Vietnam Journal of Catalysis and Adsorption
Tạp chí xúc tác và hấp phụ Việt Nam

http://jca.edu.vn

Nâng cao hiệu quả kháng tắc của màng polyamide lớp mỏng thông qua biến tính bề mặt sử dụng vật liệu composite Ag_2O/UiO-66

Enhancing the anti-fouling performance of polyamide membranes via surface modification using Ag_2O/UiO-66 composites

Hoàng Văn An[1], Quách Mạnh Dũng[1], Trịnh Xuân Đại[1,*]

[1] *Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên – ĐHQGHN, 19 Lê Thánh Tông, Hà Nội, Việt Nam*
** Email: trinhxuandai@hus.edu.vn*

ARTICLE INFO

Received: 30/04/2026
Accepted: 27/06/2026
Published: 30/06/2026

Keywords:
Thin film nanocomposite membrane (TFN);
Metal organic framework (MOF);
Silver oxide (Ag_2O);
Desalination; Anti-fouling

ABSTRACT

This study addresses the permeability and fouling limitations of polyamide membranes through the development of thin-film nanocomposite (TFN) membranes incorporating an Ag_2O/UiO-66 composite. Physicochemical characterizations confirmed the uniform dispersion and immobilization of the composite within the polyamide selective layer. Optimized synthesis significantly enhanced surface hydrophilicity, reducing the water contact angle from 81.7° to 42.2°. Consequently, the modified membrane exhibited an impressive water flux of 11.93 $L.m^{-2}.h^{-1}$ - 1.86 times higher than the pristine membrane, while maintaining a stable salt rejection above 92%. The formation of a hydration layer yielded an exceptional flux recovery rate (FRR) of 99.96% and reduced the fouling degree (DF) to a mere 6.80% (a 3-fold decrease). Furthermore, the incorporated Ag_2O imparted near 100% antibacterial efficacy against both *Staphylococcus aureus* and *Escherichia coli*. These findings highlighted the Ag_2O/UiO-66 system's potential for fabricating high-performance membranes with superior anti-fouling and antibacterial properties.

Giới thiệu chung

Màng thin film nanocomposite (TFN) hiện đang được chú ý trong công nghệ khử muối và xử lý nước tiên tiến [1, 2]. Mặc dù đạt được những bước tiến đáng kể về hiệu suất tách, một trong những rào cản lớn nhất kìm hãm hiệu năng dài hạn và tính kinh tế của màng TFN là hiện tượng tắc nghẽn màng (fouling) [3]. Bản chất tương đối kỵ nước của lớp chọn lọc polyamide tạo điều kiện thuận lợi cho các chất ô nhiễm hữu cơ và tạp chất dễ dàng tích tụ trên bề mặt [4]. Quá trình này dẫn đến sự suy giảm thông lượng nước qua màng, tăng áp suất vận hành và rút ngắn tuổi thọ màng [3, 5].

Trước thách thức này, biến tính bề mặt nhằm tăng cường tính ưa nước được xem là một phương án hiệu quả và đã được nghiên cứu rộng rãi. Việc tích hợp các vật liệu chức năng vào lớp polyamide giúp cải thiện tính ưa nước, làm suy yếu tương tác giữa bề mặt màng và các tác nhân gây tắc [6, 7]. Trong số các vật liệu tiềm năng, khung hữu cơ-kim loại UiO-66 nổi lên như một lựa chọn đầy triển vọng nhờ độ xốp cao, hệ thống kênh nano trong cấu trúc, tính siêu ưa nước và độ bền hóa học cao. UiO-66 không chỉ giúp cải thiện thông lượng nước mà còn tăng cường khả năng chống bám bẩn [8, 9]. Tuy nhiên, chỉ riêng việc gia tăng tính ưa nước bề mặt vẫn chưa đủ để đảm bảo khả năng kháng

https://doi.org/10.62239/jca.2026.030
92

©2025 by the authors. Licensee Vietnam Journal of Catalysis and Adsorption. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/).

tắc một cách toàn diện. Thực tế vận hành cho thấy môi trường nước luôn tồn tại vi sinh vật - một tác nhân gây tắc nghiêm trọng. Chúng có khả năng bám dính, sinh sôi và tạo ra lớp biofilm kiên cố gây suy giảm đáng kể thông lượng lọc [10]. Do đó, để đạt được khả năng kháng tắc hiệu quả, việc tích hợp thêm vật liệu có tính kháng khuẩn chủ động cho màng được xem là một hướng tiếp cận mang tính tất yếu [11, 12].

Nhằm hiện thực hóa mục tiêu trên, bạc oxide (Ag_2O) – đã được lựa chọn như một tác nhân tiềm năng nhờ khả năng kháng khuẩn tốt thông qua cơ chế giải phóng ion bạc (Ag+), vốn có khả năng phá hủy màng tế bào và ức chế quá trình trao đổi chất của sinh vật [13]. Tuy nhiên, việc sử dụng trực tiếp các hạt nano Ag_2O thường gặp phải những hạn chế đáng kể, đặc biệt là sự kết tụ mạng do năng lượng bề mặt cao. Ngoài ra, sự kém tương thích giữa bản chất vô cơ của hạt Ag_2O và bản chất hữu cơ của lớp polyamide thường gây khiếm khuyết cho màng, từ đó ảnh hưởng tiêu cực đến hiệu quả tách của màng [14, 15]. Để khắc phục những hạn chế này, nghiên cứu đề xuất tổng hợp vật liệu composite Ag_2O/UiO-66 thông qua việc neo giữ Ag_2O trên khung hữu cơ kim loại trước khi tích hợp vào lớp polyamide. Cách tiếp cận này tận dụng hệ thống lỗ xốp và diện tích bề mặt lớn của UiO-66 giúp phân tán đồng đều các hạt Ag_2O [16]. Đồng thời, bản chất lai hữu cơ-vô cơ của MOF mang lại độ tương thích cao với mạng lưới polyamide, giúp hạn chế hình thành các khuyết tật và đảm bảo tính toàn vẹn cấu trúc của lớp chọn lọc [9, 17].

Xuất phát từ những cơ sở trên, nghiên cứu này lần đầu đề xuất quy trình chế tạo màng lọc polyamide biến tính bằng vật liệu composite Ag_2O/UiO-66 thông qua phương pháp trùng hợp bề mặt phân cách pha. Cách tiếp cận này hướng đến mục tiêu phát triển một màng lọc sở hữu thông lượng lọc cao, hoạt động ở áp suất thấp, đồng thời cải thiện đáng kể khả năng chống bám bẩn thông qua hai cơ chế bảo vệ: tăng cường tính ưa nước để kháng bám dính thụ động và trang bị hoạt tính kháng khuẩn để chủ động tiêu diệt vi sinh vật gây tắc nghẽn. Các đặc tính hóa lý, hiệu suất phân tách, khả năng phục hồi từ thông và hiệu quả kháng khuẩn của màng biến tính đã được đánh giá toàn diện, hướng tới các ứng dụng xử lý nước thực tiễn.

Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

Hóa chất

Axit Terephthalic (H_2BDC, 98%) và m-phenylenediamine (MPD, 99.5%) được mua từ Macklin. Zirconium tetrachloride ($ZrCl_4$, 99.5%) và Triethyamine (TEA, 99%) được cung cấp bởi Aladin. Bạc nitrate ($AgNO_3$, 99%) và Polysunfone (PSf, M_w = 35000) được cung cấp bởi Sigma-Aldrich. N,N-Dimethylformamide (DMF, 99.5%) được mua từ Fisher Chemical. Trimesoyl Chloride (TMC, 98%), n-Hexane (n-C_6H_{14}, 99%) được cung cấp bởi Macron. Ethanol (C_2H_5OH, 96%), Natri hydroxide (NaOH, 97%) và Natri Cloride (NaCl, 99%) được mua từ Hóa chất Đức Giang, Albumin (98%) được mua từ Cool Chemistry. Tất cả các hóa chất được sử dụng trực tiếp mà không qua bất kỳ bước tinh chế bổ sung nào.

Tổng hợp vật liệu và màng

Tổng hợp UiO-66

Vật liệu UiO-66 được tổng hợp bằng phương pháp nhiệt dung môi (solvothermal). Trước tiên, 0.45 g $ZrCl_4$ và 0.42 g H_2BDC được hòa tan hoàn toàn trong 90 mL dung môi DMF. Sau đó, 0.69 mL nước cất được bổ sung vào hỗn hợp phản ứng để điều chỉnh quá trình tạo mầm và phát triển tinh thể. Hỗn hợp phản ứng sau đó được gia nhiệt và khuấy liên tục ở 90-100°C trong 18 giờ. Sau phản ứng kết thúc, sản phẩm rắn được thu hồi bằng phương pháp ly tâm, ngâm và rửa nhiều lần với DMF và Etanol để loại bỏ dung môi và phối tử dư chưa phản ứng. Cuối cùng, sản phẩm được sấy khô và nghiền mịn, thu được bột UiO-66 màu trắng.

Tổng hợp Ag_2O/UiO-66

Vật liệu composite Ag_2O/UiO-66 với các hàm lượng Ag_2O khác nhau được tổng hợp thông qua phương pháp kết tủa. Quy trình tổng hợp điển hình cho mẫu chứa 5% (w/w) Ag_2O được tiến hành như sau: 0.5 g bột UiO-66 được phân tán vào 21.5 mL dung dịch $AgNO_3$ 0.05 M trong cốc 250 mL, sau đó khuấy từ liên tục để đảm bảo sự hấp phụ của ion Ag^+ lên bề mặt MOF. Tiếp theo, 43 mL dung dịch NaOH 0.005 M được nhỏ giọt từ từ vào hỗn hợp phản ứng thông qua buret để kiểm soát tốc độ kết tủa và hạn chế sự phá huỷ cấu trúc của UiO-66. Sau khi kết thúc quá trình thêm dung dịch kiềm, hỗn hợp tiếp tục được khuấy trong khoảng 10 phút. Sản phẩm rắn thu được sau phản ứng được thu hồi bằng phương pháp ly tâm, lọc rửa nhiều lần bằng nước cất nhằm loại bỏ các tạp chất còn lại. Cuối cùng, vật liệu được sấy khô, thu được vật liệu composite 5% Ag_2O/UiO-66 [18].

Tổng hợp màng Polysunfone (PSf)

Màng nền polysulfone (PSf) được chế tạo thông qua kỹ thuật đảo pha đông tụ chìm. Cụ thể, hạt PSf được hòa tan hoàn toàn trong dung môi DMF ở 60°C để tạo thành dung dịch polymer đồng nhất có nồng độ 14% (w/v). Sau công đoạn khử bọt khí bằng phương pháp

để tĩnh, dung dịch polymer được phủ đều lên một phiến kính phẳng bằng dao cán màng với độ dày khoảng 150 µm. Phiến kính sau đó được chuyển ngay vào bể đông tụ chứa nước deion để hình thành màng thông qua quá trình trao đổi dung môi - không dung môi. Màng PSf thu được tiếp tục được ngâm trong nước cất tối thiểu 24 giờ nhằm loại bỏ hoàn toàn dung môi DMF dư trước khi tiến hành bước tiếp theo.

Tổng hợp màng TFC-PA và TFN

Lớp chọn lọc polyamide được tổng hợp trực tiếp trên bề mặt màng nền PSf thông qua quá trình trùng hợp bề mặt phân cách pha. Trước tiên, màng nền được ngâm trong dung dịch A (pha nước) chứa 2% (w/v) MPD và 2% (w/v) TEA trong thời gian 4 phút. Lượng dung dịch dư trên bề mặt màng sau đó được loại bỏ hoàn toàn bằng luồng khí nitơ nhằm đảm bảo lớp phủ đồng đều. Tiếp theo, màng được cho tiếp xúc với Dung dịch B (pha hữu cơ) chứa 0.10% (w/v) TMC hòa tan trong n-hexane trong thời gian 60 giây để hình thành lớp polyamide mỏng. Sau khi kết thúc phản ứng, màng được gia nhiệt ở 60°C trong 5 phút để ổn định và tăng cường mức độ liên kết chéo của mạng lưới polyamide.

Đối với quy trình chế tạo màng nanocomposite (TFN), các bước thực hiện được giữ nguyên tương tự như quy trình tổng hợp màng TFC-PA. Điểm khác biệt duy nhất là vật liệu Ag_2O/UiO-66 được phân tán trực tiếp vào pha hữu cơ (Dung dịch B) với các nồng độ khảo sát lần lượt là 0.05%, 0.10% và 0.15% (w/v) trước quá trình trùng hợp bề mặt phân cách pha. Tất cả các màng sau khi tổng hợp hoàn thiện đều được bảo quản trong nước deion cho đến khi được đem đi thử nghiệm.

Xác định đặc trưng của màng và vật liệu

Cấu trúc tinh thể của vật liệu được phân tích bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD) sử dụng hệ thống nhiễu xạ kế Empyrean (PANalytical) tại Khoa Vật lý, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQGHN. Phép đo được thực hiện với nguồn bức xạ Cu Kα (λ = 1.54 Å), điện áp 40 kV và dòng điện 30 mA, trong khoảng góc 2θ từ 5° đến 50°. Các nhóm chức đặc trưng trên bề mặt màng được xác định thông qua phổ hồng ngoại biến đổi Fourier phản xạ toàn phần (ATR-FTIR) bằng thiết bị Shimadzu IRAffinity-1S tại Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQGHN. Phổ được ghi nhận bằng lăng kính kim cương trong dải số sóng từ 400 đến 3000 cm^{-1}. Hình thái bề mặt và thành phần nguyên tố của màng được khảo sát bằng phương pháp hiển vi điện tử quét kết hợp phổ tán sắc năng lượng tia X (SEM-EDX) trên hệ thống Oxford AZtecOne (Oxford Instruments) tại Phòng thí nghiệm trọng điểm Vật liệu tiên tiến ứng dụng trong Tăng trưởng xanh, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQGHN. Tính ưa nước của bề mặt của màng được đánh giá thông qua phép đo góc tiếp xúc với nước sử dụng thiết bị đo góc tiếp xúc OCA 50 (DataPhysics, Đức) tại Viện Khoa học Vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

Khảo sát khả năng lọc muối

Các thí nghiệm khử muối được thực hiện trên thiết bị lọc HP4750 High Pressure Stirred Cell của Sterlitech. Màng lọc với đường kính 4 cm được lắp vào thiết bị lọc, sau đó tiến hành lọc nước cất trong 30 phút để ổn định hệ lọc và loại bỏ tạp chất còn lại trong màng. Tiếp theo, dung dịch NaCl 1000 ppm được sử dụng làm dung dịch cấp. Quá trình lọc được thực hiện trong 200 phút ở áp suất 5 bar. Mẫu dung dịch thấm qua được thu thập định kỳ mỗi 20 phút để xác định thể tích và đo độ dẫn điện. Trong suốt quá trình thí nghiệm, hệ thống được khuấy liên tục nhằm hạn chế hiện tượng phân cực nồng độ trên bề mặt màng.

Các giá trị thông lượng nước (J) và độ chọn lọc (R) được xác định bằng công thức:

$$J = \frac{V}{S.t.\Delta P} \qquad (1)$$

$$R = \frac{C_f - C_p}{C_f}.100\% \qquad (2)$$

Trong đó: V: Thể tích dịch lọc; S: Diện tích hiệu dụng màng lọc; t: Thời gian lọc; ΔP: Chênh lệch áp suất; C_f: Nồng độ dịch liệu ban đầu; C_p: Nồng độ dịch thấm qua

Khảo sát khả năng kháng tắc

Khả năng kháng tắc của màng cũng được đánh giá trên thiết bị lọc HP4750 High Pressure Stirred Cell của Sterlitech, sử dụng chất BSA làm chất mô phỏng tác nhân gây tắc màng hữu cơ, đơn thành phần để đánh giá sơ bộ trước khi tiến tới hệ mô phỏng đa thành phần. Trước tiên, màng được lọc với nước cất trong 3 giờ để xác định thông lượng ban đầu và ổn định hệ thống. Sau đó, thay nước cất bằng dung dịch albumin 200 ppm rồi tiếp tục tiến hành lọc nhằm mô phỏng điều kiện gây tắc màng do chất hữu cơ. Xác định thông lượng lọc của màng sau mỗi 30 phút. Sau giai đoạn lọc với dung dịch BSA, màng được rửa bằng nước cất và tiếp tục lọc nước cất để đánh giá khả năng phục hồi thông lượng lọc. Toàn bộ quy trình được lặp lại hai chu kỳ dưới điều kiện khuấy liên tục ở áp suất 5 bar để xác định các thông số độ gia tăng thông lượng lọc, độ duy trì thông lượng lọc theo thời gian mức độ

tắc màng (DF), tỷ lệ phục hồi thông lượng (FRR). Các thông số được tính toán theo công thức:

$$\text{Độ gia tăng thông lượng lọc} = \frac{J}{J_0} \quad (3)$$

Độ duy trì thông lượng lọc theo thời gian

$$J_m = \frac{J_t}{J_{t_o}}.100\% \quad (4)$$

$$\text{Mức độ tắc màng (DF)} = \frac{J_{w1} - J_{w2}}{J_{w1}}.100\% \quad (5)$$

$$\text{Tỷ lệ phục hồi thông lượng (FRR)} = \frac{J'}{J}.100\% \quad (6)$$

Khảo sát kháng khuẩn

Hoạt tính kháng khuẩn của màng đối với các chủng vi khuẩn *E.coli* và *S.aureus* được đánh giá bằng phương pháp đếm khuẩn lạc. Các mẫu màng với diện tích 17.34 cm^2 được ủ trong 1 mL dung dịch vi khuẩn với nồng độ 10^8 CFU/mL ở 37°C trong 24 giờ. Sau thời gian ủ, các mẫu được làm khô trong điều kiện vô trùng khoảng 3 giờ, sau đó màng được rửa kỹ trong 5 mL dung dịch đệm sinh lý (PBS) vô trùng để tách vi khuẩn sống sót. Dung dịch thu được trải qua quá trình pha loãng theo bậc thập phân. Cuối cùng, 50 µL huyền phù pha loãng (10^6 - 10^7 CFU/mL) được trải đều lên đĩa thạch dinh dưỡng và ủ ở 37°C trong 24 giờ. Hiệu quả kháng khuẩn được xác định thông qua sự suy giảm số khuẩn lạc sống sót so với mẫu đối chứng.

Kết quả và thảo luận

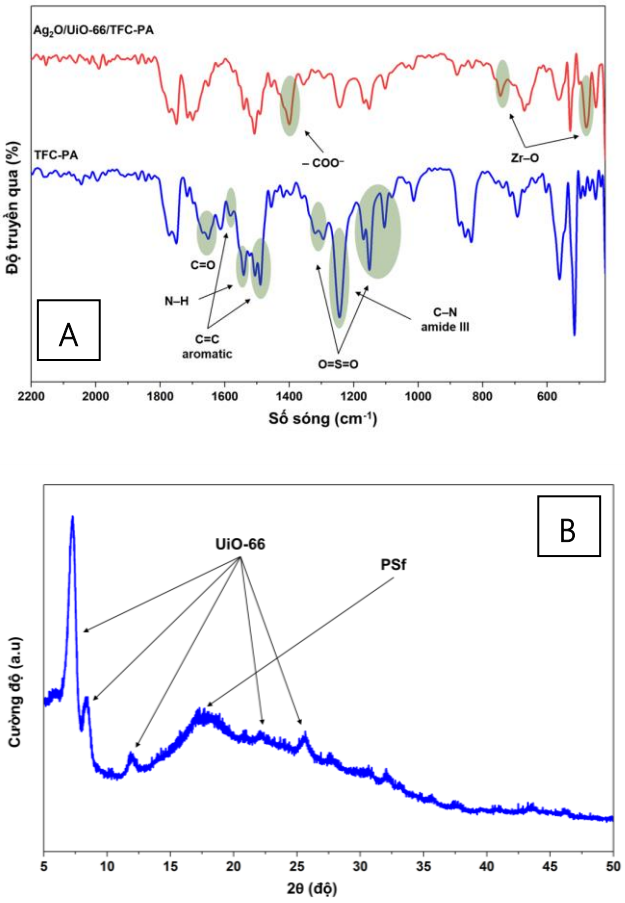
Kết quả phân tích đặc trưng của vật liệu và màng

Phổ hồng ngoại phản xạ ATR-FTIR

Hình 1A thể hiện phổ ATR-FTIR của màng TFC-PA nguyên bản và màng TFC-PA được biến tính bằng vật liệu 1% Ag_2O/UiO-66. Nhìn chung, tất cả các mẫu màng đều thể hiện đầy đủ các dải hấp thụ đặc trưng của lớp nền PSf và lớp chọn lọc polyamide (PA).

Đối với màng TFC-PA nguyên bản, phổ IR xuất hiện các đỉnh đặc trưng của lớp nền polysulfone xốp tại 1582 và 1488 cm^{-1} tương ứng với dao động kéo giãn C=C của vòng thơm. Các đỉnh tại 1320 và 1294 cm^{-1} được gán cho dao động kéo giãn bất đối xứng của nhóm sulfone (O=S=O) trong khi các đỉnh tại 1151 và 1104 cm^{-1} đại diện cho dao động kéo đối xứng của nhóm này. Sự hình thành của lớp polyamide thông qua phản ứng trùng ngưng bề mặt phân cách pha giữa MPD và TMC được xác nhận bởi sự xuất hiện của các dải đặc trưng: dải Amide I tại khoảng 1650 cm^{-1} (dao động kéo giãn C=O), dải Amide II tại 1542 cm^{-1} (dao động uốn N-H) và đỉnh tại 1244 cm-1 của amide III (dao động kéo giãn C-N) [1].

Đối với màng biến tính Ag_2O/UiO-66/TFC-PA, bên cạnh các dải đặc trưng của PSf và PA, phổ IR còn ghi nhận sự xuất hiện của các đỉnh đặc trưng liên quan đến vật liệu MOF. Cụ thể, dải hấp thụ của nhóm carboxylate (-COO-) trong ligand terephthalate của UiO-66 được quan sát rõ ràng ở khoảng 1395 cm^{-1}. Ngoài ra, các đỉnh 745 và 480 cm^{-1} được gán cho dao động của liên kết Zr-O trong khung UiO-66 [17, 19]. Không quan sát thấy các đỉnh đặc trưng cho liên kết Ag-O trong phổ FTIR. Hiện tượng này có thể được giải thích bởi hàm lượng Ag_2O thấp trên bề mặt màng, khiến tín hiệu hấp thụ nằm dưới ngưỡng phát hiện của thiết bị. Bên cạnh đó, các dải hấp thụ mạnh từ khung MOF và lớp polyamide có thể đã che lấp tín hiệu yếu của Ag_2O [20].



Hình 1: Phổ ATR-FTIR của màng TFC-PA và màng biến tính và (B) Giản đồ XRD của màng biến tính

Giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD)

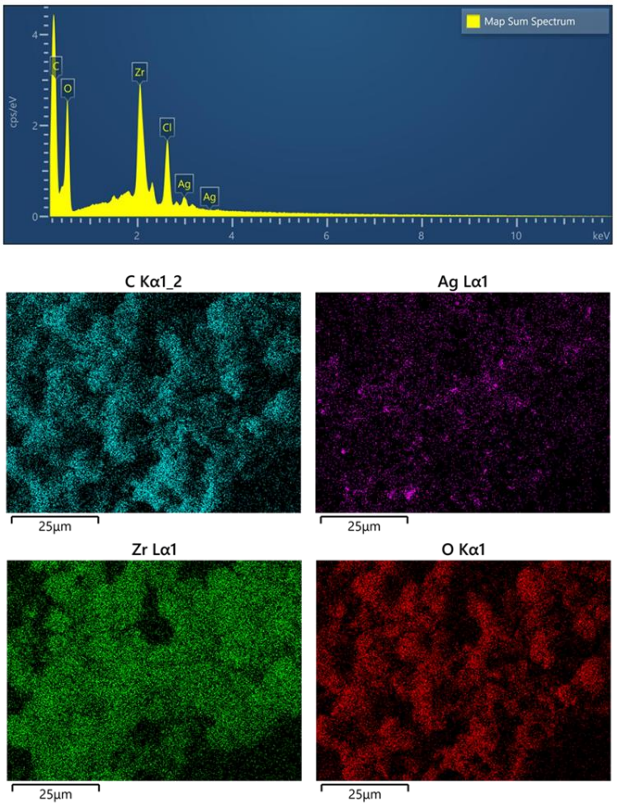
Hình 1B trình bày giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD) của màng nanocomposite biến tính 1% Ag_2O/UiO-66/TFC-PA. Dải nhiễu xạ rộng tại các vị trí 2θ = 15.0° đến 21.0° đặc trưng cho màng nền PSf. Sự hiện diện và tính toàn vẹn cấu trúc của vật liệu MOF UiO-66 được khẳng định một cách rõ ràng thông qua các đỉnh nhiễu xạ sắc nét

https://doi.org/10.62239/jca.2026.030

với cường độ cao tại các góc 2θ = 7.3°; 8.5°; 12.0° và 25.7° tương ứng với các mặt phẳng tinh thể (111); (200); (220) và (600) của khung UiO-66 [9, 16]. Việc các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng này vẫn được bảo toàn sau quá trình tích hợp vào màng cho thấy cấu trúc tinh thể của UiO-66 không bị phá hủy trong quá trình trùng hợp bề mặt phân cách pha, đồng thời cho thấy sự ổn định hóa học của vật liệu trong hệ màng. Tuy nhiên, các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng của Ag_2O không được quan sát rõ ràng trên giản đồ. Hiện tượng này có thể được giải thích là do hàm lượng Ag_2O trên màng tương đối thấp dẫn đến cường độ tín hiệu nhiễu xạ yếu.

Phổ tán sắc năng lượng tia X (EDX)

Hình 2 trình bày phổ tán sắc năng lượng tia X (EDX) và bản đồ phân bố nguyên tố (elemental mapping) của màng TFC-PA biến tính với hàm lượng 1% Ag_2O/UiO-66.



Nguyên tố	Loại vạch phổ	% Khối lượng	Độ lệch chuẩn %	% Nguyên tố
O	Dãy K	62.96	0.32	65.54
Cl	Dãy K	3.18	0.04	1.50
Zr	Dãy L	9.85	0.11	1.80
C	Dãy K	22.29	0.30	30.90
Ag	Dãy L	1.71	0.07	0.26
Tổng		100		100

Hình 3: Phổ tán xạ tia X (EDX) và bản bồ phân bố nguyên tố (Elemental-mapping) của màng biến tính

Phân tích định lượng từ phổ EDX tổng đã xác nhận sự hiện diện của tất cả các nguyên tố đặc trưng cấu thành nên màng như được thể hiện trong Bảng 1. Cụ thể, Cacbon (22.29 wt%) và Oxy (62.96 wt%) chiếm phần lớn tỷ trọng khối lượng chủ đạo, phản ánh sự đóng góp từ nền polysulfone, lớp chọn lọc polyamide, và khung UiO-66. Bên cạnh đó, sự xuất hiện rõ rệt của Zirconi (9.85 wt%) và Bạc (1.71 wt%) cung cấp bằng chứng cho việc tích hợp thành công vật liệu composite Ag_2O/UiO-66 vào cấu trúc màng TFC-PA. Hàm lượng các nguyên tố này phù hợp với tỷ lệ nạp thấp của vật liệu composite.

Độ đồng đều của vật liệu composite sau quá trình biến tính được đánh giá thông qua bản đồ phân bố nguyên tố. Kết quả cho thấy các nguyên tố C và O phân bố đồng đều trên toàn bộ vùng khảo sát, trong khi các tín hiệu của Zr (đại diện cho UiO-66) và Ag (đại diện cho Ag_2O) xuất hiện dưới dạng các cụm phân tán tương đối đồng đều trên bề mặt. Sự phân bố này cho thấy vật liệu composite Ag_2O/UiO-66 đã được cố định thành công trong lớp polyamide.

Kết quả khảo sát một số yếu tố ảnh hưởng đến hiệu quả khử muối của màng

Mục tiêu cốt lõi của nghiên cứu này là chế tạo màng nanocomposite lớp mỏng (TFN) hiệu suất cao thông qua việc tích hợp vật liệu composite Ag_2O/UiO-66 vào lớp polyamide. Để đạt được hiệu ứng hiệp đồng tối ưu giữa các thành phần, việc xác định các điều kiện tổng hợp phù hợp đóng vai trò vô cùng quan trọng. Do đó, phần này tập trung khảo sát ảnh hưởng của các thông số tổng hợp vật liệu và màng lọc đến hiệu suất lọc của màng biến tính, cụ thể là thông lượng nước và khả năng loại bỏ muối được xác định bởi công thức (1) và (2). Thông qua việc đánh giá mối quan hệ nghịch đảo (trade-off) giữa tính thấm và độ chọn lọc, điều kiện tổng hợp tối ưu sẽ được xác định, từ đó làm nền tảng cho toàn bộ các thử nghiệm tiếp theo

Ảnh hưởng của hàm lượng oxit

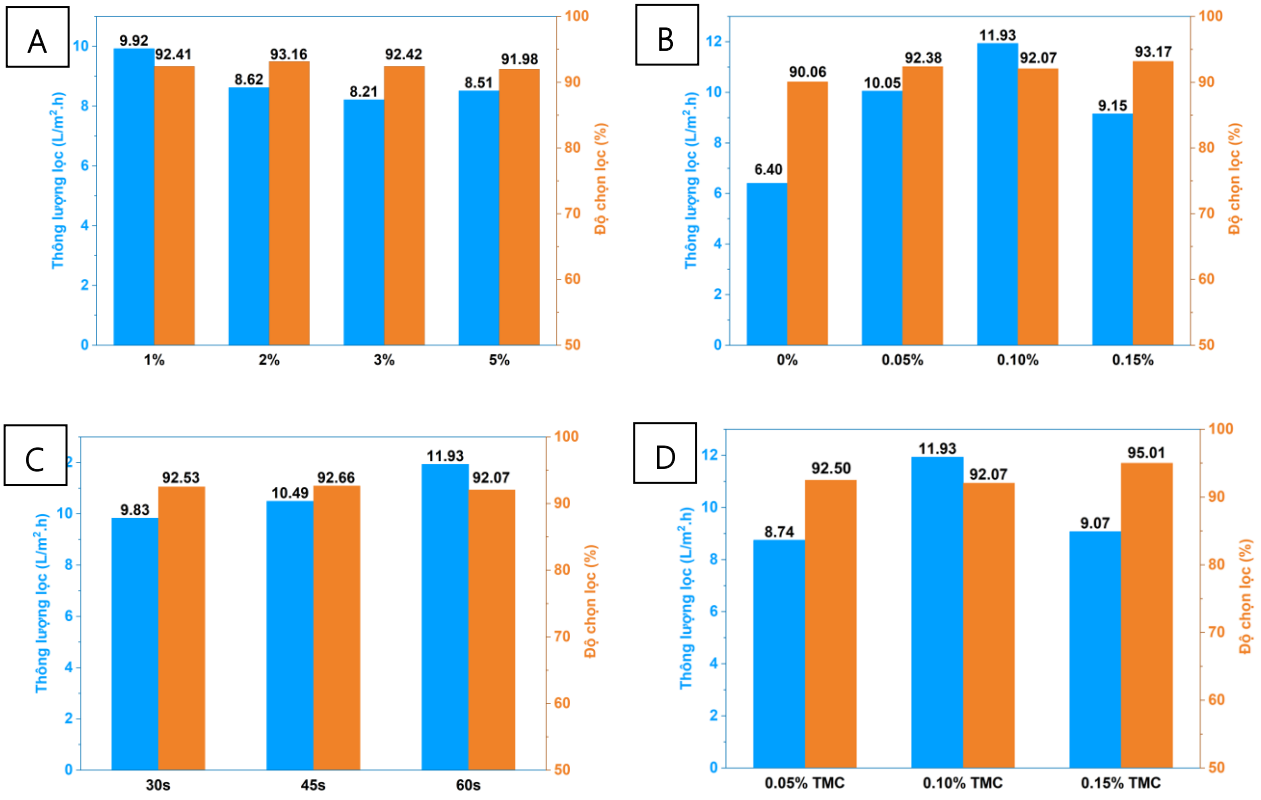
Hình 3A thể hiện ảnh hưởng của hàm lượng oxide trong vật liệu composite đến hiệu suất lọc của các màng biến tính. Kết quả cho thấy, thông lượng nước qua màng đạt giá trị cao nhất 9.92 $L.m^{-2}.h^{-1}$ tại hàm lượng oxide 1%, đồng thời duy trì độ chọn lọc là 92.41%. Khi hàm lượng oxide tăng lên 2%, độ chọn lọc đạt giá trị 93.16%; tuy nhiên, thông lượng lọc giảm xuống còn 8.62 $L.m^{-2}.h^{-1}$. Sự suy giảm này có thể được lý giải bởi sự gia tăng trở kháng vận chuyển nước, bắt nguồn từ hiện tượng kết tụ cục bộ của các hạt Ag_2O ở hàm lượng cao hơn, các cụm kết tụ này có xu hướng che lấp một phần các kênh dẫn nước của khung UiO-

https://doi.org/10.62239/jca.2026.030

66, đồng thời làm tăng độ dày hiệu dụng của lớp polyamide [14]. Khi tiếp tục tăng nồng độ lên 3% và 5%, hiệu suất tổng thể của màng suy giảm rõ rệt, thể hiện qua việc độ chọn lọc giảm xuống còn 91.98% tại hàm lượng 5%. Xu hướng này có thể bắt nguồn từ sự kết tụ của các hạt oxide ở nồng độ cao. Sự kết tụ này không chỉ làm cản trở một phần hệ thống kênh dẫn nước bên trong cấu trúc MOF mà còn làm giảm tính đồng nhất trên bề mặt lớp polyamide do sự khác biệt về bản chất giữa lớp PA và oxit bạc, từ đó làm suy giảm khả năng loại bỏ muối [21, 22]. Do đó, hàm lượng oxide 1% được xác định là điều kiện tối ưu để tổng hợp màng biến tính do đạt được sự cân bằng giữa thông lượng lọc và độ chọn lọc.

Ảnh hưởng của hàm lượng vật liệu composite

Hình 3B cho thấy ảnh hưởng của hàm lượng vật liệu composite đến hiệu suất lọc của màng. Đối với màng TFC-PA nguyên bản (0%) , thông lượng nước đạt 6.40 $L.m^{-2}.h^{-1}$ và độ chọn lọc là 90.06%. Sau khi tích hợp vật liệu composite, khả năng thấm ướt được cải thiện đáng kể. Thông lượng lọc đạt giá trị tối ưu là 11.93 $L.m^{-2}.h^{-1}$ tại hàm lượng 0.1% (tăng khoảng 86% so với màng nguyên bản), đồng thời độ chọn lọc được cải thiện lên mức 92.07%. Sự gia tăng thông lượng lọc có thể là do cấu trúc xốp của khung UiO-66, giúp cung cấp thêm các kênh dẫn nano, từ đó tăng cường quá trình vận chuyển nước qua màng [9]. Tuy nhiên, khi tiếp tục tăng hàm lượng vật liệu lên 0.15%, thông lượng nước giảm xuống còn 9.15 $L.m^{-2}.h^{-1}$, trong khi độ chọn lọc tăng lên 93.17%. Hiện tượng này có thể bắt nguồn từ sự phân tán không đồng đều và kết tụ của vật liệu composite ở hàm lượng cao, làm che phủ một phần lỗ xốp đặc trưng của MOF cũng như các vi mao quản của lớp polyamide [8, 9]. Bên cạnh đó, sự tích tụ cục bộ của vật liệu có thể làm tăng độ dày hiệu dụng của lớp chọn lọc, góp phần làm giảm thông lượng lọc. Do đó, nồng độ 0.10% được xác định là hàm lượng tối ưu, mang lại sự cân bằng hiệu quả nhất giữa thông lượng lọc và độ chọn lọc.



Hình 3: Đồ thị ảnh hưởng của (A) hàm lượng oxide trong vật liệu composite; (B) hàm lượng vật liệu composite trên màng; (C) thời gian trùng hợp polyamide; (D) nồng độ TMC đến hiệu suất lọc của màng

Ảnh hưởng của thời gian trùng hợp

Hình 3C thể hiện ảnh hưởng của thời gian phản ứng trong quá trình trùng hợp bề mặt phân cách pha đến hiệu quả ách của các màng biên tính. Kết quả thực nghiệm cho tháy, thời gian trùng hợp là một thông số quan trọng quyết định cấu trúc và tính chất của lớp polyamide. Khi thời gian phản ứng tăng từ 30s lên 45s, lớp polyamide được hình thành hoàn chỉnh, đảm bảo độ chọn lọc đạt 92.66%.

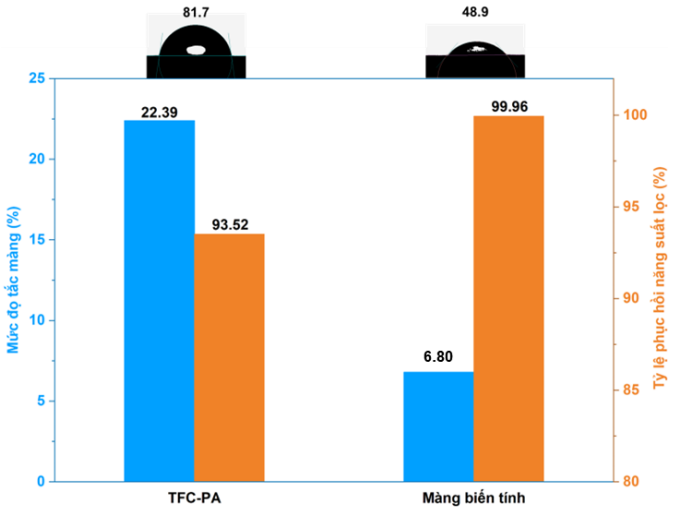
Khi thời gian trùng hợp tiếp tục được tăng lên 60s, thông lượng nước tăng mạnh lên 11.93 $L.m^{-2}.h^{-1}$, trong khi độ chọn lọc vẫn duy trì ở mức cao 92.07%. Sự gia tăng về khả năng thấm nước này có thể được giải thích bởi sự thay đổi trong cơ chế hình thành lớp polyamide ở giai đoạn sau của quá trình trùng hợp bề mặt phân cách pha, làm thay đổi tính ưa nước của bề mặt lớp PA. Cụ thể, sau khi một lớp polyamide ban đầu được hình thành, quá trình khuếch tán của monomer MPD từ pha nước sang pha hữu cơ bị hạn chế đáng kể do rào cản khuếch tán của lớp màng đã hình thành [1, 23]. Điều này dẫn đến một phần các nhóm acyl chloride (-COCl) chưa phản ứng của monomer TMC không tham gia phản ứng trùng hợp và tồn tại trên bề mặt lớp polyamide. Trong điều kiện thời gian phản ứng kéo dài, các nhóm -COCl dư này dễ dàng bị thuỷ phân, chuyển hóa thành các nhóm carboxylic acid (-COOH) có tính ưa nước cao [24, 25]. Sự gia tăng mật độ của các nhóm -COOH này giúp cải thiện tính ưa nước của bề mặt màng, dẫn đến sự gia tăng đáng kể thông lượng lọc, trong khi độ chọn lọc vẫn được duy trì. Do đó, kết quả cho thấy thời gian phản ứng 60s là điều kiện tối ưu.

Ảnh hưởng của nồng độ TMC

Hình 3D trình bày ảnh hưởng của nồng độ trimesoyl chloride (TMC) trong pha hữu cơ đến hiểu quả tách của các màng biến tính. Kết quả cho thấy tại nồng độ TMC thấp (0.05%), màng có thông lượng nước thấp 8.74 $L.m^{-2}.h^{-1}$ và độ chọn lọc 92.50%. Điều này có thể là do ở nồng độ TMC thấp, tốc độ phản ứng trùng hợp trở nên chậm hơn, dẫn đến việc hình thành lớp polamide có mật độ liên kết chéo thấp và bề mặt tương đối nhẵn, làm giảm diện tích bề mặt hiệu dụng và hạn chế khả năng vận chuyển nước [26]. Khi nồng độ TMC tăng lên mức 0.10%, thông lượng nước đạt cực đại 11.93 $L.m^{-2}.h^{-1}$ trong khi độ chọn lọc vẫn duy trì ở mức 92.07%. Tuy nhiên, khi nồng độ TMC tiếp tục tăng lên 0.15%, độ chọn lọc tăng đáng kể lên 95.01%, nhưng thông lượng nước giảm xuống còn 9.07 $L.m^{-2}.h^{-1}$. Sự suy giảm thông lượng lọc có thể là do ở nồng độ TMC cao làm gia tăng tốc độ phản ứng trùng hợp bề mặt phân cách pha, dẫn đến sự hình thành lớp polyamide dày hơn so với các nồng độ TMC thấp [27]. Mặc dù mạng lưới đặc sít này đóng vai trò như một hàng rào giúp loại bỏ hiệu quả các ion hoà tan, nhưng đồng thời làm tăng trở kháng lực vận chuyển nước [28]. Do đó, nồng độ TMC 0.10% được là điều kiện tối ưu cho quá trình tổng hợp màng.

Kết quả khảo sát khả năng kháng tắc của màng

Tính ưa nước bề mặt đóng vai trò then chốt trong việc giảm thiểu hiện tượng bám bẩn của màng. Góc tiếp xúc được dùng để đánh giá sự cải thiện tính thấm ướt bề mặt của các màng. Hình 5 trình bày sự thay đổi góc tiếp xúc của các màng. Màng TFC-PA nguyên bản có giá trị góc tiếp xúc là 81.7° cho thấy bề mặt polyamide có tính ưa nước ở mức trung bình. Sau khi tích hợp vật liệu Ag_2O/UiO-66, góc tiếp xúc đã giảm đáng kể xuống còn 48.9°, cho thấy sự gia tăng rõ rệt về tính ưa nước. Sự cải thiện này được cho là do sự hiện diện của UiO-66 có tính ưa nước cao và sự hình thành các nhóm –COOH trên bề mặt polyamide do quá trình thuỷ phân các nhóm acyl chloride (–COCl) chưa phản ứng của TMC.



Thông số	Màng TFC-PA	Màng biến tính
Thông lượng lọc J ($L.m^{-2}.h^{-1}$)	6.75	10.61
Thông lượng lọc phục hồi J' ($L.m^{-2}.h^{-1}$)	6.31	10.60
Độ gia tăng thông lượng lọc J/J_0	1.00	1.57
Độ duy trì thông lượng lọc theo thời gian J_m (%)	96.91	99.24
Mức độ tắc màng DF (%)	22.39	6.80
Tỷ lệ phục hồi thông lượng FRR (%)	93.52	99.96

Hình 4: Kết quả góc tiếp xúc và kháng tắc của màng nguyên bản và màng biến tính

Tính ưa nước của bề mặt màng tăng lên giúp cải thiện đáng kể khả năng chống bám bẩn của màng, được thể hiện qua các thông số được xác đinh từ phương trình (3-6) và được biểu diễn trong Hình 8 và Bảng 2. Màng nguyên bản bị tắc nghẽn tương đối cao, giá trị DF cao ở mức 22.39%, do các tương tác hấp phụ mạnh giữa

https://doi.org/10.62239/jca.2026.030

chất bẩn hữu cơ và nền polymer nguyên bản. Ngược lại, màng biến tính thể hiện tính thấm ướt và khả năng chống bám bẩn vượt trội. Thông lượng nước gấp 1.57 lần so với màng nguyên bản, trong khi DF giảm đáng kể xuống còn 6.80%. Đáng chú ý, sau một chu trình rửa đơn giản, màng biến tính phục hồi gần như hoàn toàn hiểu quả lọc so với ban đầu. Màng đạt tỷ lệ phục hồi thông lượng (FRR) là 99.96% và khả năng phục hồi thông lượng theo thời gian (J_m) là 99.24%, vượt trội so với màng nguyên bản (FRR = 93.52%, J_m = 96.91%). Về mặt cơ chế, bề mặt ưa nước có xu hướng tương tác mạnh với các phân tử nước thông qua liên kết hydro, giúp hình thành một lớp vỏ hydrat hóa (hydration layer) [29]. Lớp hydrat hóa này hoạt động như một rào cản, ngăn chặn hiệu quả các chất bẩn tiếp xúc trực tiếp với bề mặt màng [30]. Do đó, các chất bẩn chỉ tương tác yếu với bề mặt và dễ dàng bị loại bỏ thông qua quá trình rửa, góp phần duy trì hiệu quả lâu dài của màng. So sánh với một số nghiên cứu gần đây trong cùng lĩnh vực, có thể thấy màng TFN biến tính bằng vật liệu Ag_2O/UiO-66 vẫn sở hữu những ưu thế tốt hơn so với các công bố khác, đặc biệt là ở tỷ lệ hồi phục thông lượng (Bảng 1).

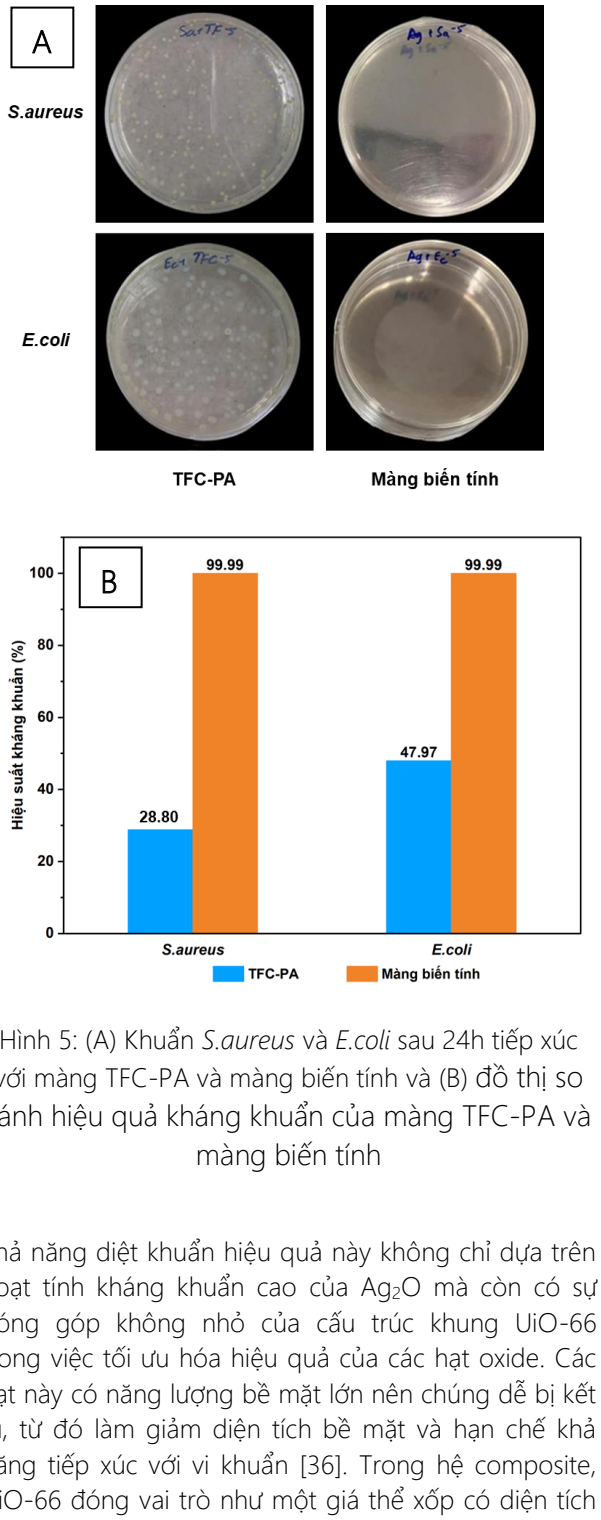
Bảng 1: Bảng so sánh hiệu suất lọc của màng biến tính với một số nghiên cứu khác

Loại màng	Tác nhân biến tính	Áp suất làm việc (bar)	Thông lượng lọc ($L.m^{-2}.h^{-1}$)	Độ chọn lọc	FRR (%)	Tham khảo
MMMs	PNU	1	66.50	Pb^{2+} 86.3%	88.22	[31]
TFN	Ag@UiO-66-NH_2	6	47.30	MgSO4 87.4%	95.60	[32]
TFN	Lys@ UiO-66	3	18.27	Na_2SO_4 99.2%	58.10	[33]
TFN	PAA	6	96.60	NaCl 92.07%	70.12	[34]
TFN	GO@PA MAM@Ag	6	45.00	Na_2SO_4 90%	88.00	[35]
TFN	Ag_2O/ UiO-66	5	11.93	NaCl 92.07%	99.96	Nghiên cứu này

Kết quả khảo sát kháng khuẩn

Bám bẩn sinh học (biofouling), chủ yếu do sự sinh trưởng và hình thành biofilm của vi sinh vật trên bề mặt màng, làm suy giảm nghiêm trọng hiệu suất lọc của màng. Để đánh giá khả năng chống bám bẩn sinh học, hoạt tính kháng khuẩn của các màng đã được khảo sát đối với cả 2 chủng vi khuẩn Gram âm (*E.coli*) và Gram dương (*S.aureus*) bằng phương pháp đếm khuẩn lạc trên đĩa thạch.

Như kết quả được thể hiện trong Hình 9 và 10, các đĩa thạch tương ứng với màng TFC-PA nguyên bản bị bao phủ dày đặc bởi các khuẩn lạc, cho thấy khả năng kháng khuẩn khá hạn chế. Phân tích định lượng cho thấy khả năng kháng khuẩn của màng nguyên bản chỉ đạt 28.80% đối với *S.aureus* và 47.97% đối với *E.coli*. Ngược lại, các đĩa thạch của màng biến tính bằng vật liệu 1% Ag_2O/UiO-66 không ghi nhận sự xuất hiện của khuẩn lạc, tương ứng với hiệu suất kháng khuẩn gần như tuyệt đối (99.99%), cho thấy hoạt tính diệt khuẩn vượt trội của màng biến tính.



Hình 5: (A) Khuẩn *S.aureus* và *E.coli* sau 24h tiếp xúc với màng TFC-PA và màng biến tính và (B) đồ thị so sánh hiệu quả kháng khuẩn của màng TFC-PA và màng biến tính

Khả năng diệt khuẩn hiệu quả này không chỉ dựa trên hoạt tính kháng khuẩn cao của Ag_2O mà còn có sự đóng góp không nhỏ của cấu trúc khung UiO-66 trong việc tối ưu hóa hiệu quả của các hạt oxide. Các hạt này có năng lượng bề mặt lớn nên chúng dễ bị kết tụ, từ đó làm giảm diện tích bề mặt và hạn chế khả năng tiếp xúc với vi khuẩn [36]. Trong hệ composite, UiO-66 đóng vai trò như một giá thể xốp có diện tích bề mặt lớn, giúp neo giữ các hạt Ag_2O, qua đó giảm

thiểu tối đa hiện tượng kết tụ oxide và giúp cho Ag_2O phân tán đồng đều. Nhờ sự phân tán này, diện tích tiếp xúc giữa tác nhân diệt khuẩn và tế bào vi khuẩn được tăng lên đáng kể, đồng thời tăng cường việc sản sinh các ion bạc (Ag^+) một cách ổn định và hiệu quả. Các ion này dễ dàng xâm nhập qua vách tế bào vi khuẩn, phá vỡ quá trình hô hấp tế bào và tiêu diệt vi khuẩn, quá đó cung cấp độ ổn định chống bám bẩn sinh học [13].

Kết luận

Trong nghiên cứu này, màng nanocomposite lớp mỏng (TFN) hiệu quả cao đã được tổng hợp thành công thông qua việc tích hợp vật liệu Ag_2O/UiO-66 vào lớp chọn lọc polyamide. Dưới các điều kiện tổng hợp tối ưu (hàm lượng oxide 1%, nồng độ vật liệu composite nạp 0.1 %, thời gian trùng hợp 60s và nồng độ TMC 0.10 %), màng biến tính đạt thông lượng lên đến 11.93 $L.m^{-2}.h^{-1}$, trong khi vẫn duy trì độ loại bỏ muối ổn định ở mức >92%. Việc kết hợp Ag_2O/UiO-66 đã giúp cải thiện đáng kể tính ưa nước (góc thấm ướt giảm từ 81.7° xuống 48.9°), đồng thời cung cấp khả năng kháng khuẩn vượt trội (hiệu suất kháng khuẩn gần như tuyệt đối đối với cả *E.coli* và *S.aureus*). Bên cạnh đó, màng biến tính cũng thể hiện khả năng kháng tắc ưu việt so với màng nguyên bản, với mức độ tắc màng giảm 3 lần (từ 22.39 % xuống 6.80 %), tỷ lệ phục hồi thông lượng và độ duy trì thông lượng lọc đều đạt giá trị kỳ vọng (lần lượt là 99.96% và 99.24%). Những kết quả này cho thấy tiềm năng của hệ màng này cho các ứng dụng xử lý nước hiệu quả và bền vững.

Tài liệu tham khảo

1. M.Q. Seah, W.J. Lau, P.S. Goh, H.H. Tseng, R.A. Wahab, A.F. Ismail, Polymers (Basel), 12(12) (2020) 2817. https://doi.org/10.3390/polym12122817
2. Z.C. Ng, W.J. Lau, T. Matsuura, A.F. Ismail, Chem. Eng. Res. Des., 165 (2021) 81-105. https://doi.org/10.1016/j.cherd.2020.10.003
3. H. Xu, K. Xiao, X. Wang, S. Liang, C. Wei, X. Wen, X. Huang, Front. Chem., 8 (2020) 417. https://doi.org/10.3389/fchem.2020.00417
4. M.A. Abu-Dalo, A. Bozeya, Z. Sawalmeh, B. Albiss, N. Alnairat, R. Abu-Zurayk, PeerJ Anal. Chem., 5 (2023) e26. https://doi.org/10.7717/peerj-achem.26
5. Y. Maeda, Membranes (Basel), 15(3) (2025) 94. https://doi.org/10.3390/membranes15030094
6. G.D. Kang, Y.M. Cao, Water Res., 46(3) (2012) 584-600. https://doi.org/10.1016/j.watres.2011.11.041
7. M. Kumar, M.A. Khan, H.A. Arafat, ACS Omega, 5(8) (2020) 3792-3800. https://doi.org/10.1021/acsomega.9b03975
8. Q. Yu, Y. Zhou, C. Gao, Desalination, 587 (2024) 117917. https://doi.org/10.1016/j.desal.2024.117917
9. D. Ma, S.B. Peh, G. Han, S.B. Chen, ACS Appl. Mater. Interfaces, 9(8) (2017) 7523-7534. https://doi.org/10.1021/acsami.6b14223
10. A.Matin, Z. Khan, S.M.J. Zaidi, M.C. Boyce, Desalination, 281 (2011) 1-16. https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.06.063
11. J. Xu, X. Feng, J. Hou, X. Wang, B. Shan, L. Yu, C. Gao, J. Membr. Sci., 446 (2013) [Pages cần kiểm tra]. https://doi.org/10.1016/j.memsci.2013.06.041
12. W. Xu, H. Zhuang, Z. Xu, M. Huang, S. Gao, Q. Li, G. Zhang, Adv. Polym. Technol., 2020 (2020) 5456707. https://doi.org/10.1155/2020/5456707
13. A.C. Mecha, M.N. Chollom, B.F. Babatunde, E.K. Tetteh, S. Rathilal, Membranes (Basel), 13(4) (2023) 432. https://doi.org/10.3390/membranes13040432
14. J. Colás-Sebastián, J.M. Luque-Alled, C. Téllez, J. Coronas, J. Water Process Eng., 78 (2025) 108642. https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2025.108642
15. E. Mahmoudi, L.Y. Ng, W.L. Ang, Y.T. Chung, R. Rohani, A.W. Mohammad, Sci. Rep., 9(1) (2019) 1216. https://doi.org/10.1038/s41598-018-38060-x
16. Y. Zhang, X. Huang, J. Chen, J. Li, S. Zhou, J. Chen, ACS Appl. Nano Mater., 7(4) (2024) 4277-4287. https://doi.org/10.1021/acsanm.3c05780
17. D.X. Trinh, T.P.N. Tran, T. Taniike, Sep. Purif. Technol., 177 (2017). 249-256. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.01.004
18. G. Hootifard, E. Sheikhhosseini, S.A. Ahmadi, M. Yahyazadehfar, Sci. Rep., 13(1) (2023) 17500. https://doi.org/10.1038/s41598-023-44667-6
19. D.M. Venturi, F. Campana, F. Marmottini, F. Costantino, L. Vaccaro, ACS Sustain. Chem. Eng., 8(46) (2020) 17154-17164. https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c05587
20. T. Le Trinh, N. Thi Phung, S.T. Le, D.X. Trinh, Chem. Eng. Res. Des., 199 (2023) 497-506. https://doi.org/10.1016/j.cherd.2023.10.005
21. M. Amini, M. Seifi, A. Akbari, M. Hosseinifard, Polyhedron, 179 (2020) 114362. https://doi.org/10.1016/j.poly.2020.114362
22. X. Tian, Z. Cao, J. Wang, J. Chen, Y. Wei, RSC Adv., 10(10) (2020) 5648-5655. https://doi.org/10.1039/c9ra10826b
23. V. Freger, Langmuir, 19(11) (2003) 4791-4797. https://doi.org/10.1021/la020920q
24. E. Shi, Y. Liu, X. Wei, F. Zhao, T. Wang, Y. Du, C. Wang, C. Fan, Y. Yang, Y. Wang, Z. Jiang, Ind. Eng. Chem. Res., 65 (3) (2026) 1781-1791. https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5c03745

25. M.J.T. Raaijmakers, N.E. Benes, Prog. Polym. Sci., 63 (2016) 86-142. https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2016.06.004

26. Y. Cui, X.Y. Liu, T.S. Chung, Ind. Eng. Chem. Res., 56(2) (2017) 513-523. https://doi.org/10.1021/acs.iecr.6b04283

27. R.A. Lestari, M. Elma, I. Syauqiah, M. Roilbilad, A. Rahma, J. Chem. Rev., 7(4) (2025) 674-705. https://doi.org/10.48309/jcr.2025.521927.1453

28. B. Khorshidi, T. Thundat, B.A. Fleck, M. Sadrzadeh, RSC Adv., 5(68) (2015) 54985-54997. https://doi.org/10.1039/c5ra08317f

29. R. Zhang, Y. Liu, M. He, Y. Su, X. Zhao, M. Elimelech, Z. Jiang, Chem. Soc. Rev., 45(21) (2016) 5888-5924. https://doi.org/10.1039/c5cs00579e

30. T.A. Geleta, I.V. Maggay, Y. Chang, A. Venault, Membranes (Basel), 13(1) (2023) 58. https://doi.org/10.3390/membranes13010058

31. D.R. Kandel, M.B. Poudel, P. Gaudel, D.J. Yoo, J. Lee, Desalination, 619 (2026) 119509. https://doi.org/10.1016/j.desal.2025.119509

32. Q.C. Chen, Y. Bang, L. Li, H.Y. Deng, Adv. Polym. Technol., 2022 (2022) 4197365. https://doi.org/10.1155/2022/4197365

33. Z. Gu, S. Yu, J. Zhu, P. Li, X. Gao, R. Zhang, Desalination, 493 (2020) 114661. https://doi.org/10.1016/j.desal.2020.114661

34. Ounifi, A. Boubakri, S. Elgharbi, A. Rebhi, O. Bechambi, A. Hafiane, Results Chem., 15 (2025) 102282. https://doi.org/10.1016/j.rechem.2025.102282

35. Y. Mansourpanah, A. Ghanbari, H. Yazdani, A.G. Mohammadi, A. Rahimpour, Desalination, 511 (2021) 115109. https://doi.org/10.1016/j.desal.2021.115109

36. D. Han, X. Liu, S. Wu, Chem. Soc. Rev., 51(16) (2022) 7138-7169. https://doi.org/10.1039/d2cs00460g