

Bài báo nghiên cứu TỔNG HỢP VẬT LIỆU MOF-801 VÀ ĐÁNH GIÁ KHẢ NĂNG HẤP PHỤ ION CHROMIUM (VI) ĐỘC HẠI TRONG MÔI TRƯỜNG NƯỚC

Nguyễn Văn Mỹ*, Đặng Hoàng Dương, Nguyễn Hồng Phương Vi,

Nguyễn Hoàng Quốc Huy, Nguyễn Thanh Phước Anh

Trường Đại học Sư phạm Thành phố Hồ Chí Minh, Việt Nam

*Tác giả liên hệ: Nguyễn Văn Mỹ – Email: mynv@hcmue.edu.vn

Ngày nhận bài: 01-4-2025; Ngày nhận bài sửa: 25-5-2025; Ngày duyệt đăng: 29-6-2025

TÓM TẮT

Trong nghiên cứu này, vật liệu MOF-801 chứa tâm kim loại zirconium được tổng hợp thành công bằng phương pháp nhiệt dung môi sử dụng muối Zr^{4+} và fumaric acid. Các đặc điểm về cấu trúc của vật liệu được phân tích bằng các phương pháp phân tích hoá lý hiện đại như nhiễu xạ tia X, phổ hồng ngoại biến đổi Fourier, phân tích nhiệt trọng lượng, kính hiển vi điện tử quét và truyền qua. Kết quả khảo sát cho thấy dung lượng hấp phụ cực đại đối với ion $Cr(VI)$ của vật liệu MOF-801 đạt $103,9 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ tại $pH=2$. Đồng thời, quá trình hấp phụ được diễn ra theo cơ chế hoá học, được mô tả bởi mô hình Langmuir và động học biểu kiến bậc 2 với giá trị hệ số tương quan cao. Ngoài ra, vật liệu vẫn duy trì hiệu suất hấp phụ sau bảy chu kỳ tái sử dụng liên tiếp, đồng thời cấu trúc không bị phá vỡ sau nhiều chu kỳ hấp phụ - giải hấp. Những kết quả này chứng minh rằng MOF-801 là một vật liệu hấp phụ tiềm năng, có khả năng xử lý ion $Cr(VI)$ thông qua phương pháp hấp phụ trong điều kiện thực tế.

Từ khoá: hấp phụ; $Cr(VI)$; Ion kim loại nặng; xử lý nước thải; Zr-MOFs

1. Giới thiệu

Sự phát triển mạnh của các ngành công nghiệp trên thế giới dẫn đến nhiều ảnh hưởng nghiêm trọng đến môi trường, trong đó ô nhiễm nước là một vấn đề đáng lo ngại. Trong nghiên cứu xử lý nước thải, nhiều tác nhân gây ô nhiễm đã được xác định, đặc biệt nhóm kim loại nặng luôn được xem là nguồn phát thải nguy hiểm và khó kiểm soát. Chúng thường xuất hiện trong nước thải chưa được xử lý từ các hoạt động sản xuất công nghiệp, khai khoáng, canh tác nông nghiệp cũng như những hoạt động sinh hoạt. Các kim loại như Pb, Cd, Hg, Cr, As hay Ni được biết đến với độc tính cao, khả năng hoà tan và tích lũy lâu dài trong môi trường nước, từ đó gây ảnh hưởng trực tiếp đến sức khỏe con người và các loài sinh vật thủy sinh (Qasem et al., 2021). Khi tích tụ với nồng độ cao, chúng gây ra các ảnh hưởng nghiêm

Cite this article as: Nguyen, V. M., Dang, H. D., Nguyen, H. P. V., Nguyen, H. Q. H., & Nguyen, T. P. A. (2025). Synthesis of Mof-801 and adsorption of toxic chromium(VI) in aqueous medium. *Ho Chi Minh City University of Education Journal of Science*, 22(11), 1938-1950. [https://doi.org/10.54607/hcmue.js.22.11.4855\(2025\)](https://doi.org/10.54607/hcmue.js.22.11.4855(2025))

trọng đến hệ sinh thái như hiện tượng cá chết hàng loạt và suy giảm hệ sinh thái tự nhiên. Đặc biệt, Cr(VI) là nguồn phát thải chủ yếu từ các ngành công nghiệp như mạ điện, luyện kim, sản xuất pin và hoá chất... (Bao et al., 2020). Chromium có các dạng tồn tại chính là ion Cr(III) và Cr(VI). Trong đó, ion Cr(VI) độc hại hơn Cr(III) do khả năng chuyển động dễ dàng và khó phân hủy sinh học (Barrera-Díaz et al., 2012; Bai et al., 2021). Hơn nữa, trong dung dịch nước, các ion Cr(VI) có thể tồn tại ở dạng HCrO_4^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ hoặc CrO_4^{2-} . Những anion này rất độc hại và được cơ thể người hấp thụ nhanh chóng, gây ra hậu quả như khuyết tật di truyền và lâu dài sẽ gây nên ung thư. Vì vậy, việc loại bỏ ion Cr(VI) khỏi nước thải là vấn đề hết sức cấp thiết. Trong nhiều năm qua, đã có nhiều hướng xử lý nước chứa ion Cr(VI) đang được áp dụng như phương pháp trao đổi ion (Rozendal et al., 2008), điện hoá (Zhou et al., 2013), kết tủa hoá học (Matlock et al., 2002) và hấp phụ (Khan et al., 2016). Trong đó, hấp phụ là một hướng xử lý đang được quan tâm do hiệu quả tốt, tiết kiệm chi phí và không tạo các chất chuyển hoá độc hại trong quá trình xử lý.

Gần đây, đã có nhiều nghiên cứu tập trung phát triển các hệ vật liệu nano với kích thước lỗ xốp phù hợp. Trong đó, vật liệu MOFs (Metal-Organic Frameworks) đã cho thấy hiệu quả hấp phụ tốt các ion kim loại nặng độc hại trong môi trường nước. MOFs sở hữu nhiều đặc tính ưu việt như thể tích lỗ xốp lớn, diện tích bề mặt riêng lớn, độ bền cao trong môi trường nước, cùng với cấu trúc khung có thể thay đổi linh hoạt thông qua biến tính linker hay thay thế tâm kim loại hoạt động. Vật liệu MOFs đã được ứng dụng trong nhiều lĩnh vực như hấp phụ, lưu trữ khí, xúc tác, vận chuyển thuốc, chuyển hoá năng lượng bền vững và xử lý ô nhiễm môi trường (Li et al., 2024). MOF-801 là một vật liệu MOF mang tâm kim loại zirconium, thu hút nhiều sự quan tâm trong nghiên cứu nhờ có độ bền nhiệt, độ bền nước cao và chi phí tổng hợp thấp. Đặc biệt, cấu trúc của MOF-801 giúp lưu trữ và ngưng tụ hiệu quả các phân tử nước bên trong lỗ xốp thông qua sự tạo thành liên kết hydrogen giữa những nhóm hydroxyl bên trong cluster kim loại với các phân tử nước (Furukawa et al., 2014). Từ tính chất đặc biệt này, chúng tôi mong đợi rằng việc sử dụng vật liệu MOF-801 có độ bền cao và cấu trúc sở hữu dày đặc những nhóm hydroxyl trong cluster, sẽ tương tác tĩnh điện hiệu quả với hợp phần ion âm Cr(VI) trong nước, dẫn đến dung lượng hấp phụ ion Cr(VI) của MOF-801 sẽ đáp ứng được yêu cầu xử lý nước thải trong các điều kiện thực tế.

Với các lý do nêu trên, chúng tôi đề ra một định hướng nghiên cứu nhằm giảm thiểu hàm lượng ion Cr(VI) độc hại trong môi trường nước với sự kết hợp của các yếu tố: (1) Tổng hợp vật liệu MOF mang tên MOF-801; (2) Khảo sát khả năng xử lý ion Cr(VI) trong nước thông qua cơ chế hấp phụ; (3) Đánh giá độ bền cấu trúc và khả năng tái sinh của MOF-801 sau quá trình hấp phụ Cr(VI).

2. Thực nghiệm

2.1. Tổng hợp vật liệu MOF-801

MOF-801 được tổng hợp theo quy trình đã công bố trước đó (Fathieh et al., 2018): Cho 362,5 mg (3,125 mmol) fumaric acid và 100 mg (0,311 mmol) zirconyl chloride octahydrate ($\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) vào vial 20 mL chứa hỗn hợp gồm 12,5 mL $\text{N,N}'$ -

dimethylformamide (DMF) và 4,4 mL formic acid (HCOOH). Hỗn hợp sau đó được đặt vào tủ sấy và gia nhiệt tại 130 °C trong 24 giờ. Hỗn hợp sau thời gian phản ứng được lấy ra và làm nguội. Sản phẩm li tâm và rửa với dung môi DMF (60 mL trong 48 giờ). Tiếp theo, chất rắn được ngâm trong dung môi methanol (50 mL trong 48 giờ), sau đó li tâm, làm khô và hoạt hoá với điều kiện chân không tại 120 °C trong 24 giờ. Cuối cùng, vật liệu MOF-801 thu được là chất rắn màu trắng, với hiệu suất tổng hợp khoảng 85%.

2.2. Các phương pháp phân tích hoá lý hiện đại

Thành phần pha của MOF-801 được nghiên cứu trên máy nhiễu xạ tia X bột (PXRD, D8-ADVANCE, Bruker, Germany). Đặc trưng dao động của các nhóm chức trong MOF-801 được nghiên cứu bằng phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FT-IR, Jasco V6000, Japan). Độ bền nhiệt của MOF-801 được phân tích trên máy phân tích nhiệt trọng lượng (TGA, Labsys Evo, TG-DSC 1600 °C, SETARAM). Đặc điểm hình thái và cấu trúc vi mô của vật liệu được quan sát bằng kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM, Joel JEM-1400, Joel Ltd., Japan) kết hợp với kính hiển vi điện tử quét (FESEM, S-4800, Hitachi, Japan). Thành phần các nguyên tố và sự phân bố của chúng trên bề mặt được xác định bằng phổ tán sắc năng lượng tia X (EDX, Horiba H-7593, Horiba, UK). Phổ hấp thụ electron tử ngoại khả kiến sử dụng để xác định hàm lượng ion Cr(VI) được đo trên máy quang phổ UV-Vis (UV-Vis, JASCO V-550, Japan).

2.3. Khảo sát khả năng hấp phụ ion Cr(VI) của MOF-801

- **Ảnh hưởng của pH:** 15 mg MOF-801 được thêm vào 40 mL dung dịch Cr(VI) với nồng độ 10 mg·L⁻¹. Ở đây, pH của dung dịch được điều chỉnh từ 1,0 đến 5,0 bằng dung dịch NaOH 1M và HCl 1M. Các hỗn hợp được khuấy với tốc độ 400 vòng/phút trong 24 giờ tại điều kiện nhiệt độ phòng nhằm đảm bảo quá trình hấp phụ đạt trạng thái cân bằng. Sau thời gian trên, dung dịch được li tâm để thu dịch Cr(VI) sau hấp phụ. Để xác định nồng độ Cr(VI) còn lại dùng phương pháp đo phổ hấp thụ UV-Vis với bước sóng đặc trưng 543 nm bằng phương pháp DPC. Dựa trên đường chuẩn đã được xây dựng, nồng độ Cr(VI) còn lại được tính toán, từ đó xác định dung lượng hấp phụ tại trạng thái cân bằng (q_e , mg·g⁻¹) và hiệu suất loại bỏ Cr(VI) (H%) theo các công thức sau:

$$q_e = \frac{(C_o - C_e) \times V}{m} \quad (1)$$

$$H\% = \frac{(C_o - C_e) \times 100\%}{C_e} \quad (2)$$

trong đó C_o và C_e (mg·L⁻¹) lần lượt là nồng độ của dung dịch Cr(VI) tại thời điểm ban đầu và cân bằng.

- **Ảnh hưởng của lượng chất hấp phụ:** khối lượng vật liệu thay đổi từ 5 mg đến 30 mg, được cho vào các dung dịch Cr(VI) với nồng độ 5 mg·L⁻¹ tại pH = 2,0. Các hệ phản ứng được xây dựng với điều kiện tương tự như khảo sát ảnh hưởng pH. Dung dịch sau hấp phụ được xử lý và đo phổ hấp thụ UV-Vis như trên.

- **Động học hấp phụ:** thêm 15 mg vật liệu MOF-801 vào 40 mL dung dịch Cr(VI) với nồng độ $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ tại pH = 2,0 và được khuấy với điều kiện tương tự. Khảo sát được tiến hành ở các khoảng thời gian là 5, 15, 30, 45 và 60 phút. Sau đó, dung dịch được xử lý và xác định nồng độ Cr(VI) sau hấp phụ như các thực nghiệm trên. Dữ liệu được xử lý theo mô hình động học biểu kiến bậc 1 và bậc 2.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_f t \quad (3)$$

$$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{K_s q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (4)$$

Với q_e và q_t ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) lần lượt là dung lượng hấp phụ Cr(VI) ở vị trí các mốc thời gian t và cân bằng. K_f (min^{-1}) và K_s ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$) lần lượt là hằng số tốc độ phản ứng biểu kiến bậc 1 và bậc 2.

- **Mô hình đẳng nhiệt hấp phụ:** thêm 15 mg MOF-801 vào các dung dịch Cr(VI) với nồng độ thay đổi từ 50 đến 900 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ tại pH = 2,0. Các mô hình Langmuir (5), Freundlich (6) và Temkin (7) được sử dụng để nghiên cứu đẳng nhiệt hấp phụ Cr(VI) của MOF-801.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{C_e}{q_m} \quad (5)$$

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad (6)$$

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln(C_e K_T) \quad (7)$$

trong đó, C_e ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) là nồng độ Cr(VI) tại thời điểm cân bằng. q_e và q_t ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) lần lượt là dung lượng hấp phụ Cr(VI) tại các khoảng thời gian t và cân bằng. K_L ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$), K_F ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot (\text{L} \cdot \text{g}^{-1})^{1/n}$) và K_T ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$) lần lượt là những hằng số ứng với các mô hình hấp phụ Langmuir, Freundlich và Temkin.

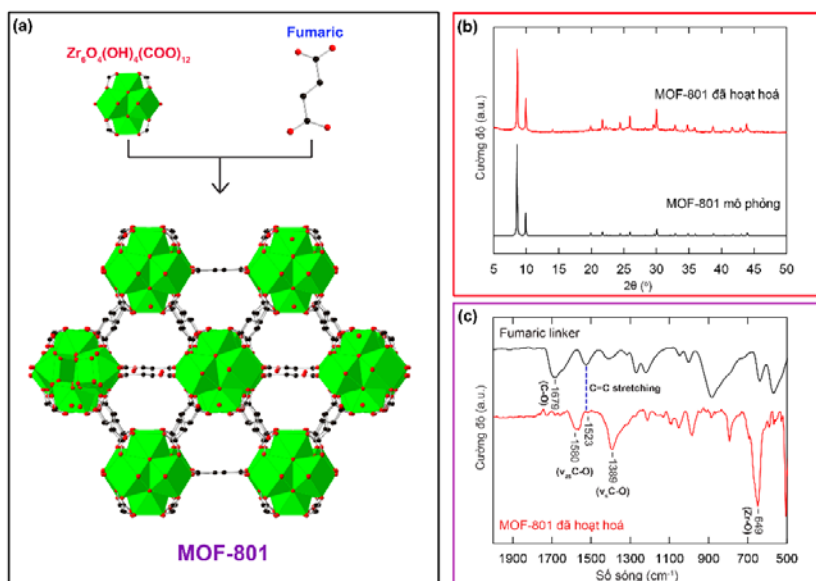
- **Quá trình tái sử dụng vật liệu:** MOF-801 sau hấp phụ Cr(VI) được ngâm và khuấy trong nước cất nhiều lần để đảm bảo loại bỏ hoàn toàn ion Cr(VI) ra khỏi cấu trúc. Sau đó, vật liệu được li tâm, trao đổi với dung môi methanol, rồi làm khô và hoạt hoá dưới điều kiện chân không ở nhiệt độ 120 °C và sử dụng cho các lần tái sử dụng tiếp theo.

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Đặc trưng cấu trúc vật liệu MOF-801

Vật liệu MOF-801 đã được tổng hợp thành công thông qua sự phối trộn giữa muối $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ và fumaric acid, trong hỗn hợp dung môi DMF và formic acid được gia nhiệt ở 130 °C trong 24 giờ. Theo đó, cấu trúc của vật liệu MOF-801 bao gồm các cụm cluster $\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{COO})_{12}$ kết hợp với linker tạo nên cấu trúc khung ba chiều (Hình 1a). Đặc biệt, MOF-801 chứa các nhóm hydroxyl bên trong cluster kim loại và có kích thước lỗ xốp phù hợp, giúp hình thành tương tác tĩnh điện hiệu quả giữa hợp phần mang điện âm của Cr(VI) với các nhóm mang điện dương OH_2^+ tại điều kiện pH thấp. Bên cạnh đó, việc tổng hợp vật liệu MOF-801 với lượng lớn trong công trình này được thực hiện dễ dàng. Kết quả này cho

thấy việc ứng dụng MOF-801 trong xử lý Cr(VI) ở điều kiện thực tế có tiềm năng mang lại hiệu quả kinh tế cao.

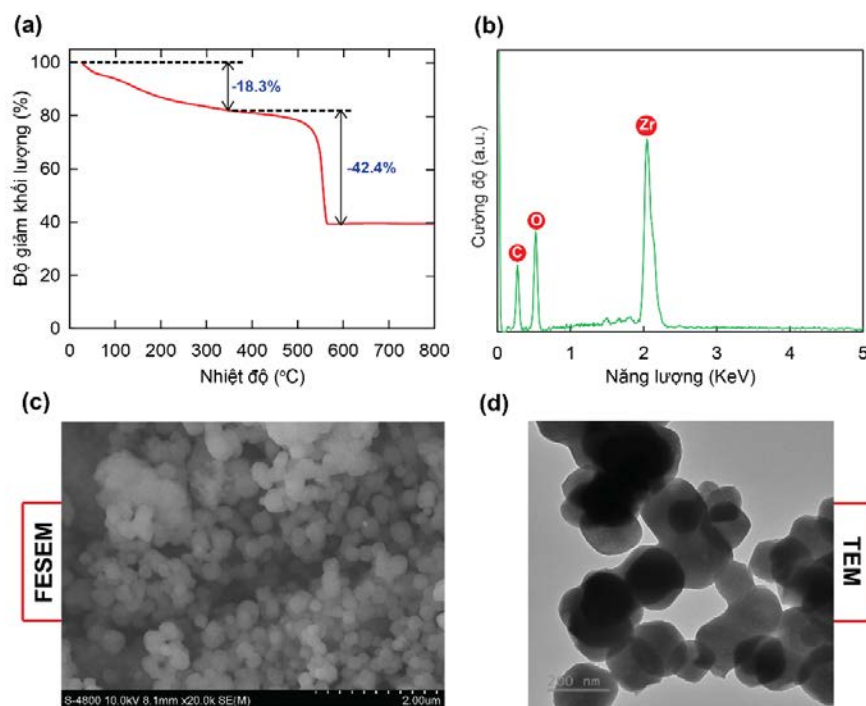


Hình 1. Cấu trúc của MOF-801 (a); Giảm đồ PXRD của MOF-801 hoạt hoá (màu đỏ) được so với cấu trúc mô phỏng (màu đen) (b); Phổ FT-IR của linker fumaric (màu đen) và vật liệu MOF-801 (màu đỏ) (c)

Thành phần pha của vật liệu MOF-801 được xác định bằng phương pháp PXRD (Hình 1b). Các tín hiệu nhiễu xạ từ giảm đồ PXRD của MOF-801 có độ tương thích cao với dữ liệu của giảm đồ mô phỏng. Cùng với đó, có thể thấy độ nhiễu nền là không đáng kể, chứng tỏ MOF-801 đã được tổng hợp thành công với độ trật tự cao.

Phổ FT-IR của MOF-801 cung cấp thông tin về dao động của các nhóm chức hữu cơ trong vật liệu (Hình 1c). Các dao động đặc trưng của nhóm carboxyl ($-COO$) được quan sát tại 1389 cm^{-1} và 1580 cm^{-1} . Sự dịch chuyển của các dải này so với phổ của linker cho thấy các nhóm carboxyl đã hình thành liên kết với các cụm cluster $Zr_6O_4(OH)_4$ trong MOF-801. Dao động hoá trị của liên kết C=C trong linker fumaric tại số sóng 1523 cm^{-1} được ghi nhận, xác nhận cấu trúc không gian của linker vẫn được duy trì trong vật liệu đã tổng hợp. Một tín hiệu đặc biệt tại 649 cm^{-1} chỉ xuất hiện trong phổ của MOF-801 được quy kết cho dao động đặc trưng của liên kết Zr-O.

Phân tích đường cong TGA (Hình 2a) cung cấp thông tin về độ bền nhiệt của MOF-801. Kết quả cho thấy vật liệu mất khoảng 18,3% khối lượng từ nhiệt độ phòng đến dưới $350\text{ }^{\circ}C$. Quá trình giảm khối lượng này được giải thích chủ yếu là do sự loại bỏ nước hấp phụ bề mặt và nước bên trong lỗ xốp của vật liệu. Khi nhiệt độ tăng từ $350-550\text{ }^{\circ}C$, MOF tiếp tục giảm khối lượng đáng kể (khoảng 42,4%) thể hiện sự phân hủy khung hữu cơ trong cấu trúc vật liệu. Dữ liệu TGA cho biết MOF-801 có độ bền nhiệt khoảng $350\text{ }^{\circ}C$, vật liệu có khả năng duy trì cấu trúc và hiệu suất hấp phụ trong điều kiện nhiệt độ thực tế, mở ra tiềm năng ứng dụng cho các quá trình xử lý Cr(VI) trong nước thải.

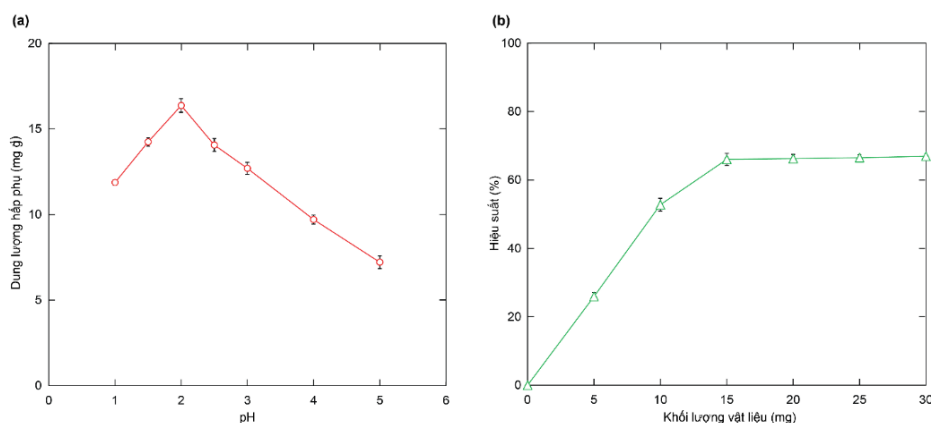


Hình 2. Đường cong TGA của vật liệu MOF-801 (a); Phổ EDX của vật liệu MOF-801 (b); Ảnh FESEM của vật liệu MOF-801 với thang đo tỉ lệ 2,00 μm (c); Ảnh TEM của vật liệu MOF-801 với thang đo tỉ lệ 200 nm

Song song đó, kết quả phân tích phổ EDX của vật liệu MOF-801 xác nhận sự hiện diện đầy đủ của các nguyên tố C, O và Zr trên bề mặt vật liệu, qua đó khẳng định MOF-801 được tổng hợp thành công với độ đơn pha cao (Hình 2b). Hình thái học bề mặt của vật liệu cũng được đánh giá thông qua ảnh chụp FESEM và TEM. Hình ảnh FESEM và TEM (Hình 2c và 2d) cho thấy MOF-801 là các hạt có dạng khối lăng trụ và phân bố đều, đường kính trung bình khoảng 200 nm.

3.2. Ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ Cr(VI)

Sự thay đổi dung lượng hấp phụ Cr(VI) theo pH của dung dịch được thể hiện rõ ở Hình 3a. Dung lượng hấp phụ Cr(VI) tăng dần theo pH, được giải thích là do tương tác tĩnh điện của các nhóm hydroxyl bên trong cluster kim loại với ion $\text{Cr}_2\text{O}_4^{2-}$ trên cơ sở điện tích của bề mặt, các kênh lỗ xốp của vật liệu và dạng tồn tại của Cr(VI) trong các điều kiện pH khác nhau. Theo nghiên cứu đã công bố (Balan et al., 2012), HCrO_4^- và $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ là các dạng tồn tại chính của Cr(VI) trong môi trường pH từ 1 đến 6, còn ở $\text{pH} < 1$ tồn tại ở dạng phân tử trung hoà. Tỉ lệ dạng anion của Cr(VI) càng cao thì sự tương tác tĩnh điện giữa Cr(VI) và nhóm hydroxyl càng nhiều, hỗ trợ hiệu quả cho quá trình hấp phụ Cr(VI). Tuy nhiên, ở pH cao ($\text{pH} > 6$), nồng độ các ion Na^+ và OH^- chiếm ưu thế và tham gia vào sự cạnh tranh tương tác với ion Cr(VI) làm dung lượng hấp phụ giảm. Vì vậy, môi trường pH phù hợp cho Cr(VI) là $\text{pH} = 2,0$ và được chọn cho các khảo sát tiếp theo trong nghiên cứu này.

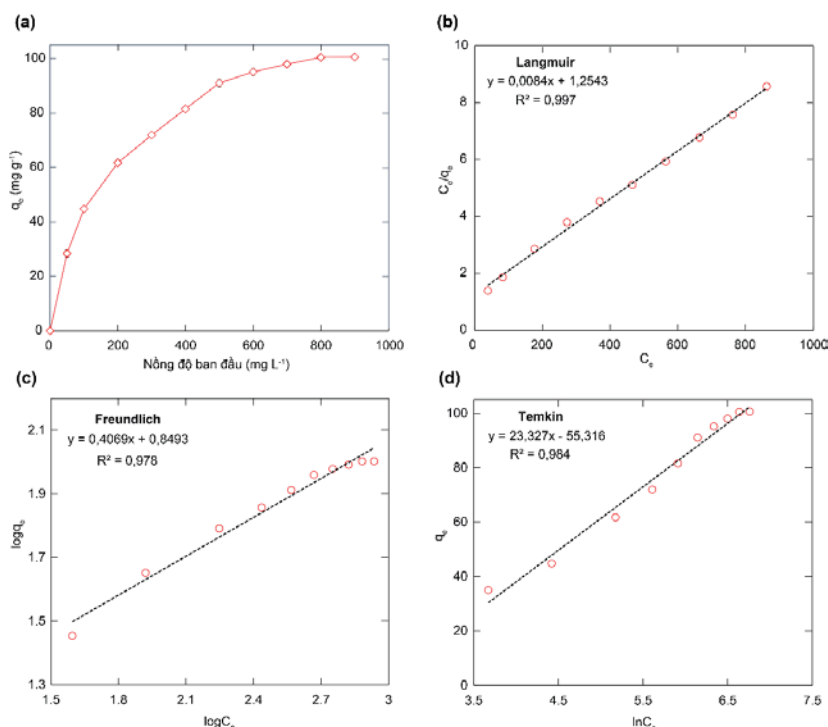


Hình 3. (a) Ảnh hưởng của pH đến dung lượng hấp phụ Cr(VI) [$m_{\text{MOF}} = 15 \text{ mg}$, $V = 40 \text{ mL}$, $C_o = 10 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, $\text{pH} = 1-5$, $t = 24 \text{ giờ}$]; (b) Ảnh hưởng của khối lượng vật liệu đến dung lượng hấp phụ Cr(VI) [$m_{\text{MOF}} = 5-30 \text{ mg}$, $V = 40 \text{ mL}$, $C_o = 10 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, $\text{pH} = 2$, $t = 24 \text{ giờ}$]

3.3. Ảnh hưởng của lượng vật liệu đến khả năng hấp phụ Cr(VI)

Dữ liệu thí nghiệm (Hình 3b) cho thấy hiệu suất hấp phụ Cr(VI) phụ thuộc rõ rệt vào khối lượng vật liệu. Khi sử dụng 15 mg vật liệu, hiệu suất hấp phụ đạt khoảng 67,4% và bão hoà ở điểm này. Vì thế, việc tăng khối lượng vật liệu không đem lại cải thiện đáng kể, cho thấy 15 mg là lượng vật liệu tối ưu để hấp phụ hiệu quả Cr(VI).

3.4. Mô hình hấp phụ đẳng nhiệt



Hình 4. (a) Đường đẳng nhiệt hấp phụ Cr(VI) của MOF-801 [$m_{\text{MOF}} = 15 \text{ mg}$, $V = 40 \text{ mL}$, $C_o = 50-900 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, $\text{pH} = 2$, $t = 24 \text{ giờ}$]; Dữ liệu hấp phụ theo mô hình hấp phụ đẳng nhiệt: Langmuir (b); Freundlich (c) và Temkin (d)

Khảo sát sự thay đổi nồng độ Cr(VI) từ 50 đến 900 mg·L⁻¹ cho thấy dung lượng hấp phụ Cr(VI) được cải thiện đáng kể khi nồng độ Cr(VI) càng cao (Hình 4a). Từ kết quả thực nghiệm, dung lượng hấp phụ Cr(VI) của MOF-801 đạt giá trị cực đại là 103,9 mg·g⁻¹ (q_{max}). Sự tăng dung lượng hấp phụ Cr(VI) ở nồng độ cao được lí giải bởi sự tăng cường tương tác của các tâm hấp phụ từ vật liệu và ion kim loại. Bên cạnh đó, các vùng hoạt động trên bề mặt MOF-801 cũng ảnh hưởng đến dung lượng hấp phụ cực đại. Vì vậy, sự phân bố, tính chất tâm hấp phụ và vùng hoạt động bề mặt đều ảnh hưởng đến quá trình hấp phụ Cr(VI) của vật liệu.

Quá trình hấp phụ ion Cr(VI) bằng MOF-801 được mô tả thông qua ba mô hình đẳng nhiệt điển hình: Langmuir, Freundlich và Temkin. Các thông số tương ứng của từng mô hình được thể hiện trong Bảng 1 với hệ số tương quan R² lần lượt là 0,997, 0,978 và 0,984. Như vậy, thông qua khảo sát cho thấy mô hình Langmuir là phù hợp để mô tả quá trình hấp phụ Cr(VI) vào MOF-801 với cơ chế hấp phụ đơn lớp. Bên cạnh đó, tương tác hoá học đóng vai trò chủ yếu trong cơ chế hấp phụ ion Cr(VI). Tính toán trên mô hình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir, dung lượng hấp phụ Cr(VI) đạt cực đại theo lí thuyết khoảng 119,1 mg·g⁻¹, phù hợp với giá trị thực nghiệm 103,9 mg·g⁻¹.

Bảng 1. Các tham số của các mô hình đẳng nhiệt hấp phụ được sử dụng để đánh giá quá trình hấp phụ Cr(VI) của vật liệu MOF-801

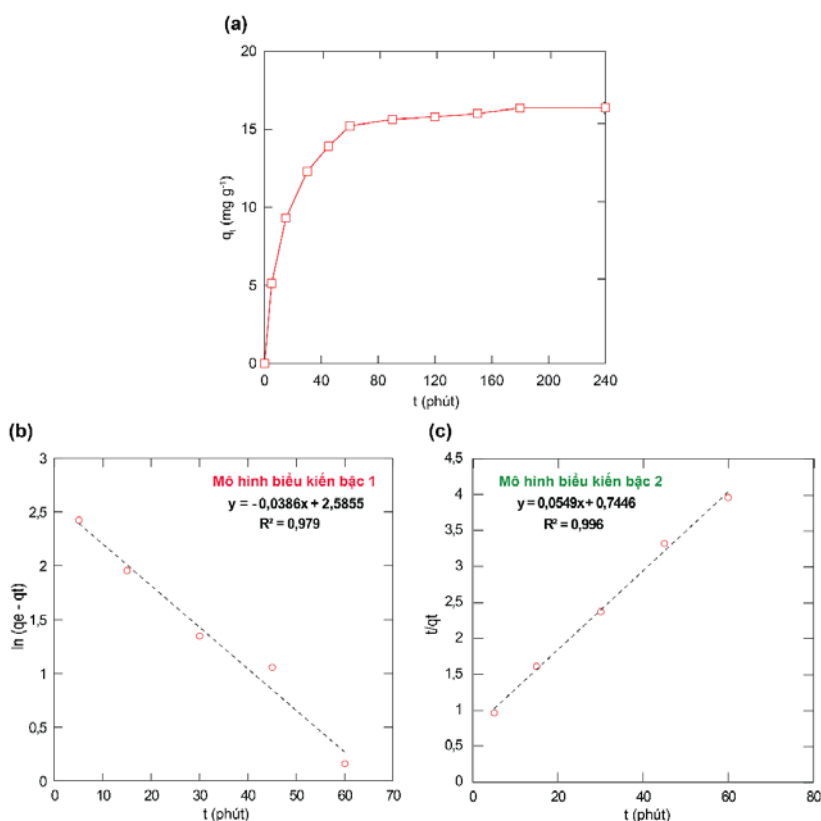
Mô hình đẳng nhiệt hấp phụ	Các thông số	Giá trị
Langmuir	q _{max} (mg·g ⁻¹)	119,1
	K _L (L·mg ⁻¹)	0,0067
	R²	0,997
Freundlich	1/n	2,4582
	K _F (L·mg ⁻¹ (L·g ⁻¹) ^{1/n})	7,0681
	R ²	0,978
Temkin	b	1,048
	K _T (L·mg ⁻¹)	10,708
	R ²	0,984

3.5. Động học quá trình hấp phụ Cr(VI)

Khảo sát về yếu tố động học cho thấy vật liệu MOF-801 hấp phụ nhanh chóng Cr(VI) trong giai đoạn đầu và đạt cân bằng sau 60 phút. Tốc độ hấp phụ cao cho thấy vật liệu có tiềm năng hiệu quả trong điều kiện thực tế. Các mô hình động học biểu kiến bậc 1 và bậc 2 được sử dụng để mô tả cơ chế hấp phụ trên vật liệu MOF-801. Đáng chú ý, dung lượng hấp phụ Cr(VI) theo lí thuyết của vật liệu MOF-801 (18,21 mg·g⁻¹) có độ tương thích cao với giá trị thực nghiệm (16,96 mg·g⁻¹) cùng với R² là 0,996, chứng tỏ quá trình hấp phụ Cr(VI) phù hợp với mô hình động học biểu kiến bậc 2. Như vậy, quá trình Cr(VI) được hấp phụ vào vật liệu mang bản chất hấp phụ hoá học thông qua cơ chế tương tác tĩnh điện giữa vật liệu MOF-801 chứa hợp phần hydorxyl được proton hoá và ion Cr(VI) tích điện âm tại môi trường pH thấp.

Bảng 2. Các tham số động học của phương trình động học biểu kiến để đánh giá bản chất quá trình hấp phụ ion Cr(VI) của MOF-801

Mô hình động học hấp phụ	Các thông số	Giá trị
	$q_{e,exp}$ (mg·g ⁻¹)	16,96
Biểu kiến bậc 1	$q_{e,cal}$ (mg·g ⁻¹)	13,27
	K_f (min ⁻¹)	0,0386
	R^2	0,979
	$q_{e,cal}$ (mg·g ⁻¹)	18,21
Biểu kiến bậc 2	$K_s \times 10^{-4}$ (g·mg ⁻¹ ·min ⁻¹)	40,5
	R^2	0,996

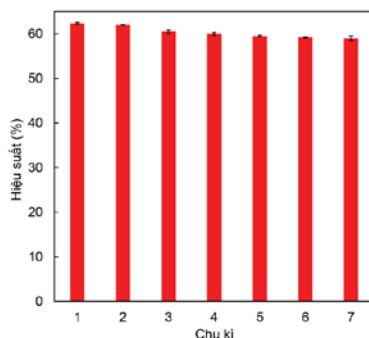


Hình 5. Đường động học hấp phụ Cr(VI) của MOF-801 [$m_{MOF} = 15$ mg, $V = 40$ mL, $C_o = 10$ mg·g⁻¹, pH = 2, $t = 5 - 60$ phút] (a); Dữ liệu được đưa vào mô hình động học biểu kiến bậc 1 (b) và động học biểu kiến bậc 2 (c)

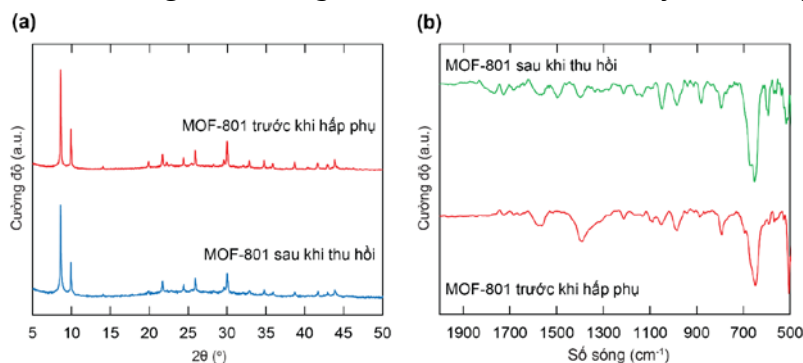
3.6. Khả năng tái sử dụng và độ bền cấu trúc của vật liệu sau quá trình hấp phụ Cr(VI)

Quá trình tái sử dụng được thực hiện qua bảy chu kỳ liên tiếp (Hình 6). Qua khảo sát, hiệu suất hấp phụ Cr(VI) của MOF-801 được duy trì sau bảy chu kỳ tái sử dụng với sự giảm hiệu suất không đáng kể. Bên cạnh đó, độ bền của cấu trúc MOF-801 sau quá trình hấp phụ và giải hấp phụ Cr(VI) đã được kiểm chứng thông qua các phương pháp phân tích PXRD và phổ FT-IR (Hình 7). Theo Hình 7a, giản đồ PXRD trước và sau khi hấp phụ không có sự khác biệt đáng kể, chứng minh rằng khung cấu trúc MOF-801 vẫn được duy trì. Đồng thời,

phổ FT-IR cũng không ghi nhận sự thay đổi rõ rệt về các dao động đặc trưng của nhóm chức, khẳng định tính ổn định hoá học cao của vật liệu trong suốt quá trình hấp phụ Cr(VI) (Hình 7b). Với độ bền cấu trúc cao và hiệu suất hấp phụ được duy trì ổn định qua nhiều chu kỳ, MOF-801 là một vật liệu tiềm năng cho các giải pháp xử lý nước thải bền vững và hiệu quả.



Hình 6. Khả năng tái sử dụng vật liệu MOF-801 sau bảy chu kỳ hấp phụ Cr(VI)



Hình 7. Giải đồ PXRD của vật liệu MOF-801 trước khi hấp phụ Cr(VI) (màu đỏ) và sau khi giải hấp Cr(VI) (màu xanh) (a); Phổ FT-IR của vật liệu MOF-801 trước hấp phụ Cr(VI) (màu đỏ) và sau giải hấp Cr(VI) (màu xanh) (b)

Khi so sánh khả năng hấp phụ ion Cr(VI) của các vật liệu được công bố trước đó, vật liệu MOF-801 đã cho thấy dung lượng hấp phụ ion Cr(VI) vượt trội trong môi trường nước khoảng 103,9 mg.g⁻¹ (Bảng 3). Hơn nữa, cơ chế hấp phụ ion Cr(VI) của MOF-801 được làm sáng tỏ trên cơ sở tương tác tĩnh điện giữa các ion Cr(VI) tồn tại dưới dạng anion trong nước với các nhóm hydroxyl trong cluster tích điện dương, giúp MOF-801 hấp phụ Cr(VI) với hiệu suất cao.

Bảng 3. Dung lượng hấp phụ Cr(VI) cực đại của vật liệu MOF-801 khi so sánh với các vật liệu khác

Vật liệu	$q_{\max}$ (mg.g ⁻¹)	Tài liệu tham khảo
[Cu ₄ O(BDC)] _n	43,9	Wu et al., 2015
MIL-100(Fe)-Na ₂ CO ₃	46,0	Fang et al., 2018
1-NO ₃	37,0	Li et al., 2017
MIL-101(Cr)	58,4	Jalayeri et al., 2020
ZIF-67	13,3	Li et al., 2015
ZIF-8	0,15	Niknam Shahrak et al., 2017
MOF-801	103,9	Nghiên cứu này

4. Kết luận

Trong nghiên cứu này, vật liệu MOF-801 đã được tổng hợp thành công bằng phương pháp nhiệt dung môi. Các đặc trưng cấu trúc của vật liệu MOF-801 được xác nhận bằng các phương pháp phân tích hiện đại như PXRD, FT-IR, SEM, TEM và EDX. Đặc biệt, dung lượng hấp phụ ion Cr(VI) của MOF-801 đạt giá trị khoảng 103,9 mg·g⁻¹ tại pH = 2, giá trị cao này được quy kết cho sự tạo thành tương tác tĩnh điện hiệu quả giữa hợp phần mang điện âm Cr(VI) trong nước với nhóm hydroxyl trong cấu trúc được proton hoá. Đặc biệt, sự hấp phụ Cr(VI) vào vật liệu MOF-801 tuân theo mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir và mô hình động học biểu kiến bậc 2, xác nhận rằng sự hấp phụ Cr(VI) vào MOF-801 là một quá trình hấp phụ hoá học với các tâm hấp phụ khá đồng nhất. Ngoài ra, độ bền cấu trúc của vật liệu MOF-801 vẫn được duy trì tốt sau quá trình hấp phụ với hiệu suất thay đổi không đáng kể sau nhiều chu kì. Từ dữ liệu nghiên cứu đạt được cho thấy vật liệu MOF-801 là một chất hấp phụ đầy tiềm năng trong xử lý ion Cr(VI) từ nước thải với dung lượng hấp phụ cao và có thể tái sử dụng nhiều lần khi ứng dụng vào thực tế.

❖ **Tuyên bố về quyền lợi:** Các tác giả xác nhận hoàn toàn không có xung đột về quyền lợi.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- Bai, L., Su, X., Feng, J., & Ma, S. (2021). Preparation of sugarcane bagasse biochar/nano-iron oxide composite and mechanism of its Cr (VI) adsorption in water. *Journal of Cleaner Production*, 320, 128723. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.128723>
- Balan, C., Volf, I., Bulai, P., Bilba, D., & Macoveanu, M. (2012). Removal of Cr(VI) from aqueous environment using peat moss: equilibrium study. *Environmental Engineering and Management Journal*, 11(1), 21–28. <https://doi.org/10.30638/eemj.2012.004>
- Bao, S., Yang, W., Wang, Y., Yu, Y., Sun, Y., & Li, K. (2020). PEI grafted amino-functionalized graphene oxide nanosheets for ultrafast and high selectivity removal of Cr(VI) from aqueous solutions by adsorption combined with reduction: Behaviors and mechanisms. *Chemical Engineering Journal*, 399, 125762. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.125762>
- Barrera-Díaz, C. E., Lugo-Lugo, V., & Bilyeu, B. (2012). A review of chemical, electrochemical and biological methods for aqueous Cr(VI) reduction. *Journal of Hazardous Materials*, 223-224, 1-12. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.04.054>
- Fang, Y., Wen, J., Zeng, G., Jia, F., Zhang, S., Peng, Z., & Zhang, H. (2018). Effect of mineralizing agents on the adsorption performance of metal-organic framework MIL-100(Fe) towards chromium(VI). *Chemical Engineering Journal*, 337, 532-540. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.12.136>
- Fathieh, F., Kalmutzki, M. J., Kapustin, E. A., Waller, P. J., Yang, J., & Yaghi, O. M. (2018). Practical water production from desert air. *Science Advances*, 4(6), eaat3198.

- <https://doi.org/10.1126/sciadv.aat3198>
- Furukawa, H., Gándara, F., Zhang, Y. B., Jiang, J., Queen, W. L., Hudson, M. R., & Yaghi, O. M. (2014). Water adsorption in porous metal–organic frameworks and related materials. *Journal of the American Chemical Society*, 136(11), 4369-4381. <https://doi.org/10.1021/ja500330a>
- Jalayeri, H., Aprea, P., Caputo, D., Peluso, A., & Pepe, F. (2020). Synthesis of amino-functionalized MIL-101(Cr) MOF for hexavalent chromium adsorption from aqueous solutions. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 14, 100300. <https://doi.org/10.1016/j.enmm.2020.100300>
- Khan, T., Isa, M. H., Mustafa, M. R. U., Yeek-Chia, H., Baloo, L., Abd Manan, T. S. B., & Saeed, M. O. (2016). Cr(VI) adsorption from aqueous solution by an agricultural waste based carbon. *RSC Advances*, 6(61), 56365-56374. <https://doi.org/10.1039/C6RA05618K>
- Li, D., Yadav, A., Zhou, H., Roy, K., Thanasekaran, P., & Lee, C. (2024). Advances and applications of metal-organic frameworks (MOFs) in emerging technologies: A comprehensive review. *Global Challenges*, 8(2), 2300244. <https://doi.org/10.1002/gch2.202300244>
- Li, L.-L., Feng, X.-Q., Han, R.-P., Zang, S.-Q., & Yang, G. (2017). Cr(VI) removal via anion exchange on a silver-triazolate MOF. *Journal of Hazardous Materials*, 321, 622-628. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.09.029>
- Li, X., Gao, X., Ai, L., & Jiang, J. (2015). Mechanistic insight into the interaction and adsorption of Cr(VI) with zeolitic imidazolate framework-67 microcrystals from aqueous solution. *Chemical Engineering Journal*, 274, 238-246. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.03.127>
- Matlock, M. M., Howerton, B. S., & Atwood, D. A. (2002). Chemical precipitation of lead from lead battery recycling plant wastewater. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 41(6), 1579-1582. <https://doi.org/10.1021/ie010800y>
- Niknam Shahrak, M., Ghahramaninezhad, M., & Eydifarash, M. (2017). Zeolitic imidazolate framework-8 for efficient adsorption and removal of Cr(VI) ions from aqueous solution. *Environmental Science and Pollution Research*, 24(11), 9624-9634. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-8577-5>
- Qasem, N. A., Mohammed, R. H., & Lawal, D. U. (2021). Removal of heavy metal ions from wastewater: A comprehensive and critical review. *npj Clean Water*, 4(1), 1-15. <https://doi.org/10.1038/s41545-021-00144-z>
- Rozendal, R. A., Sleutels, T. H. J., Hamelers, H. V., & Buisman, C. J. (2008). Effect of the type of ion exchange membrane on performance, ion transport, and pH in biocatalyzed electrolysis of wastewater. *Water Science and Technology*, 57(11), 1757-1762. <https://doi.org/10.2166/wst.2008.043>
- Wu, Y., Xu, G., Liu, W., & Sun, X. (2015). Postsynthetic modification of copper terephthalate metal-organic frameworks and their new application in preparation of samples containing heavy metal ions. *Microporous and Mesoporous Materials*, 210, 110-116. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2015.02.032>
- Zhou, M., Wang, H., Hassett, D. J., & Gu, T. (2013). Recent advances in microbial fuel cells (MFCs) and microbial electrolysis cells (MECs) for wastewater treatment, bioenergy and bioproducts. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 88(4), 508-518. <https://doi.org/10.1002/jctb.4004>

**SYNTHESIS OF MOF-801
AND ADSORPTION OF TOXIC CHROMIUM(VI) IN AQUEOUS MEDIUM**

**Nguyen Van My*, Dang Hoang Duong, Nguyen Hong Phuong Vi,
Nguyen Hoang Quoc Huy, Nguyen Thanh Phuoc Anh**

Ho Chi Minh City University of Education, Vietnam

**Corresponding author: Nguyen Van My – Email: mynv@hcmue.edu.vn*

Received: April 01, 2025; Revised: May 15, 2025; Accepted: June 29, 2025

ABSTRACT

In this study, MOF-801 was successfully synthesized via a solvothermal method using a Zr^{4+} salt and fumaric acid as the organic linker. The synthesized MOF-801 was characterized by various physicochemical techniques, including powder X-ray diffraction, Fourier transform infrared spectroscopy, thermogravimetric analysis, and surface morphology analysis. The results show that MOF-801 exhibits a maximum Cr(VI) adsorption capacity of $103.9 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ at pH 2, which is significantly higher than that of previously reported MOF materials. Furthermore, the Cr(VI) adsorption data fit well with the Langmuir isotherm and pseudo-second-order models, indicating that the adsorption process is predominantly chemisorption. In particular, MOF-801 maintains its structural integrity after adsorption and retains high Cr(VI) removal efficiency, with minimal loss over seven consecutive adsorption–desorption cycles. These results show that MOF-801 could be a promising absorbent in removing highly toxic Cr(VI) from an aqueous medium.

Keywords: Adsorption; Cr(VI); Heavy metal ion; Wastewater treatment; Zr-MOFs