dụng trong xử lý các phân tử có kích thước nhỏ hơn TC, nơi hệ vi mao quản đóng vai trò chi phối trong quá trình hấp phụ.

3.2.4. Cơ chế hấp phụ

Cơ chế hấp phụ hấp phụ TC trên hai vật liệu UiO-66(Zr)-cTPA và UiO-66(Zr)-rTPA được đề xuất trong Hình 3.14. Kết quả nghiên cứu cho thấy quá trình hấp phụ TC là sự kết hợp của nhiều cơ chế khác nhau, trong đó hiệu ứng lỗ rỗng và tương tác tĩnh điện đóng vai trò chi phối. Đối với hiệu ứng lỗ rỗng, đặc tính cấu trúc mao quản của vật liệu có ảnh hưởng đáng kể đến khả năng hấp phụ TC. Kết quả phân tích đẳng nhiệt hấp phụ–giải hấp phụ N₂ cho thấy cả hai vật liệu đều mang đặc trưng của vật liệu vi mao quản, đồng thời xuất hiện hệ mao quản trung bình thứ cấp. Hệ vi mao quản cung cấp diện tích bề mặt riêng lớn và nhiều vị trí hấp phụ tiềm năng, trong khi các mao quản trung bình thứ cấp đóng vai trò như các kênh vận chuyển, tạo điều kiện thuận lợi cho

sự khuếch tán của các phân tử TC vào sâu bên trong cấu trúc vật liệu. Mặc dù cả hai mẫu đều có đặc điểm cấu trúc tương tự, UiO-66(Zr)-cTPA sở hữu tổng thể tích lỗ rỗng và kích thước mao quản trung bình thứ cấp lớn hơn so với UiO-66(Zr)-rTPA. Vì vậy, đặc điểm này giúp giảm trở lực khuếch tán, tăng khả năng tiếp cận các vị trí hấp phụ nằm trong hệ vi mao quản và góp phần nâng cao hiệu quả hấp phụ của vật liệu nên vật liệu UiO-66(Zr)-cTPA có khả năng hấp phụ TC tốt hơn vật liệu UiO-66(Zr)-rTPA. Bên cạnh đó, tương tác tĩnh điện được xem là cơ chế hấp phụ quan trọng. Kết quả khảo sát ảnh hưởng của pH cho thấy hiệu suất hấp phụ thay đổi đáng kể theo pH dung dịch, phản ánh sự phụ thuộc của quá trình hấp phụ vào trạng thái điện tích bề mặt vật liệu cũng như dạng tồn tại của TC trong môi trường nước.

Ngoài hiệu ứng lỗ rỗng và tương tác tĩnh điện, quá trình hấp phụ còn có thể có các tương tác π - π và liên kết hydro. Cấu trúc phân tử TC chứa các vòng thơm liên hợp có khả năng hình thành tương tác π - π với các vòng benzene của phối tử terephthalat trong khung UiO-66(Zr). Đồng thời, các nhóm chức chứa oxy và nitơ trên phân tử TC có thể tạo liên kết hydro với các nhóm hydroxyl cầu nối (μ_3 -OH) hoặc các nhóm carboxylat trên bề mặt vật liệu. Những tương tác này góp phần ổn định các phân tử TC trong hệ mao quản và tăng cường khả năng lưu giữ chất hấp phụ trên bề mặt vật liệu. Kết quả mô hình hóa động học và đẳng nhiệt hấp phụ cho thấy dữ liệu thực nghiệm phù hợp tốt với mô hình động học giả bậc hai và mô hình đẳng nhiệt Langmuir. Điều này cho thấy quá trình hấp phụ TC trên UiO-66(Zr)-cTPA và UiO-66(Zr)-rTPA chủ yếu diễn ra tại các vị trí hấp phụ xác định trên bề mặt không đồng nhất của vật liệu, đồng thời sự hình thành hấp phụ đơn lớp là cơ chế chiếm ưu thế trong điều kiện khảo sát.



Hình 3.14 Cơ chế hấp phụ TC bằng vật liệu UiO-66(Zr)

KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ

KẾT LUẬN

Luận văn đã hoàn thành đầy đủ các mục tiêu đề ra trong đề cương nghiên cứu. Trước hết, quá trình phân giải chai nhựa thải PET bằng phản ứng glycolysis đã được thực hiện thành công, thu hồi TPA với độ tinh khiết cao, tạo nguồn nguyên liệu phối tử hữu cơ tái chế có giá trị cho tổng hợp vật liệu khung hữu cơ kim loại.

Trên cơ sở đó, vật liệu UiO-66(Zr) đã được tổng hợp thành công bằng phương pháp thủy nhiệt sử dụng cả TPA thương mại và TPA tái chế. Kết quả cho thấy việc tận dụng nguồn phối tử hữu cơ thu hồi từ chai nhựa thải không những góp phần giảm chi phí sản xuất TPA mà còn tạo ra vật liệu MOFs có độ kết tinh cao, tương đương với vật liệu tổng hợp từ TPA thương mại. Các kết quả phân tích vật liệu đã xác nhận sự hình thành thành công của khung UiO-66(Zr) ở cả hai mẫu, chứng minh tính khả thi của hướng tiếp cận tái chế PET trong tổng hợp vật liệu MOFs.

Khả năng ứng dụng của vật liệu được đánh giá thông qua quá trình hấp phụ TC. Kết quả cho thấy cả hai loại MOF đều thể hiện hiệu quả hấp phụ đáng kể, trong đó UiO-66(Zr)-cTPA đạt dung lượng hấp phụ cực đại 116,28 mg/g, cao hơn so với UiO-66(Zr)-rTPA (76,34 mg/g). Mặc dù dung lượng hấp phụ của mẫu sử dụng TPA tái chế thấp hơn, vật liệu này mang ý nghĩa quan trọng về mặt môi trường và kinh tế do tận dụng nguồn nguyên liệu nhựa thải, góp phần thúc đẩy mô hình kinh tế tuần hoàn.

Động học hấp phụ của vật liệu phù hợp với mô hình giả bậc hai, trong khi dữ liệu đẳng nhiệt tuân theo mô hình Langmuir, cho thấy quá trình hấp phụ TC diễn ra chủ yếu theo cơ chế đơn lớp trên bề mặt không đồng nhất của vật liệu. Vật liệu duy trì được độ bền cấu trúc sau hấp phụ, khẳng định tính ổn định trong môi trường khảo sát. Với giá trị pH_{pzc} xấp xỉ 5,0, cơ chế hấp phụ trong điều kiện pH trung tính được xác định là đa tương tác, bao gồm hiệu ứng lỗ rỗng, tương tác tĩnh điện, liên kết hydro, tương tác $\pi-\pi$, qua đó cho thấy tiềm năng ứng dụng của UiO-66(Zr) trong xử lý kháng sinh trong nước.

Trên cơ sở các kết quả đã nêu trong luận văn, nghiên cứu không chỉ chứng minh tính khả thi của việc tái chế chai nhựa PET để tổng hợp vật liệu UiO-66(Zr) có độ kết tinh cao, mà còn khẳng định tiềm năng ứng dụng của vật liệu này trong xử lý kháng sinh trong môi trường nước. Kết quả đạt được góp phần mở ra hướng tiếp cận bền vững trong phát triển vật liệu hấp phụ từ nguồn nguyên liệu tái chế, hướng đến mục tiêu giảm thiểu ô nhiễm nhựa và bảo vệ môi trường.

KIẾN NGHỊ

Mặc dù luận văn đã đạt được các mục tiêu đề ra, một số hướng nghiên cứu tiếp theo có thể được triển khai nhằm nâng cao giá trị khoa học và tiềm năng ứng dụng của vật liệu. Đầu tiên, cần mở rộng hướng tái chế nguồn phối tử hữu cơ bằng cách sử dụng các sản phẩm trung gian thu được từ quá trình phân giải PET, ví dụ như BHET, hoặc nghiên cứu tổng hợp trực tiếp vật liệu MOF từ PET chưa qua tinh chế hoàn toàn. Hướng tiếp cận này không chỉ giúp rút gọn quy trình xử lý, giảm chi phí sản xuất mà còn góp phần nâng cao tính bền vững và khả năng ứng dụng thực tiễn của mô hình kinh tế tuần hoàn trong lĩnh vực vật liệu chức năng.

Bên cạnh đó, cần nghiên cứu các phương pháp biến tính vật liệu UiO-66(Zr) tổng hợp từ nguồn tái chế nhằm cải thiện dung lượng và hiệu suất hấp phụ. Các hướng biến tính có thể bao gồm tạo khuyết tật có kiểm soát, gắn thêm nhóm chức amin hoặc sulfonic, kết hợp với vật liệu carbon dẫn điện, hoặc điều chỉnh kích thước hạt để tăng diện tích bề mặt riêng. Việc tối ưu cấu trúc và tâm hoạt tính có thể giúp nâng cao khả năng tương tác với phân tử kháng sinh và cải thiện đáng kể dung lượng hấp phụ của MOFs tái chế.

Để nâng cao hiệu quả ứng dụng, cần mở rộng khảo sát khả năng hấp phụ đối với nhiều loại kháng sinh hoặc chất ô nhiễm hữu cơ khác và nước thải thực tế nhằm đánh giá tính chọn lọc và tiềm năng ứng dụng thực tế của vật liệu. Đồng thời, các thí nghiệm tái sử dụng và đánh giá độ bền cấu trúc sau nhiều chu kỳ hấp phụ–giải hấp nên được thực hiện để xác định tính ổn định lâu dài và khả năng ứng dụng trong xử lý nước thải thực tế.

DANH MỤC TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] S. I. Polianciuc, A. E. Gurzău, B. Kiss, M. G. Ștefan, and F. Loghin, "Antibiotics in the environment: causes and consequences," (in eng), *Med Pharm Rep*, vol. 93, no. 3, pp. 231-240, Jul 2020, doi: 10.15386/mpr-1742.
- [2] N. Bao, P. Nhat, Q. T. Dinh, and N. Hien, "Occurrence and ecological risk assessment of antibiotics in water of Saigon River," *Vietnam Journal of Hydrometeorology*, vol. EME4, pp. 57-66, 09/25 2022, doi: 10.36335/VNJHM.2022(12).57-66.
- [3] J. Vestel *et al.*, "Default predicted no-effect target concentrations for antibiotics in the absence of data for the protection against antibiotic resistance and environmental toxicity," (in eng), *Integr Environ Assess Manag*, vol. 18, no. 4, pp. 863-867, Jun 2022, doi: 10.1002/ieam.4560.
- [4] C. Li, M. K. Awasthi, J. Liu, and T. Yao, "Veterinary tetracycline residues: Environmental occurrence, ecotoxicity, and degradation mechanism," *Environmental Research*, vol. 266, p. 120417, 2025/02/01/ 2025, doi: <https://doi.org/10.1016/j.envres.2024.120417>.
- [5] G. Gopal, S. A. Alex, N. Chandrasekaran, and A. Mukherjee, "A review on tetracycline removal from aqueous systems by advanced treatment techniques," *RSC advances*, vol. 10, no. 45, pp. 27081-27095, 2020.
- [6] Y. Zhou *et al.*, "Enhanced Tetracycline Removal from Water through Synergistic Adsorption and Photodegradation Using Lignocellulose-Derived Hydrothermal Carbonation Carbon," *C*, vol. 10, no. 3, p. 75, 2024.
- [7] E. M. Cuerda-Correa, M. F. Alexandre-Franco, and C. Fernández-González, "Advanced Oxidation Processes for the Removal of Antibiotics from Water. An Overview," *Water*, vol. 12, no. 1, p. 102, 2020. [Online]. Available: <https://www.mdpi.com/2073-4441/12/1/102>.
- [8] C. H. Han, H. D. Park, S. B. Kim, V. Yargeau, J. W. Choi, S. H. Lee, and J. A. Park, "Oxidation of tetracycline and oxytetracycline for the photo-Fenton process: Their transformation products and toxicity assessment," (in eng), *Water Res*, vol. 172, p. 115514, Apr 1 2020, doi: 10.1016/j.watres.2020.115514.
- [9] L. Jiao, J. Y. R. Seow, W. S. Skinner, Z. U. Wang, and H.-L. Jiang, "Metal-organic frameworks: Structures and functional applications," *Materials Today*, vol. 27, pp. 43-68, 2019/07/01/ 2019, doi: <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2018.10.038>.

- [10] J. H. Cavka, S. Jakobsen, U. Olsbye, N. Guillou, C. Lamberti, S. Bordiga, and K. P. Lillerud, "A New Zirconium Inorganic Building Brick Forming Metal Organic Frameworks with Exceptional Stability," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 130, no. 42, pp. 13850-13851, 2008/10/22 2008, doi: 10.1021/ja8057953.
- [11] R. Geyer, J. Jambeck, and K. Law, "Production, use, and fate of all plastics ever made," *Science Advances*, vol. 3, p. e1700782, 07/01 2017, doi: 10.1126/sciadv.1700782.
- [12] F. Granados-Chinchilla and C. Rodríguez, "Tetracyclines in food and feedingstuffs: from regulation to analytical methods, bacterial resistance, and environmental and health implications," *Journal of analytical methods in chemistry*, vol. 2017, no. 1, p. 1315497, 2017.
- [13] J. Leichtweis, Y. Vieira, N. Welter, S. Silvestri, G. L. Dotto, and E. Carissimi, "A review of the occurrence, disposal, determination, toxicity and remediation technologies of the tetracycline antibiotic," *Process Safety and Environmental Protection*, vol. 160, pp. 25-40, 2022/04/01/ 2022, doi: <https://doi.org/10.1016/j.psep.2022.01.085>.
- [14] G. X. Guo XinYan, Y. Z. Yan Zheng, Z. Y. Zhang Yi, X. W. Xu WeiLi, K. D. Kong DeYang, S. Z. Shan ZhengJun, and W. N. Wang Na, "Behavior of antibiotic resistance genes under extremely high-level antibiotic selection pressures in pharmaceutical wastewater treatment plants," 2018.
- [15] N. T. Program, "NTP Toxicology and Carcinogenesis Studies of Tetracycline Hydrochloride (CAS No. 64-75-5) in F344/N Rats and B6C3F1 Mice (Feed Studies)," *National Toxicology Program technical report series*, vol. 344, pp. 1-172, 1989.
- [16] S. Shao and X. Wu, "Microbial degradation of tetracycline in the aquatic environment: a review," *Critical Reviews in Biotechnology*, vol. 40, no. 7, pp. 1010-1018, 2020/10/02 2020, doi: 10.1080/07388551.2020.1805585.
- [17] J. Scaria, K. V. Anupama, and P. V. Nidheesh, "Tetracyclines in the environment: An overview on the occurrence, fate, toxicity, detection, removal methods, and sludge management," *Science of The Total Environment*, vol. 771, p. 145291, 2021/06/01/ 2021, doi: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.145291>.
- [18] Q. Xujian, W. Fanhao, and F. Jiawei, "Research progress on treatment of antibiotics and their resistance genes by advanced oxidation technologies," *Ind. Water Treat*, vol. 42, pp. 55-64, 2022.

- [19] D. F. Bishop, G. Stern, M. Fleischman, and L. S. Marshall, "Hydrogen Peroxide Catalytic Oxidation of Refractory Organics in Municipal Waste Waters," *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, vol. 7, no. 1, pp. 110-117, 1968/01/01 1968, doi: 10.1021/i260025a022.
- [20] F. Wang, Z. Wang, Y. Zhao, and J. Zhang, "Performance of traditional and emerging water-treatment technologies in the removal of tetracycline antibiotics," *Catalysts*, vol. 14, no. 4, p. 269, 2024.
- [21] Y. Ai *et al.*, "Insights into the adsorption mechanism and dynamic behavior of tetracycline antibiotics on reduced graphene oxide (RGO) and graphene oxide (GO) materials," *Environmental Science: Nano*, vol. 6, no. 11, pp. 3336-3348, 2019.
- [22] Q. Shen, Z. Wang, Q. Yu, Y. Cheng, Z. Liu, T. Zhang, and S. Zhou, "Removal of tetracycline from an aqueous solution using manganese dioxide modified biochar derived from Chinese herbal medicine residues," (in eng), *Environ Res*, vol. 183, p. 109195, Apr 2020, doi: 10.1016/j.envres.2020.109195.
- [23] H. M. Jang, S. Yoo, Y.-K. Choi, S. Park, and E. Kan, "Adsorption isotherm, kinetic modeling and mechanism of tetracycline on Pinus taeda-derived activated biochar," *Bioresource Technology*, vol. 259, pp. 24-31, 2018/07/01/ 2018, doi: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.03.013>.
- [24] D. Van Der Spoel, E. Lindahl, B. Hess, G. Groenhof, A. E. Mark, and H. J. C. Berendsen, "GROMACS: Fast, flexible, and free," *Journal of Computational Chemistry*, vol. 26, no. 16, pp. 1701-1718, 2005, doi: <https://doi.org/10.1002/jcc.20291>.
- [25] R. Rostamian, N. Amiri, and H. Behnejad, "How does graphene nanosheet affect the pharmaceutical adsorption? A comprehensive insight from molecular dynamics simulation, quantum mechanics and experimental study," *Journal of Molecular Liquids*, vol. 269, pp. 29-37, 2018/11/01/ 2018, doi: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.07.102>.
- [26] G. Yasin *et al.*, "Tailoring of electrocatalyst interactions at interfacial level to benchmark the oxygen reduction reaction," *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 469, p. 214669, 2022.
- [27] W. Lu *et al.*, "Tuning the structure and function of metal-organic frameworks via linker design," *Chemical Society Reviews*, vol. 43, no. 16, pp. 5561-5593, 2014.

- [28] F. A. A. Paz, J. Klinowski, S. M. Vilela, J. P. Tome, J. A. Cavaleiro, and J. Rocha, "Ligand design for functional metal–organic frameworks," *Chemical Society Reviews*, vol. 41, no. 3, pp. 1088-1110, 2012.
- [29] E. Sharmin and F. Zafar, "Introductory chapter: metal organic frameworks (MOFs)," *Metal-organic frameworks*, pp. 3-16, 2016.
- [30] C. S. Cox, E. Slavich, L. K. Macreadie, L. K. McKemmish, and M. Lessio, "Understanding the Role of Synthetic Parameters in the Defect Engineering of UiO-66: A Review and Meta-analysis," *Chemistry of Materials*, vol. 35, no. 8, pp. 3057-3072, 2023/04/25 2023, doi: 10.1021/acs.chemmater.3c00215.
- [31] R. M. Rego, M. D. Kurkuri, and M. Kigga, "A comprehensive review on water remediation using UiO-66 MOFs and their derivatives," *Chemosphere*, vol. 302, p. 134845, 2022/09/01/ 2022, doi: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.134845>.
- [32] L. Valenzano *et al.*, "Disclosing the complex structure of UiO-66 metal organic framework: a synergic combination of experiment and theory," *Chemistry of Materials*, vol. 23, no. 7, pp. 1700-1718, 2011.
- [33] H. Wu, Y. S. Chua, V. Krungleviciute, M. Tyagi, P. Chen, T. Yildirim, and W. Zhou, "Unusual and highly tunable missing-linker defects in zirconium metal–organic framework UiO-66 and their important effects on gas adsorption," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 135, no. 28, pp. 10525-10532, 2013.
- [34] P. Ghosh, Y. J. Colón, and R. Q. Snurr, "Water adsorption in UiO-66: the importance of defects," *Chemical communications*, vol. 50, no. 77, pp. 11329-11331, 2014.
- [35] J. Winarta, B. Shan, S. M. McIntyre, L. Ye, C. Wang, J. Liu, and B. Mu, "A Decade of UiO-66 Research: A Historic Review of Dynamic Structure, Synthesis Mechanisms, and Characterization Techniques of an Archetypal Metal–Organic Framework," *Crystal Growth & Design*, vol. 20, no. 2, pp. 1347-1362, 2020/02/05 2020, doi: 10.1021/acs.cgd.9b00955.
- [36] D. Zou and D. Liu, "Understanding the modifications and applications of highly stable porous frameworks via UiO-66," *Materials Today Chemistry*, vol. 12, pp. 139-165, 2019/06/01/ 2019, doi: <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2018.12.004>.
- [37] C. Chen, D. Chen, S. Xie, H. Quan, X. Luo, and L. Guo, "Adsorption Behaviors of Organic Micropollutants on Zirconium Metal–Organic Framework UiO-66: Analysis of Surface Interactions," *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 9, no. 46, pp. 41043-41054, 2017/11/22 2017, doi: 10.1021/acsami.7b13443.

- [38] Z. Guo, J. Wu, and J. Wang, "Chemical degradation and recycling of polyethylene terephthalate (PET): a review," *RSC Sustainability*, vol. 3, no. 5, pp. 2111-2133, 2025.
- [39] A. C. Society, "Leo hendrick baekeland and the invention of bakelite," 1993.
- [40] L. Desidery and M. Lanotte, "1 - Polymers and plastics: Types, properties, and manufacturing," in *Plastic Waste for Sustainable Asphalt Roads*, F. Giustozzi and S. Nizamuddin Eds.: Woodhead Publishing, 2022, pp. 3-28.
- [41] R. López-Fonseca, I. Duque-Ingunza, B. de Rivas, L. Flores-Giraldo, and J. I. Gutiérrez-Ortiz, "Kinetics of catalytic glycolysis of PET wastes with sodium carbonate," *Chemical Engineering Journal*, vol. 168, no. 1, pp. 312-320, 2011/03/15/ 2011, doi: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.01.031>.
- [42] A. M. Al-Sabagh, F. Z. Yehia, G. Eshaq, A. M. Rabie, and A. E. ElMetwally, "Greener routes for recycling of polyethylene terephthalate," *Egyptian Journal of Petroleum*, vol. 25, no. 1, pp. 53-64, 2016/03/01/ 2016, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2015.03.001>.
- [43] Z. Jia, L. Gao, L. Qin, and J. Yin, "Chemical recycling of PET to value-added products," *RSC Sustainability*, vol. 1, no. 9, pp. 2135-2147, 2023.
- [44] T. N. Tsironi, S. M. Chatzidakis, and N. G. Stoforos, "The future of polyethylene terephthalate bottles: Challenges and sustainability," *Packaging Technology and Science*, vol. 35, no. 4, pp. 317-325, 2022.
- [45] M. Muszyński, J. Nowicki, M. Zygadlo, and G. Dudek, "Comparison of catalyst effectiveness in different chemical depolymerization methods of poly (ethylene terephthalate)," *Molecules*, vol. 28, no. 17, p. 6385, 2023.
- [46] E. Barnard, J. J. R. Arias, and W. Thielemans, "Chemolytic depolymerisation of PET: a review," *Green Chemistry*, vol. 23, no. 11, pp. 3765-3789, 2021.
- [47] M.-Q. Zhang, M. Wang, B. Sun, C. Hu, D. Xiao, and D. Ma, "Catalytic strategies for upvaluing plastic wastes," *Chem*, vol. 8, no. 11, pp. 2912-2923, 2022.
- [48] S. Joo *et al.*, "Structural insight into molecular mechanism of poly(ethylene terephthalate) degradation," *Nature Communications*, vol. 9, no. 1, p. 382, 2018/01/26 2018, doi: 10.1038/s41467-018-02881-1.
- [49] A. Khan, M. Naveed, Z. Aayanifard, and M. Rabnawaz, "Efficient chemical recycling of waste polyethylene terephthalate," *Resources, Conservation and Recycling*, vol. 187, p. 106639, 2022/12/01/ 2022, doi: <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2022.106639>.
- [50] D. M. Scremin, D. Y. Miyazaki, C. E. Lunelli, S. A. Silva, and S. F. Zawadzki, "PET recycling by alcoholysis using a new heterogeneous catalyst: study and its

- use in polyurethane adhesives preparation," in *Macromolecular Symposia*, 2019, vol. 383, no. 1: Wiley Online Library, p. 1800027.
- [51] M. D. de Dios Caputto, R. Navarro, J. L. Valentín, and Á. Marcos-Fernández. "Chemical upcycling of poly (ethylene terephthalate) waste: Moving to a circular model." *Journal of Polymer Science*, vol. 60, no. 24, pp. 3269-3283, 2022.
- [52] W. Yang, R. Liu, C. Li, Y. Song, and C. Hu, "Hydrolysis of waste polyethylene terephthalate catalyzed by easily recyclable terephthalic acid," *Waste Management*, vol. 135, pp. 267-274, 2021.
- [53] F. Cao, L. Wang, R. Zheng, L. Guo, Y. Chen, and X. Qian, "Research and progress of chemical depolymerization of waste PET and high-value application of its depolymerization products," *RSC advances*, vol. 12, no. 49, pp. 31564-31576, 2022.
- [54] Y. Zhang, F. Tian, Z. Wu, X. Li, X. Liu, and Y. He, "Chemical conversion of waste PET to valued-added bis (2-hydroxyethyl) terephthalamide through aminolysis," *Materials Today Communications*, vol. 32, p. 104045, 2022.
- [55] Z. Alhulaybi and I. Dubdub, "Comprehensive kinetic study of PET pyrolysis using TGA," *Polymers*, vol. 15, no. 14, p. 3010, 2023.
- [56] F. Nasution, H. Husin, F. Abnisa, F. T. Yani, and L. Maulinda, "Conversion of pyrolysis vapors derived from non-biodegradable waste plastics (PET) into valuable fuels using nickel-impregnated HZSM5-70 catalysts," *Energy Conversion and Management*, vol. 273, p. 116440, 2022.
- [57] Q. Yue, C. Wang, L. Zhang, Y. Ni, and Y. Jin, "Glycolysis of poly (ethylene terephthalate)(PET) using basic ionic liquids as catalysts," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 96, no. 4, pp. 399-403, 2011.
- [58] N. D. Pingale, V. S. Palekar, and S. Shukla, "Glycolysis of postconsumer polyethylene terephthalate waste," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 115, no. 1, pp. 249-254, 2010.
- [59] C.-M. Park and R. J. Sheehan, "Phthalic Acids and Other Benzenepolycarboxylic Acids," in *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*.
- [60] K. I. Hadjiivanov, D. A. Panayotov, M. Y. Mihaylov, E. Z. Ivanova, K. K. Chakarova, S. M. Andonova, and N. L. Drenchev, "Power of Infrared and Raman Spectroscopies to Characterize Metal-Organic Frameworks and Investigate Their Interaction with Guest Molecules," *Chemical Reviews*, vol. 121, no. 3, pp. 1286-1424, 2021/02/10 2021, doi: 10.1021/acs.chemrev.0c00487.

- [61] S. R. Park *et al.*, "Validation of a hypoxia-inducible factor-1 alpha specimen collection procedure and quantitative enzyme-linked immunosorbent assay in solid tumor tissues." *Analytical biochemistry*, vol. 459, pp. 1-11, 2014.
- [62] J. M. R. Gonçalves, J. V. Brandao, and B. S. L. Neto, "A synthesis of metal-organic frameworks using terephthalic acid obtained from PET bottles with dye adsorption for application in experimental chemistry classes," *Discover Chemistry*, vol. 2, no. 1, p. 144, 2025/06/17 2025, doi: 10.1007/s44371-025-00223-x.
- [63] S. Karamat *et al.*, "Recycling of polyethylene terephthalate to bismuth-embedded bimetallic MOFs as photocatalysts toward removal of cationic dye in water," *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 137, pp. 503-513, 2024/09/25/ 2024, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2024.03.037>.
- [64] H. Yarahmadi, S. K. Salamah, and M. Kheimi, "Synthesis of an efficient MOF catalyst for the degradation of OPDs using TPA derived from PET waste bottles," *Scientific Reports*, vol. 13, no. 1, p. 19136, 2023/11/06 2023, doi: 10.1038/s41598-023-46635-6.
- [65] B. T. Nghia, H. T. H. Phuong, B. X. Nghia, and T. T. T. Ngoc, "Green synthesis of cu (bdc) mof using terephthalic acid recycled from waste plastic for catalytic application incross-coupling between phenol and 4-chlorobenzaldehyde," *Vietnam Journal of Catalysis and Adsorption*, vol. 8, no. 1, pp. 82-88, 2019.
- [66] P. Agola and M. Taddei, "A water-based synthetic route to the metal-organic framework UiO-66 starting from PET-derived terephthalate esters," *RSC Sustainability*, vol. 4, no. 1, pp. 466-476, 2026.
- [67] V. Vergun, M. Vedenyapina, S. Kulaishin, V. Chernyshev, O. Tkachenko, V. Nissenbaum, and V. Isaeva, "Synthesizing metal-organic UiO-66 framework in microwave fields based on polyethylene terephthalate waste for adsorptive removal of tartrazine food dye from aqueous solutions," *Russian Journal of Physical Chemistry A*, vol. 99, no. 1, pp. 97-106, 2025.
- [68] P. A. Krisbiantoro *et al.*, "PET-derived bis(2-hydroxyethyl) terephthalate as a new linker source for solvent-free and hydrothermal synthesis of BDC-based MOFs," *Materials Today Nano*, vol. 25, p. 100459, 2024/03/01/ 2024, doi: <https://doi.org/10.1016/j.mtnano.2024.100459>.
- [69] P. Waribam *et al.*, "Upcycling plastic waste: Rapid aqueous depolymerization of PET and simultaneous growth of highly defective UiO-66 metal-organic framework with enhanced CO₂ capture via one-pot synthesis," *Chemical*

- Engineering Journal*, vol. 473, p. 145349, 2023/10/01/ 2023, doi: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.145349>.
- [70] Z. Cao *et al.*, "Synthesis of Metal–Organic Frameworks through Enzymatically Recycled Polyethylene Terephthalate," *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, vol. 11, no. 43, pp. 15506-15512, 2023/10/30 2023, doi: 10.1021/acssuschemeng.3c05222.
- [71] X. Dyosiba, J. Ren, N. M. Musyoka, H. W. Langmi, M. Mathe, and M. S. Onyango, "Feasibility of Varied Polyethylene Terephthalate Wastes as a Linker Source in Metal–Organic Framework UiO-66(Zr) Synthesis," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 58, no. 36, pp. 17010-17016, 2019/09/11 2019, doi: 10.1021/acs.iecr.9b02205.
- [72] R. López-Fonseca, I. Duque-Ingunza, B. de Rivas, S. Arnaiz, and J. I. Gutiérrez-Ortiz, "Chemical recycling of post-consumer PET wastes by glycolysis in the presence of metal salts," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 95, no. 6, pp. 1022-1028, 2010/06/01/ 2010, doi: <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2010.03.007>.
- [73] R. López-Fonseca, I. Duque-Ingunza, B. De Rivas, S. Arnaiz, and J. I. Gutierrez-Ortiz, "Chemical recycling of post-consumer PET wastes by glycolysis in the presence of metal salts," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 95, no. 6, pp. 1022-1028, 2010.
- [74] D. D. Pham *et al.*, "A new circulation in glycolysis of polyethylene terephthalate using MOF-based catalysts for environmental sustainability of plastic," *Chemical Engineering Journal*, vol. 490, p. 151667, 2024.
- [75] Q. Suo, J. Zi, Z. Bai, and S. Qi, "The glycolysis of poly (ethylene terephthalate) promoted by metal organic framework (MOF) catalysts," *Catalysis Letters*, vol. 147, pp. 240-252, 2017.
- [76] D. D. Pham *et al.*, "A new circulation in glycolysis of polyethylene terephthalate using MOF-based catalysts for environmental sustainability of plastic," *Chemical Engineering Journal*, vol. 490, p. 151667, 2024/06/15/ 2024, doi: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.151667>.
- [77] X. Dyosiba, J. Ren, N. M. Musyoka, H. W. Langmi, M. Mathe, and M. S. Onyango, "Preparation of value-added metal-organic frameworks (MOFs) using waste PET bottles as source of acid linker," *Sustainable Materials and Technologies*, vol. 10, pp. 10-13, 2016.
- [78] M.-T. Dao, T.-T. Dang, S. Suvokhiaw, N.-T. Do, T.-A.-M. Nguyen, V.-K. Nguyen, and L.-T.-T.-T. Hoang, "Facile synthesis of a 3D magnetic graphene oxide/Fe 3

- O 4/banana peel-derived cellulose composite aerogel for the efficient removal of tetracycline," *RSC advances*, vol. 14, no. 46, pp. 34457-34470, 2024.
- [79] L.-T.-T.-T. Hoang *et al.*, "Annona glabra L. Seeds: an agricultural waste biosorbent for the eco-friendly removal of methylene blue," *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, vol. 86, no. 1, pp. 48-57, 2024.
- [80] A. Căta, M. Miclău, I. Ienașcu, D. Ursu, C. Tănasie, and M. N. Ștefănuț, "Chemical recycling of Polyethylene Terephthalate (PET) waste using Sub- and supercritical water," *Rev. Roum. Chim*, vol. 60, no. 5-6, pp. 579-585, 2015.
- [81] J. Winarta, B. Shan, S. M. McIntyre, L. Ye, C. Wang, J. Liu, and B. Mu, "A decade of UiO-66 research: a historic review of dynamic structure, synthesis mechanisms, and characterization techniques of an archetypal metal-organic framework," *Crystal Growth & Design*, vol. 20, no. 2, pp. 1347-1362, 2019.
- [82] S. Oien, D. Wragg, H. Reinsch, S. Svelle, S. Bordiga, C. Lamberti, and K. P. Lillerud, "Detailed structure analysis of atomic positions and defects in zirconium metal-organic frameworks," *Crystal Growth & Design*, vol. 14, no. 11, pp. 5370-5372, 2014.
- [83] P. Scherrer, "Bestimmung der Grösse und der inneren Struktur von Kolloiteilchen mittels Röntgenstrahlen." *Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen Mathematisch-Physikalische Klasse*, vol. 1, pp. 96-100, 1918.
- [84] M. Taddei, K. C. Dümbsgen, J. A. van Bokhoven, and M. Ranocchiari, "Aging of the reaction mixture as a tool to modulate the crystallite size of UiO-66 into the low nanometer range," *Chemical Communications*, vol. 52, no. 38, pp. 6411-6414, 2016.
- [85] V. N. U. Pham, D. V. Doan, T. H. Ho, and V. C. Nguyen, "Solvothermal Synthesis of Functionalized UiO-66/Fe₃O₄@ CNCs for Selective Removal of Oxytetracycline," *ACS omega*, vol. 10, no. 37, pp. 42791-42805, 2025.
- [86] M. Ermer, J. Mehler, B. Rosenberger, M. Fischer, P. S. Schulz, and M. Hartmann, "UiO-66 and hcp UiO-66 Catalysts Synthesized from Ionic Liquids as Linker Precursors," *ChemistryOpen*, vol. 10, no. 2, pp. 233-242, 2021.
- [87] S. Balasubramanian, A. J. Kulandaisamy, and J. B. B. Rayappan, "Engineering the defects of UiO-66 MOF for an improved catalytic detoxification of CWA simulant: methyl paraoxon," *RSC advances*, vol. 14, no. 43, pp. 31535-31548, 2024.
- [88] W. Xu, M. Dong, L. Di, and X. Zhang, "A Facile Method for Preparing UiO-66 Encapsulated Ru Catalyst and its Application in Plasma-Assisted CO₂

- Methanation," *Nanomaterials*, vol. 9, no. 10, p. 1432, 2019. [Online]. Available: <https://www.mdpi.com/2079-4991/9/10/1432>.
- [89] H. R. Abid, H. Tian, H.-M. Ang, M. O. Tade, C. E. Buckley, and S. Wang, "Nanosize Zr-metal organic framework (UiO-66) for hydrogen and carbon dioxide storage," *Chemical Engineering Journal*, vol. 187, pp. 415-420, 2012/04/01/ 2012, doi: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.01.104>.
- [90] S. Tabassum, S. Akter, M. F. Ahmed, D. Islam, S. Ahmed, and M. Sahadat Hossain, "Sustainable Synthesis of Metal–Organic Frameworks from Waste Material for Electrochemical Sensing of Heavy Metal Ions in Aqueous Media," *ACS Sustainable Resource Management*, vol. 3, no. 1, pp. 125-136, 2025.
- [91] Y. Han *et al.*, "Facile synthesis of morphology and size-controlled zirconium metal–organic framework UiO-66: the role of hydrofluoric acid in crystallization," *CrystEngComm*, vol. 17, no. 33, pp. 6434-6440, 2015.
- [92] M. Taddei, J. A. van Bokhoven, and M. Ranocchiari, "Influence of water in the synthesis of the zirconium-based metal–organic framework UiO-66: isolation and reactivity of $[\text{ZrCl}(\text{OH})_2(\text{DMF})_2]\text{Cl}$," *Inorganic chemistry*, vol. 59, no. 11, pp. 7860-7868, 2020.
- [93] A. Schaate, P. Roy, A. Godt, J. Lippke, F. Waltz, M. Wiebcke, and P. Behrens, "Modulated synthesis of Zr-based metal–organic frameworks: from nano to single crystals," *Chemistry–A European Journal*, vol. 17, no. 24, pp. 6643-6651, 2011.
- [94] P. Punamiya, D. Sarkar, S. Rakshit, and R. Datta, "Effectiveness of aluminum-based drinking water treatment residuals as a novel sorbent to remove tetracyclines from aqueous medium," *Journal of environmental quality*, vol. 42, no. 5, pp. 1449-1459, 2013.
- [95] T. T. T. Le Hoang, F. Unob, S. Suvokhiaw, and N. Sukpirom, "One-pot synthesis of amorphous calcium phosphate/ Fe_3O_4 composites and the application in the removal of cadmium," *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 8, no. 2, p. 103653, 2020.
- [96] I. Langmuir, "The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part I. Solids," *Journal of the American chemical society*, vol. 38, no. 11, pp. 2221-2295, 1916.
- [97] H. Freundlich, "Über die adsorption in lösungen," *Zeitschrift für physikalische Chemie*, vol. 57, no. 1, pp. 385-470, 1907.
- [98] D. Polak, S. Kamocki, and M. Szwasz, "Evaluation of the Potential of Metal–Organic Compounds ZIF-8 and F300 in a Membrane Filtration–Adsorption

- Process for the Removal of Antibiotics from Water," *Antibiotics*, vol. 14, no. 6, p. 619, 2025. [Online]. Available: <https://www.mdpi.com/2079-6382/14/6/619>.
- [99] J. L. Obeso *et al.*, "Al(III)-based MOF for tetracycline removal from water: Adsorption performance and mechanism," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 338, p. 124908, 2024/10/01/ 2024, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2024.124908>.
- [100] H. Du, X. Song, X. Chen, P. Jin, and W. Chen, "Study on the adsorption properties of Fe-doped UiO-66 for tetracycline hydrochloride," *New Chemical Materials*, vol. 51, no. 10, pp. 197-202, 2023-10-20 2023, doi: 10.19817/j.cnki.issn1006-3536.2023.10.040.
- [101] G. Jalloul, A. Hachem, M. Hammoud, F. Balaa, W. Kwapiński, M. Hmadeh, and M. N. Ahmad, "Iron-doped UiO-66 for Rapid Removal of Tetracycline Antibiotic from Water," *Materials Today Communications*, vol. 52, p. 114944, 2026/03/01/ 2026, doi: <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2026.114944>.
- [102] Q. Zhao, Y. Wang, Y. Yang, L. Nie, and N. Kang, "One-step synthesized Zn-doped UiO-66 for effective removal of tetracycline hydrochloride from wastewater," *New Journal of Chemistry*, 2026.
- [103] J. Xia, Y. Gao, and G. Yu, "Tetracycline removal from aqueous solution using zirconium-based metal-organic frameworks (Zr-MOFs) with different pore size and topology: Adsorption isotherm, kinetic and mechanism studies," (in eng), *J Colloid Interface Sci*, vol. 590, pp. 495-505, May 15 2021, doi: 10.1016/j.jcis.2021.01.046.
- [104] K. Li, J.-j. Li, N. Zhao, Y. Ma, and B. Di, "Removal of tetracycline in sewage and dairy products with high-stable MOF," *Molecules*, vol. 25, no. 6, p. 1312, 2020.
- [105] C. Chen, D. Chen, S. Xie, H. Quan, X. Luo, and L. Guo, "Adsorption Behaviors of Organic Micropollutants on Zirconium Metal-Organic Framework UiO-66: Analysis of Surface Interactions," (in eng), *ACS Appl Mater Interfaces*, vol. 9, no. 46, pp. 41043-41054, Nov 22 2017, doi: 10.1021/acsami.7b13443.