CATEGORY	F
Metal-Organic Framework Cu2(OBA)2(BPY) as efficient catalyst for C–O bond formation via oxidative cross coupling reaction of benzaldehyde and 1,4-dioxane - Huynh Quoc Thai, Nguyen Thi Ngoc Tran, Ha Thanh My Phuong, Dang Huynh Giao, Doan Hoai Son, Phan Thanh Son No	5 - 1m
Well-defined rod coil diblock copolymers based on poly(3-hexylthiophene) and poly(methyl methacrylate) v metal-free atom transfer radical polymerization	ia
- Nguyen Huu Tam, Tran Minh Hoan, Truong Thu Thuy, Nguyen Tran I	Ha
Study the effects of reaction parameter on degradation of janus green B by using nano zinc oxide loaded c activated carbon	n
- Pham Quang Minh, Nguyen Thi Van, Vu Anh Tu	an
Improved photocatalytic activity of 2nO by modification with CuO - Nguyen Van Kim, Nguyen Thi Viet Nga, Tran Thi Thanh Cam, Pham Thi Trinh, Nguyen Thi Lan, Nguyen Van Ngh Tran Thi Thu Phuong, Vo V	iia, ien
Study on preparation of TiO ₂ Sol using TiCl ₄ as a Precursor for catalytic applications - Pham Minh Tu, Do Manh Hung, Au Thi Hang, Nguyen Bich Ngoc, Vu Thi Thu :	На
Synthesis of TiO2-V2O5 composites for photocatalytic degradation of methylene blue under visible light irradiatic - Le Thi Thanh Thuy, Nguyen Anh Thoang, Le)n ' Si
Synthesis and photocatalytic activity of magnetic Fe₃O₄–ZnO composite - Tran Thi Phuong Hong, Nguyen Thi Hong Nhung, Nguyen Van Kim, Nguyen Thi Viet Nga, Vo V	ien
Synthesis of Fe-MIL-101 material and evaluation of photocatytic activity under visible light - Huynh Thi Minh Thanh, Tran Ngoc Tuyen, Dinh Quang Kh	ieu
Study on phenol adsorption onto Fe-MIL101 in aqueous solution - Tran Ngoc Tuyen, Nguyen Duc Vu Quyen, Ha Thi Thu Hoai, Nguyen Thanh Tan, Huynh Thi Minh Tha	nh
Study on the preparation of activated carbon from coffee husk toward the adsorption of dye in aqueous solution - Ta Huu Son, Le Van Khu, Luong Thi Thu Th	on uy
Study on building Sylop graph of H2S after activated carbon layer - Bui Van Tai, Hoang Trung H	ieu
Research on column adsorption of Pb ²⁺ by hydroxyapatite granules - Le Thi Duyen, Le Thi Phuong Thao, Do Thi Hai, Vo Thi Hanh, Pham Tien Dung, Pham Thi Nam, Nguyen Thi Tho Cao Thi Hong, Le Thi Sau, Dinh Thi Mai Tha	m, nh
Synthesis, structural characterization and adsorption capacity of H-δ-MnO2 - Dang Thi To Nu, Nguyen Thi My Duyen, Cao Van Hoang, Nguyen Thi Lieu, Nguyen Phi Hu	ng
Study on catalyst based on CuO modified with Boron applied for selective oxidation of propylene to acrole - Pham Thi Mai Phuong, Vu Quoc Quan, Le Minh Tha	in ng
Immobilization of glucose oxidase onto core-shell structure materials Fe3O4NP@SiO2 and testing it's catalyt activity	ic
- Hoang Ngoc Anh Nhan, Nguyen Ba Tru	ng
Preparation of bio-char from Acacia Sawdust and Sugarcane bagasse for Solid acid Catalyst Fabricatic - Le Quang Dien, Nguyen Trung Thanh, Nguyen Thanh Long, Nguyen Thi Nhi, Nguyen Minh Chau, Nguyen Hoang Chu	>n ng
Synthesis of alkanolamide nonionic surfactant using used cooking oil - Tran Thi Thanh Ngoc, Nguyen Thanh Nhat, Bui Tan Ngh	ia
Mathematical model and simulation of a heterogeneous catalytic reactor for reforming process of hear gasoline	vy
- Nguyen Huu Duong, Vu Hong Tl	<i>паі</i>
Synthesis of adsorbed materials from Bentonite Co Dinh – Thanh Hoa, Application for removal of ammonium water treatment	in hu
- Study on preparation of nano-7IE-67 in ethanol	
- Le Van Duong, Dinh Quang Toan, Pham Thu Huong, Le Ngoc Duong, Nguyen Thi Xuan, Ninh Thi Phuong, Ta Ngoc Du	on

21- Hydropolymerization of ethylene - A future manufacture of fuel production

- Nguyen Quang Minh, Dao Quoc Tuy



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

http://chemeng.hust.edu.vn/jca/

Nghiên cứu khả năng hấp phụ phenol trong môi trường nước của vật liệu Fe-MIL101 Study on phenol adsorption onto Fe-MIL101 in aqueous solution

Trần Ngọc Tuyền^{1,*}, Nguyễn Đức Vũ Quyên¹, Hà Thị Thu Hoài¹, Nguyễn Thanh Tân², Huỳnh Thị Minh Thành³

¹Khoa Hóa, Trường Đại học Khoa học, Đại học Huế
²Trường Trung học phổ thông Nguyễn Trân, Hoài Nhơn, Bình Định
³Khoa Hóa, Trường Đại học Quy Nhơn
*Email: trntuyen@gmail.com

ARTICLE INFO

Received: 08/7/2018 Accepted: 28/7/2018

Keywords: Fe-MIL-101, MIL101, phenol, adsorption

ABSTRACT

In the present work, Fe-MIL101 formed by hydrothermal synthesis with ligand of H₂BDC was characterized by physico-chemical mehods including X-ray diffraction (XRD), energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX), scanning electron microscopy (SEM) and N₂ adsorption-desorption isotherm (BET). The results showed that the obtained material exhibited rather good crystallization, uniform crystals' size and high BET surface area (736 m².g⁻¹). Phenol adsorption ability in aqueous solution onto Fe-MIL101 material was investigated. With adsorbent's dosage of 4 g/L⁻¹ and at suitable pH of 6-8, 55 % of phenol was removed from aqueous solution containing 20 mg phenol.L⁻¹. Adsorption isotherm study confirmed Langmuir model well described the experimental data and maximum adsorption capacity was about 4,6 mg.g⁻¹.

Giới thiệu chung

Ô nhiễm nguồn nước bởi phenol và dẫn xuất của phenol đang là một trong những vấn đề được các nhà khoa học trong nước cũng như trên thế giới đặc biệt quan tâm. Phenol có nhiều trong nước thải của các ngành công nghiệp như dệt, nhuộm, thuốc trừ sâu, sản xuất thuốc nổ... Nguồn nước ô nhiễm bởi phenol và các dẫn xuất của phenol gây ảnh hưởng nghiêm trọng đến sức khỏe con người khi tiếp xúc với da, mắt hay đường tiêu hóa [1]. Do vậy, việc loại bỏ phenol ra khỏi nước sinh hoạt để đảm bảo tổng hàm lượng phenol tiêu chuẩn trong nước uống là 0,5 μ g/L (điều luật 80/778/EC của Châu Âu) là một vấn đề cần thiết.

Có nhiều phương pháp để xử lý nước bị ô nhiễm phenol và các dẫn xuất của phenol như phân hủy nhiệt, oxi hóa, hấp phụ... [12, 13, 15]. Trong đó, phương

pháp hấp phụ được các nhà khoa học quan tâm bởi hiệu quả cao, đơn giản, rẻ tiền và thân thiện với môi trường. Những vật liệu đã được sử dụng trong hấp phụ thường có cấu trúc xốp như than hoạt tính, zeolite, bentonite... [2, 4, 13].

Vật liệu khung hữu cơ - kim loại (Metal Organic Framework MOFs) có khả năng hấp phụ cao nhờ diện tích bề mặt lớn (trên 2000 m²/g) do cấu trúc rỗng, xốp [16, 18]. Trong số các loại vật liệu MOFs, vật liệu MIL101 (Material Institute Lavoisier) hiện nay đang được quan tâm bởi khả năng hấp phụ tốt các hợp chất hữu cơ và có hoạt tính xúc tác cao [3, 9, 14]. Khi được biến tính bởi các kim loại chuyển tiếp [5] hoặc các nhóm chức amin [10], khả năng và phạm vi ứng dụng của vật liệu MIL101 đã được tăng lên nhiều.

Nhằm đánh giá khả năng sử dụng trong các lĩnh vực xúc tác, hấp phụ của vật liệu MIL101 biến tính, vật liệu

biến tính Fe-MIL101 đã được tổng hợp và xác định đặc trưng. Trong bài báo này, khả năng hấp phụ phenol trong môi trường nước đã được nghiên cứu. Dung lượng hấp phụ cực đại đối với phenol của vật liệu và ảnh hưởng của pH và khối lượng vật liệu đến quá trình hấp phụ phenol trong môi trường nước đã được khảo sát.

Thực nghiệm

2.1. Tổng hợp vật liệu

Vật liệu MIL101 được tổng hợp từ $Cr(NO_3)_3.9H_2O$, axit terephtalic (H₂BDC) (hãng Merck). Hỗn hợp gồm H₂BDC, $Cr(NO_3)_3$ và nước cất với tỷ lệ mol thích hợp được khuấy đều trong 30 phút ở 70-80°C trước khi nhỏ từ từ dung dịch axit HF vào và tiếp tục khuấy đều trong 15 phút. Hỗn hợp được thủy nhiệt ở 200°C trong 8 giờ, thu được vật liệu MIL101. Để tinh chế sản phẩm, vật liệu sau khi tách ly tâm được rửa bằng dung môi dimethylformamide (3 lần) bằng cách cho vật liệu vào dung môi dimethylformamide, khuấy đều hỗn hợp ở 70-80°C trong 1 giờ nhằm loại bỏ axit H₂BDC dư. Tiếp tục rửa sản phẩm sau khi lọc bằng dung môi C_2H_5OH , NH₄F và nước cất. Sản phẩm được sấy khô ở 100°C trong 12 giờ để thu được sản phẩm MIL101 [17].

Vật liệu Fe-MIL101 được tổng hợp theo quy trình hoàn toàn giống với MIL101, chỉ thay một phần $Cr(NO_3)_3.9H_2O$ bằng Fe(NO_3)_3.9H_2O với tỷ lệ mol Cr(III)/Fe(III) trong hỗn hợp phối liệu bằng 9/1.

2.2. Đặc trưng vật liệu

Thành phần pha và thành phần nguyên tố trên bề mặt của vật liệu Fe-MIL101 được xác định bằng các phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD) trên thiết bị Bruker D8 Advance (Đức) và tán xạ năng lượng tia X (EDX) trên thiết bị Hitachi S4800 (Nhật Bản). Hình thái và kích thước hạt vật liệu được quan sát thông qua ảnh hiển vi điện tử quét (SEM) trên thiết bị Hitachi S4800 (Nhật Bản). Diện tích bề mặt riêng của vật liệu được xác định bằng phương pháp đẳng nhiệt hấp phụ - giải hấp N₂ ở 77 K trên trên thiết bị BELSORP-mini II (Japan). Điểm đẳng điện của vật liệu Fe-MIL101 được xác định bằng cách chuẩn bị 07 mẫu khảo sát, mỗi mẫu chứa 25 mL dung dịch KCl 0,1M. pH của các mẫu được điều chỉnh từ 3 đến 9 (pH_i) bằng các dụng dịch HCl 0,01M và NaOH 0,01M. Thêm vào mỗi mẫu 0,1g vật liệu, lắc liên tục trong 48 giờ. Lọc thu lấy phần dung dịch, xác định pH của dịch lọc (pH_f).

2.3. Ảnh hưởng của liều lượng vật liệu hấp phụ và pH dung dịch đến khả năng hấp phụ phenol

Các dung dịch phenol dùng trong quá trình khảo sát hấp phụ được chuẩn bị từ phenol khan (Hàn Quốc). Nồng độ phenol trong dung dịch được xác định bằng phương pháp quang phổ hấp thụ phân tử trên thiết bị quang phổ V630. Để xác định liều lượng vật liệu hấp phụ thích hợp cho quá trình hấp phụ phenol, dãy mẫu chứa 25 mL dung dịch phenol với nồng độ ban đầu 20 mg/L và vật liệu Fe-MIL101 với liều lượng tăng dần từ 1,0 g/L đến 5,0 g/L được chuẩn bị và khuấy đều trong 2 giờ để quá trình hấp phụ đạt cân bằng. Hiệu suất hấp phụ được xác định theo biểu thức (1):

$$H = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100\%$$
 (1)

Để xác định pH thích hợp cho quá trình hấp phụ phenol trong môi trường nước lên vật liệu Fe-MIL101, 05 mẫu chứa 25 mL dung dịch phenol 20 mg/L được chuẩn bị. pH của các mẫu khảo sát được điều chỉnh thay đổi từ 2 đến 10 bằng các dung dịch HNO₃ 1% và NaOH 1%. Vật liệu Fe-MIL101 được thêm vào với liều lượng thích hợp,

2.4. Đẳng nhiệt hấp phụ phenol

Nghiên cứu đẳng nhiệt được thực hiện nhằm xác định dung lượng hấp phụ cực đại và phương trình mô tả thích hợp cho quá trình hấp phụ. Trong nghiên cứu này, mô hình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir và Freundlich được lựa chọn để đánh giá bản chất của quá trình hấp phụ phenol lên vật liệu Fe-MIL101. Phương trình đẳng nhiệt hấp phụ Freundlich có dạng tuyến tính:

$$lnq_{e} = lnK_{F} + \frac{1}{n}C_{e} (2)$$

Phương trình đẳng nhiệt Langmuir có dạng tuyến tính:

$$\frac{C_{e}}{q_{e}} = \frac{C_{e}}{q_{m}} + \frac{1}{K \times q_{m}} \quad (3)$$

Trong đó: C_e là nồng độ cân bằng trong dung dịch của chất bị hấp phụ (mg/L), q_e là dung lượng hấp phụ của vật liệu (mg/g) và được tính từ công thức: $\mathbf{q}_e = \frac{(\mathbf{C}_o - \mathbf{C}_e)V}{m}$, V là thể tích dung dịch chất bị hấp phụ (L), m là khối lượng chất hấp phụ (g). q_m là dung lượng hấp phụ đơn lớp cực đại (mg/g), K là tham số phương trình Langmuir, K_F và n là tham số của phương trình Freundlich.

Dung lượng hấp phụ cực đại của vật liệu được xác định qua 05 mẫu khảo sát chứa 50 mL dunng dịch phenol với nồng độ ban đầu thay đổi từ 10 đến 50 mg/L, vật liệu Fe-MIL101 được thêm vào với liều lượng thích hợp, hỗn hợp được khuấy đều trong 2,0 giờ để quá trình hấp phụ đạt cân bằng, xác định nồng độ phenol trong dung dịch sau hấp phụ.

Kết quả và thảo luận

3.1. Đặc trưng vật liệu

3.1.1. Thành phần nguyên tố



Hình 1: Phổ EDX của các mẫu MIL101 (A) và Fe-MIL101 (B)

Phổ EDX của vật liệu MIL101 và Fe-MIL101 (hình 1) cho thấy ở hai mẫu vật liệu, đã xuất hiện các pic của các nguyên tố C, O có mặt trong hợp chất hữu cơ đóng vai trò phối tử, pic của nguyên tố Cr có mặt trong vật liệu khung hữu cơ kim loại MIL101. Đối với mẫu Fe-MIL101, ngoài các pic của các nguyên tố C, O, Cr, còn xuất hiện pic của Fe. Hàm lượng Cr, Fe lần lượt là 14,2% và 1,6% về khối lượng, tỷ lệ mol nguyên tử Cr/Fe trên bề mặt vật liệu bằng 9,4, gần tương đương với tỷ lệ mol Cr/Fe trong phối liệu ban đầu. Điều này cho thấy sự thay thế Cr bằng Fe đã xảy ra khá đều trên toàn bộ vật liệu.

3.1.2. Thành phần pha tinh thể

Giản đồ XRD của mẫu vật liệu MIL101 và Fe-MIL101 (hình 2) đều xuất hiện các pic nhiễu xạ đặc trưng ở các góc 9,16°, 12,23° và 17,24°. Hassan [7] và Luan [11] cũng có kết quả tương tự khi tổng hợp vật liệu MIL101. Các pic nhiễu xạ đặc trưng của MIL101 ở các góc nhỏ ở 1,82°, 2,81°, 3,30°, 5,25°, 8,55° xuất hiện với cường độ nhỏ tương tự như nghiên cứu của Ferey [6] và Hwang [8]. Như vậy, bộ khung của vật liệu MIL101 vẫn không thay đổi khi thêm Fe vào mạng lưới.



Hình 2: Giản đồ XRD của mẫu MIL101 và Fe-MIL101

3.1.3. Hình thái và cấp hạt

Ånh SEM của vật liệu MIL101 và Fe-MIL101 (hình 3) cho thấy mẫu MIL101 có cấp hạt đồng đều, kính thước hạt dao động từ 0,5 đến 1,0 μm, hạt có dạng tinh thể bát diện đặc trưng cho vật liệu MIL101 [7, 11]. Đối với mẫu Fe-MIL101, hình dạng bát diện dần bị phá vỡ, kích thước của các tinh thể bắt đầu có xu hướng phát triển chiều dài.



Hình 3: Ảnh SEM của vật liệu MIL101 (A) và Fe-MIL101 (B)

3.1.4. Diện tích bề mặt riêng

Diện tích bề mặt riêng tính theo mô hình của Brunauer - Emmett - Teller (BET) của vật liệu MIL101 là 1.302 m²/g. Trong khi đó, diện tích bề mặt riêng của vật liệu Fe-MIL101 là 736 m²/g. Điều này cho thấy việc biến tính bằng sắt đã sụp đổ một phần cấu trúc của vật liệu, làm giảm diện tích bề mặt riêng. Đường đẳng nhiệt hấp phụ và khử hấp phụ N₂ có dạng H4 theo phân loại của IUPAC, tiêu biểu cho vật liệu MIL101, tương ứng với sự hấp phụ của loại vật liệu vi mao quản [7].



Hình 4: Đẳng nhiệt hấp phụ - khử hấp phụ N₂ ở 77 K của mẫu MIL101 (A) và Fe-MIL101 (B)

3.1.5. Điểm đẳng điện

Giản đồ biểu diễn sự phụ thuộc của $\Delta pH = pH_f - pH_i$ vào pH_i (hình 5) cho thấy tại pH = 7,41, $\Delta pH = 0$, tức là bề mặt vật liệu không tích điện. Trong môi trường có pH < 7,41, bề mặt Fe-MIL101 tích điện dương. Ngược lại, trong môi trường có pH > 7,41, bề mặt vật liệu tích điện âm.



Hình 5: Giản đồ xác định điểm đẳng điện của vật liệu Fe-MIL101 trong dung dịch KCl 0,1M

3.2. Một số yếu tố ảnh hưởng đến quá trình hấp phụ phenol trong môi trường nước lên vật liệu Fe-MIL101

3.2.1. Ảnh hưởng của liều lượng vật liệu

Ảnh hưởng của liều lượng vật liệu Fe-MIL101 đến hiệu suất hấp phụ phenol trình bày ở hình 6 cho thấy khi tăng liều lượng hấp phụ từ 1,0 đến 4,0 g/L, hiệu suất hấp phụ phenol tăng nhanh từ 11,6 đến 43,3 %. Khi tiếp tục tăng liều lượng từ 4,0 lên 5,0 g/L, hiệu suất hấp phụ phenol tăng chậm (từ 43,3 lên 46,1%). Để quá trình hấp phụ đạt hiệu quả kinh tế, liều lượng vật liệu 4,0 g/L đã được chọn cho các nghiên cứu tiếp theo.



Hình 6: Ảnh hưởng của liều lượng vật liệu Fe-MIL101 đến hiệu suất hấp phụ phenol

3.2.2. Ảnh hưởng của pH dung dịch

Hình 7 trình bày ảnh hưởng của pH đến hiệu suất hấp phụ phenol của vật liệu Fe-MIL101. Có thể thấy khi tăng pH từ 2 đến 6, hiệu suất hấp phụ phenol tăng nhanh từ 27,3 đến 50,6 %, sau đó có xu hướng giảm nhẹ khi tiếp tục tăng pH từ 6 đến 10.



Hình 7: Mối quan hệ giữa pH và hiệu suất hấp phụ phenol của vật liệu Fe-MIL101

Dung dịch phenol luôn ồn tại cân bằng (4), khi pH tăng, cân bằng (4) chuyển dịch theo chiều thuận, dạng tồn tại phenolat ($C_6H_5O^-$) tăng, đồng thời, ở pH thấp hơn điểm đẳng điện 7,41 của vật liệu, bề mặt vật liệu tích điện dương, do vậy, lượng phenol được hấp phụ trên vật liệu tăng làm hiệu suất hấp phụ tăng.

$$C_6H_5OH + H_2O \longleftarrow C_6H_5O^- + H_3O^+$$
 (4)

Khi pH cao hơn điểm đẳng điện của vật liệu, bề mặt vật liệu tích điện âm gây ra tương tác đẩy với phenolat $(C_6H_5O^-)$, làm giảm quá trình hấp phụ phenol lên vật liệu Fe-MIL101. Do vậy, pH thích hợp cho quá tình hấp phụ phenol trong môi trường nước lên vật liệu Fe-MIL101 là 6-8.

3.2.2. Đẳng nhiệt hấp phụ phenol của vật liệu Fe-MIL101

Dung lượng hấp phụ cân bằng của vật liệu Fe-MIL101 ở mỗi nồng độ khảo sát được trình bày ở bảng 2.

STT thí nghiệm	1	2	3	4	5
Nồng độ phenol ban đầu, C ₀ (mg/L)	10	20	30	40	50
Nồng độ phenol tại thời điểm cân bằng, C _e (mg/L)	3,35	9,02	17,2	25,14	34,22
Dung lượng hấp phụ tại thời điểm cân bằng, q _e (mg/g)	1,66	2,75	3,20	3,75	4,00

Bảng 2: Đẳng nhiệt hấp phụ của vật liệu Fe-MIL101

Dựa vào số liệu bảng 2, phương trình tuyến tính theo mô hình đẳng nhiệt Freundlich và Langmuir được xây dựng (hình 8). Kết quả cho thấy mô hình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir có hệ số tương quan (r) cao hơn so với mô hình của Freundlich. Do vậy, mô hình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir mô tả tốt quá trình hấp phụ phenol trong môi trường nước lên vật liệu Fe-MIL101. Kết quả này khá phù hợp với nghiên cứu của Xie [16] với vật liệu MOF-5. Dung lượng hấp phụ cực đại của vật liệu Fe-MIL101 đối với phenol tính được từ mô hình Langmuir là 4,6 mg/g, cao hơn so với vật liệu

bentonite [2] và zeolite Y biến tính bởi trimethylchlorosilane [4].



Hình 8: Phương trình tuyến tính theo mô hình đẳng nhiệt Freundlich (A) và Langmuir (B) mô tả quá trình hấp phụ phenol trong môi trường nước lên vật liệu Fe-MIL101

Kết luận

Vật liệu Fe-MIL101 tổng hợp thành công bằng phương pháp thủy nhiệt với phối tử tạo phức là H₂BDC, sản phẩm có mức độ tinh thể hóa khá tốt với các pic nhiễu xạ đặc trưng cường độ cao, kích thước hạt khá đồng đều, diện tích bề mặt của vật liệu khoảng 736 m²/g. Vật liệu được ứng dụng hấp phụ phenol trong môi trường nước với liều lượng 4 g/L ở pH thích hợp là 6-8. Khảo sát đẳng nhiệt hấp phụ cho thấy mô hình Langmuir mô tả phù hợp quá trình hấp phụ và dung lượng hấp phụ cực đại xác định được khoảng 4,6 mg/g.

Tài liệu tham khảo

- Babich H., Davist D.L. (1981), Phenol: A review of Environmental and Helath Risks, Regulatory Toxicology and Pharmacology 1, pp. 90-109.
- Banat F.A., Al-Bashir B., Al-Asheh S., Hayajneh O. (2000), Adsorption of phenol by bentonite, Environmental Pollution 107, pp. 391-398.

- Bhattacharjee S., Chen C., Ahn W. (2014), Chromium terephthalate metal–organic framework MIL-101: synthesis, functionalization, and applications for adsorption and catalysis, RSC Advances 4, pp. 52500– 52525.
- Chaouati N., Soualah A., Chater M. (2013), Adsorption of phenol from aqueous solution onto zeolites Y modified by silylation, Comptes Rendus Chimie 16, pp. 222-228.
- Duan M.J., Guan Z., Ma Y.W., Wan J.Q., Wang Y., Qu Y.F. (2017), A novel catalyst of MIL-101(Fe) doped with Co and Cu as persulfate activator: synthesis, characterization, and catalytic performance, Chemical Papers 72(1), pp. 235-250.
- Frey G., Serre C., Draznieks C.M., Millange F., Surble S., Dutour J., Margiolaki I. (2004), A hybrid solid with giant pores prepared by a combination of targeted chemistry, simulation, and powder diffraction, Angewandte Chemie International Edition, 43 (46), pp. 6296–6301.
- Hassan H.M.A., Betiha M.A., Mohamed S.K., El-Sharkawy E.A., Ahmed E.A (2017), Stable and recyclable MIL-101(Cr) – Ionic liquid based hybrid nanomaterials as heterogeneous catalyst, Journal of Molecular Liquids, 236, pp. 385–3943
- Hwang Y.K., Hong D.Y., Chang J.S., Seo H., Yoon M., Kim J., Jhung S.H., Serre C., Ferey G. (2009), Selective sulfoxidation of aryl sulfides by coordinatively unsaturated metal centers in chromium carboxylate MIL-101, Applied Catalysis A: General, 358, pp. 249-253.

- Leng K., Sun Y., Li X., Sun S., Xu W. (2016), Rapid Synthesis of Metal–Organic Frameworks MIL-101(Cr) Without the Addition of Solvent and Hydrofluoric Acid, Crystal Growth and Design 16, pp. 1168-1171.
- Li Y., Xie Q., Hu Q., Li C., Huang Z., Yang X., Guo H. (2016), Surface modification of hollow magnetic Fe₃O₄@NH₂-MIL-101(Fe) derived from metal-organic frameworks for enhanced selective removal of phosphates from aqueous solution, Scientific Reports 6, pp. 30651-30661.
- Luan Y., Qi Y., Gao H., Andriamitantsoa R.S., Zheng N., Wang G. (2015), A general post-synthetic modification approach of amino-tagged metal-organic frameworks to access efficient catalysts for the Knoevenagel condensation reaction, Journal of Materials Chemistry A, 33, pp. 1-13.
- 12. Martino C.J., Savage P.E. (1997), Thermal decomposition of substituted phenols in supercritical water, Industrial & Engineering Chemistry Research 36(5), pp. 1385-1390.
- 13. Polaert I., Wilhelm A.M., Delmas H. (2002), Phenol wastewater treatment by a two-step adsorption-

oxidation process on activated carbon, Chemical Engineering Science 57, pp. 1585-1590.

- Santiago-Portillo A., Navalon S., Cirujano F.G., Xamena F.L., Alvaro M., Garcia H. (2015), MIL-101 as reusable solid catalyst for autooxidation of benzylic hydrocarbons in the absence of additional oxidizing reagent, ACS Catalysis 5 (6), pp. 3216–3224.
- 15. Tezcan Un U., Gul A. (2017), Removal of phenol by adsorption, International Journal of Advances in Science Engineering and Technology 5(2), pp. 38-40.
- Xie K., Shan C., Qi J., Qiao S., Zeng Q., Zhang L. (2014), Study of adsorptive removal of phenol by MOF-5, Desalination and Water Treatment, pp. 1-6.
- 17. Zalomaeva O.V., Kovalenko K.A., Chesalov Y.A., Mel'Gunov M.S. (2011), Iron tetrasulfophthalocyanine immobilized on metal organic framework MIL-101: synthesis, characterization and catalytic properties, The Royal Society of Chemistry 40, pp.1441-1444.
- Zhoua H., Kitagawa S. (2014), Metal–Organic Frameworks (MOFs), Chemical Society Reviews 43, pp. 5415-5418.