

Bài báo nghiên cứu

**BIẾN TÍNH CẦU NỐI HỮU CƠ TRONG VẬT LIỆU Zr-MOFs
BỞI NHÓM HYDROXYL ĐỂ TĂNG CƯỜNG
KHẢ NĂNG HẤP PHỤ ION Cu^{2+} TRONG NƯỚC***Nguyễn Văn Mỹ*, Phạm Ngọc Minh Hằng, Đào Thị Khánh Linh,**Nguyễn Minh Thái, Lưu Tuyết Vũ, Nguyễn Ngọc Hưng**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: 08-4-2025; Ngày nhận bài sửa: 16-5-2025; Ngày nhận đăng: 25-5-2025***TÓM TẮT**

Trong công trình này, vật liệu MOFs đã được tổng hợp thành công mang tâm kim loại Zirconium với cầu nối hữu cơ được biến tính bởi nhóm hydroxyl, tên gọi là HCMUE-2 (HCMUE: Ho Chi Minh City University of Education). Các đặc trưng cấu trúc của vật liệu HCMUE-2 được phân tích đầy đủ thông qua các phương pháp phân tích hoá lý như: PXRD, FT-IR, TGA, SEM, EDX và TEM. Theo đó, dung lượng hấp phụ ion Cu^{2+} tối đa của HCMUE-2 là 1115,03 mg g^{-1} tại $\text{pH} = 5,0$, giá trị này cao hơn nhiều so với các vật liệu đã công bố trước đó. Đặc biệt, quá trình hấp phụ ion Cu^{2+} của HCMUE-2 tuân theo mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir và phương trình động học biểu kiến bậc 2, chứng tỏ đây là một quá trình hấp phụ hoá học. Đáng chú ý, độ bền cấu trúc vật liệu HCMUE-2 được giữ nguyên sau quá trình hấp phụ ion Cu^{2+} với hiệu suất hấp phụ Cu^{2+} khoảng 90% sau bảy chu kỳ tái sử dụng. Từ những kết quả trên cho thấy, HCMUE-2 là một vật liệu có tiềm năng lớn trong việc ứng dụng làm chất hấp phụ ion Cu^{2+} trong môi trường nước.

Từ khóa: hấp phụ Cu^{2+} ; ion kim loại nặng; biến tính nhóm hydroxyl; xử lý nước thải; Zr-MOFs

1. Giới thiệu

Hiện nay, ô nhiễm môi trường nước đang trở thành một trong những vấn đề cấp bách, đe dọa nghiêm trọng đến hệ sinh thái và sức khỏe của con người trên toàn cầu, trong đó các kim loại nặng là một trong những tác nhân nguy hại đến môi trường nước. Theo Tổ chức Y tế Thế giới, quy định nồng độ tối đa cho phép của Cu^{2+} trong nước uống là 2 mg L^{-1} (Tan et al., 2022). Nếu tiếp xúc lâu dài với ion Cu^{2+} vượt quá ngưỡng cho phép có thể gây ngộ độc cấp tính, nhiễm độc gan và ảnh hưởng đến hệ thần kinh, thận, tổn thương dạ dày gây nôn mửa, tiêu chảy... (Karim, 2018). Trước thực trạng này, nhiều phương pháp xử lý nước nhiễm kim loại nặng đã được nghiên cứu và áp dụng. Trong đó, hấp phụ là một trong những phương

Cite this article as: Nguyen, V. M., Pham, N. M. H., Da, o T. K. L., Nguyen, M. T., Luu, T. V., & Nguyen, N. H. (2025). Hydroxyl modification of Zr-MOFs for superior Cu^{2+} adsorption from water. *Ho Chi Minh City University of Education Journal of Science*, 22(6), 1015-1026. [https://doi.org/10.54607/hcmue.js.22.6.4867\(2025\)](https://doi.org/10.54607/hcmue.js.22.6.4867(2025))

pháp được đánh giá cao trong việc loại bỏ các kim loại nặng độc hại trong nước (Abbas et al., 2016; Naushad et al., 2015) với chi phí hợp lý, đơn giản và ít gây ảnh hưởng đến môi trường. Các vật liệu truyền thống như carbon hoạt tính, zeolite, oxide kim loại, vật liệu nano... được sử dụng làm chất hấp phụ ion kim loại hiệu quả (El Nemr et al., 2021; Naushad et al., 2015). Tuy nhiên, các vật liệu này vẫn tồn tại những hạn chế như có kích thước lỗ xốp không đồng đều dẫn đến hiệu suất hấp phụ Cu^{2+} chưa cao, thời gian hấp phụ chậm và khả năng tái sử dụng thấp. Do đó, để khắc phục những nhược điểm này, các nhà nghiên cứu đã tập trung phát triển và tổng hợp vật liệu khung hữu cơ - kim loại (Metal - organic frameworks, MOFs) có diện tích bề mặt riêng lớn, độ xốp cao cũng như độ bền nhiệt và hoá học cao để thích hợp cho hấp phụ ion kim loại nặng trong nước (Baig et al., 2021). Đặc biệt, vật liệu MOFs mang tâm kim loại zirconium (Zr-MOFs) đã thu hút nhiều sự quan tâm nghiên cứu vì có độ bền nước cao nhằm ứng dụng vào lĩnh vực xúc tác và hấp phụ trong điều kiện thực tế. Tuy nhiên, chỉ có một số ít Zr-MOFs có khả năng loại bỏ các chất ô nhiễm hiệu quả, dẫn đến nhiều hạn chế trong việc ứng dụng chúng để xử lý nước thải thực tế (Li et al., 2017). Để giải quyết vấn đề này, cần có những định hướng thiết kế và tổng hợp MOFs mới, trong đó, một hướng đi tiềm năng là đưa các nhóm chức giàu điện tử như sulfonic ($-\text{SO}_3\text{H}$), hydroxyl ($-\text{OH}$)... vào trong cấu trúc của MOFs. Vật liệu Zr-MOFs với cầu nối hữu cơ được biến tính bởi nhóm hydroxyl ($-\text{OH}$) được tổng hợp thành công là UiO-66-OH và UiO-66-(OH)₂ đã làm tăng khả năng hấp phụ ion Cr(VI) và Co(II) (Yu et al., 2023; Zhai et al., 2023). Điều này có thể tăng cường sự tương tác giữa các cation kim loại (như Cu^{2+}) và nhóm hydroxyl thông qua lực hút tĩnh điện, từ đó dẫn đến khả năng hấp phụ chất ô nhiễm vượt trội. Xuất phát từ những định hướng nghiên cứu trên, chúng tôi mong đợi việc biến tính vật liệu Zr-MOFs bởi các nhóm hydroxyl sẽ tăng cường hiệu quả hấp phụ Cu^{2+} trong môi trường nước.

2. Thực nghiệm

2.1. Quy trình tổng hợp vật liệu HCMUE-2

Theo công trình đã được công bố trước đó (Pham et al., 2024): Cân 0,0393 g $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ và 0,0327 g $\text{H}_2\text{NDC}(\text{OH})$ (4,8-dihydroxynaphthalene-2,6-dicarboxylic acid) cho vào vial 20 mL có chứa sẵn 6 mL DMF. Hỗn hợp được đánh siêu âm, rồi thêm vào 1,5 mL formic acid và được gia nhiệt ở nhiệt độ 120 °C trong 72 giờ. Sau khi làm nguội hỗn hợp đến nhiệt độ phòng, hỗn hợp được li tâm, rửa lần lượt với các dung môi DMF (trong 48 giờ), và MeOH (trong 48 giờ). Cuối cùng, vật liệu được li tâm và hoạt hoá dưới điều kiện chân không ở 120 °C trong 24 giờ để thu được vật liệu với tên gọi là HCMUE-2.

2.2. Khảo sát khả năng hấp phụ ion Cu^{2+} của vật liệu HCMUE-2

- **Ảnh hưởng của pH và lượng chất hấp phụ:** Để khảo sát ảnh hưởng của pH, cho 10mg HCMUE-2 vào 100 mL dung dịch Cu^{2+} nồng độ 250 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ với các pH thay đổi từ 1,0 đến 5,0 được điều chỉnh bằng dung dịch NaOH 0,1M hoặc HNO_3 0,01M và khuấy với tốc độ không đổi (400 vòng/phút) trong 24 giờ, sau đó li tâm lấy phần dung dịch. Để xác định lượng chất hấp phụ tối ưu, vật liệu có khối lượng từ 2-25 mg được khuấy trong 100 mL

dung dịch Cu^{2+} với nồng độ ban đầu $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ở pH tối ưu trong 24 giờ với tốc độ khuấy 400 vòng/phút, rồi li tâm lấy phần dung dịch. Xác định nồng độ Cu^{2+} sau hấp phụ bằng phương pháp phổ hấp thụ nguyên tử (AAS) ở bước sóng 324,8nm. Dung lượng hấp phụ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) tại thời điểm (q_e) và phần trăm hấp phụ (H%) được xác định qua các công thức sau:

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

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

trong đó, C_o và C_e ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) lần lượt là nồng độ Cu^{2+} tại thời điểm ban đầu và cân bằng. V (mL) và m (mg) là thể tích dung dịch Cu^{2+} và khối lượng vật liệu. q_e ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) và H% lần lượt là dung lượng và hiệu suất hấp phụ Cu^{2+} tại thời điểm cân bằng.

- **Đẳng nhiệt hấp phụ:** Cho 15 mg vật liệu HCMUE-2 vào 100 mL dung dịch Cu^{2+} với nồng độ ban đầu thay đổi từ 100 đến $1000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ tại pH = 5,0. Hỗn hợp được khuấy với tốc độ 400 vòng/phút trong 24 giờ tại nhiệt độ phòng. Sau đó, xác định nồng độ Cu^{2+} còn lại sau hấp phụ tương tự như trên. Các mô hình hấp phụ Langmuir (3), Freundlich (4) và Temkin (5) được sử dụng để khảo sát đẳng nhiệt hấp phụ Cu^{2+} của vật liệu HCMUE-2.

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

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (4)$$

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln(C_e K_T) \quad (5)$$

trong đó, C_e ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$), q_e ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) lần lượt là nồng độ Cu^{2+} , dung lượng hấp phụ Cu^{2+} tại thời điểm 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 hằng số ứng với các mô hình hấp phụ Langmuir, Freundlich và Temkin.

- **Động học hấp phụ:** Cho 5 mg vật liệu HCMUE-2 được khuấy trong 50 mL dung dịch Cu^{2+} với nồng độ đầu $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ tại pH = 4,5 và khuấy với tốc độ 400 vòng/phút ở nhiệt độ phòng. Sau các khoảng thời gian từ 1 đến 60 phút, li tâm lấy phần dung dịch và xác định nồng độ Cu^{2+} còn lại sau hấp phụ. Mô hình động học hấp phụ biểu kiến bậc 1 (6) và biểu kiến bậc 2 (7) được sử dụng trong báo cáo này.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_f t \quad (6)$$

$$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{K_s q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (7)$$

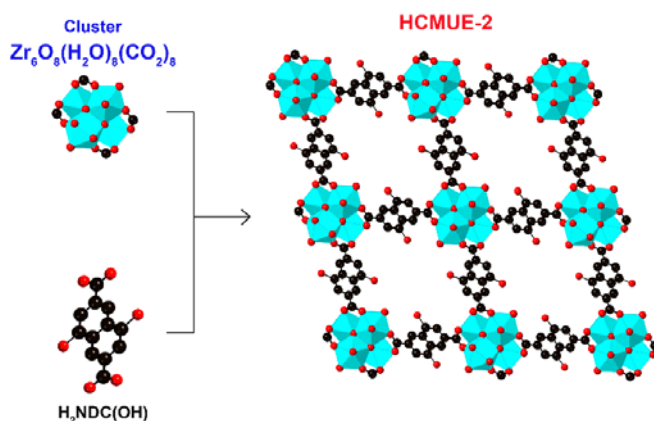
trong đó, q_t và q_e ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) lần lượt là dung lượng hấp phụ Cu^{2+} tại các khoảng thời gian t và cân bằng. K_f (min^{-1}) và K_s ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$) lần lượt là hằng số tốc độ phản ứng biểu kiến bậc 1 và biểu kiến bậc 2.

- **Khả năng tái sử dụng của vật liệu HCMUE-2:** ngâm và trao đổi vật liệu HCMUE-2

sau quá trình hấp phụ trong dung dịch HNO_3 1% nhiều lần cho đến khi phần dịch lọc không còn phát hiện dấu vết của ion Cu^{2+} bằng phân tích AAS ở bước sóng 324,8 nm. Sau đó, vật liệu được rửa bằng nước cất vài lần và trao đổi với dung môi methanol để tiến hành hoạt hoá và làm khô vật liệu dưới điều kiện chân không ở 120 °C trong 24 giờ.

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Đặc trưng cấu trúc của vật liệu HCMUE-2



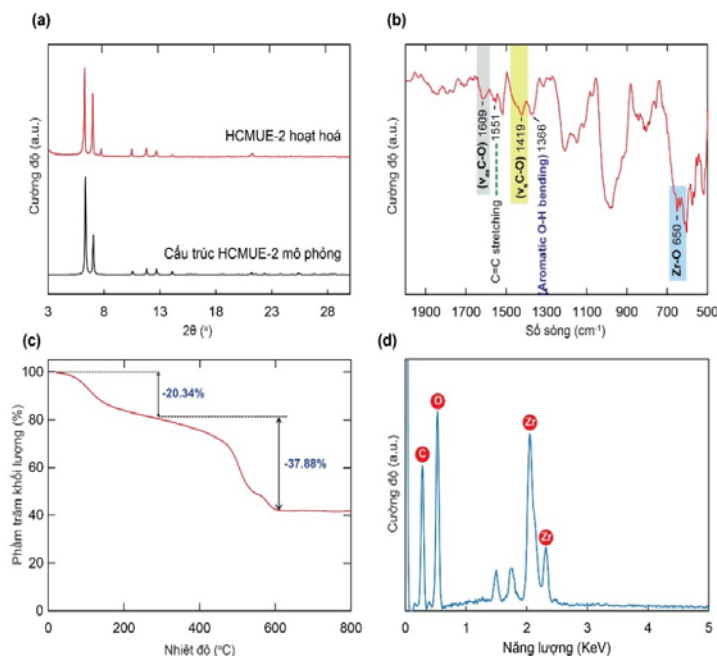
Hình 1. Cấu trúc của HCMUE-2 được xây dựng từ các cluster là $\text{Zr}_6\text{O}_8(\text{H}_2\text{O})_8(\text{COO})_8$ với $\text{H}_2\text{NDC}(\text{OH})$. Màu của các nguyên tử: Zr: xanh; C: đen; O: đỏ

Vật liệu HCMUE-2 được tổng hợp bằng cách phối trộn muối $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ và linker $\text{H}_2\text{NDC}(\text{OH})$ trong dung môi DMF để tạo ra cấu trúc tinh thể. Cấu trúc của HCMUE-2 được mô tả rõ ràng bởi sự kết hợp của các đơn vị SBUs $\text{Zr}_6\text{O}_8(\text{H}_2\text{O})_8(\text{COO})_8$ và linker $\text{NDC}(\text{OH})^{2-}$. Việc tổng hợp HCMUE-2 với sự có mặt của formic acid với vai trò là chất điều chỉnh để tạo mầm tinh thể vật liệu (Hình 1). Đáng chú ý, các nhóm -OH phân bố dày đặc trong khung HCMUE-2 giúp tăng cường khả năng tương tác với các ion Cu^{2+} mang điện tích dương, qua quá trình chuyển điện tử từ các electron chưa tham gia liên kết của các nguyên tử oxygen trên nhóm -OH đến các orbital trống của Cu^{2+} .

Độ đơn pha của vật liệu HCMUE-2 đã hoạt hoá được thể hiện qua giản đồ nhiễu xạ tia X dạng bột (PXRD) (Hình 2a) cho thấy có sự tương đồng cao so với cấu trúc mô phỏng của HCMUE-2. Phổ FT-IR của HCMUE-2 đã được minh hoạ trong Hình 2b. Các tín hiệu xuất hiện tại 650, 1419, 1609 cm^{-1} đặc trưng cho các dao động của Zr-O, C-O hoá trị đối xứng và C-O hoá trị bất đối xứng. Ngoài ra, tại tần số 1551 cm^{-1} có sự xuất hiện dao động biến dạng của C=C và tín hiệu đặc trưng của nhóm O-H trong vòng thơm tại 1366 cm^{-1} .

Độ bền nhiệt của vật liệu HCMUE-2 được xác định thông qua đường cong phân tích nhiệt trọng lượng (TGA) dưới điều kiện không khí (80% N_2 , 20% O_2) (Hình 2c). Trong giai đoạn đầu tiên với sự giảm trọng lượng 20,36%, điều này là do sự giải phóng các phân tử nước được hấp phụ trên bề mặt và bên trong cluster của HCMUE-2 từ nhiệt độ phòng đến 300 °C. Giai đoạn thứ hai, từ 300 đến 600 °C có sự giảm khối lượng lớn 37,88% được quy kết cho quá trình phân hủy của khung MOF để tạo thành sản phẩm là chất rắn ZrO_2 (Hình 2c). Theo Hình 2d, phổ EDX của vật liệu HCMUE-2 đã hoạt hoá cho thấy các nguyên tố C,

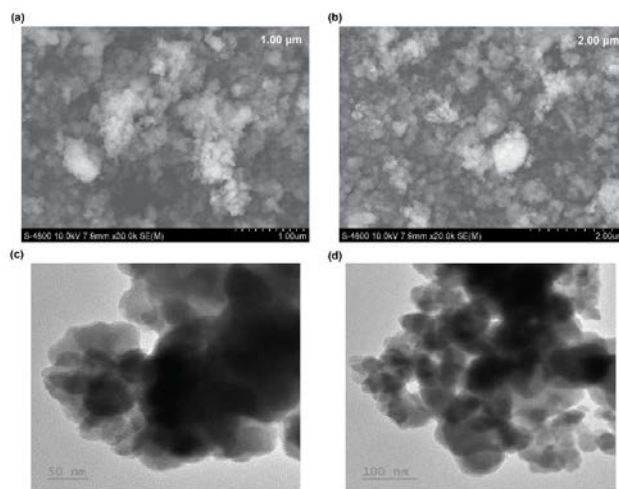
O và Zr phân bố đồng đều trên bề mặt của HCMUE-2, chứng tỏ quá trình tổng hợp vật liệu đã thành công với mức độ đơn pha cao. Các ảnh SEM và TEM của HCMUE-2 thể hiện hình thái bề mặt của vật liệu ở Hình 3, cho thấy vật liệu HCMUE-2 là các hạt dạng hình lăng trụ có độ kết tụ cao và có kích thước trung bình khoảng từ 50 đến 100 nm.



Hình 2. *Giải đồ PXRD của HCMUE-2 hoạt hoá trước khi hấp phụ (màu đỏ) so với cấu trúc mô phỏng (màu đen) (a); Phổ FT-IR của HCMUE-2 hoạt hoá trước khi hấp phụ (b); Đường cong TGA của HCMUE-2 hoạt hoá trước khi hấp phụ (c); Phổ EDX của HCMUE-2 hoạt hoá trước khi hấp phụ (d)*

3.2. Ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ Cu^{2+}

Để đánh giá sự ảnh hưởng của pH đến việc loại bỏ ion Cu^{2+} trong nước, giá trị pH từ 1,0 đến 5,0 được chọn để khảo sát và thể hiện trong Hình 4a. Quá trình hấp phụ ion Cu^{2+} của HCMUE-2 cho thấy quá trình hấp phụ ion Cu^{2+} của vật liệu phụ thuộc đáng kể vào các giá trị pH của dung dịch. Chúng ta có thể nhận thấy dung lượng hấp phụ Cu^{2+} thấp ở khoảng pH từ 1,0 đến 4,0. Đặc biệt, khả năng hấp phụ Cu^{2+} tăng trong khoảng pH từ 4,5 đến 5,0. Đáng chú ý, các dạng kết tủa hydroxide của Cu^{2+} có thể được hình thành ở khoảng pH lớn hơn hoặc bằng 5,5 (Sheha, 2012), do đó các dạng này sẽ tách ra khỏi dung dịch và gây ra trở ngại trong việc đánh giá khả năng hấp phụ của vật liệu. Do đó, trong nghiên cứu này, giá trị pH tối ưu là 5,0 được lựa chọn để tiến hành các thực nghiệm hấp phụ tiếp theo.



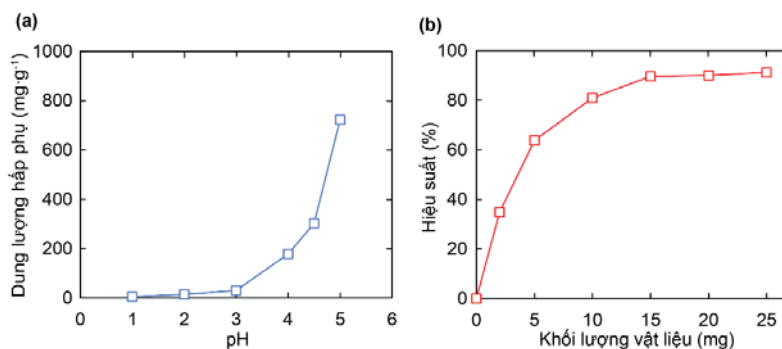
Hình 3. Ảnh SEM của HCMUE-2 với thang đo tỉ lệ khác nhau: 1,00 μm (a) và 2,00 μm (b) được ghi nhận ở điện thế 10 kV; Ảnh TEM của HCMUE-2 với thang đo tỉ lệ khác nhau: 50 nm (c) và 100 nm (d) được đo lường với kính hiển vi ở điện thế cao khoảng 80 kV

3.3. Ảnh hưởng của chất hấp phụ đến khả năng hấp phụ Cu^{2+}

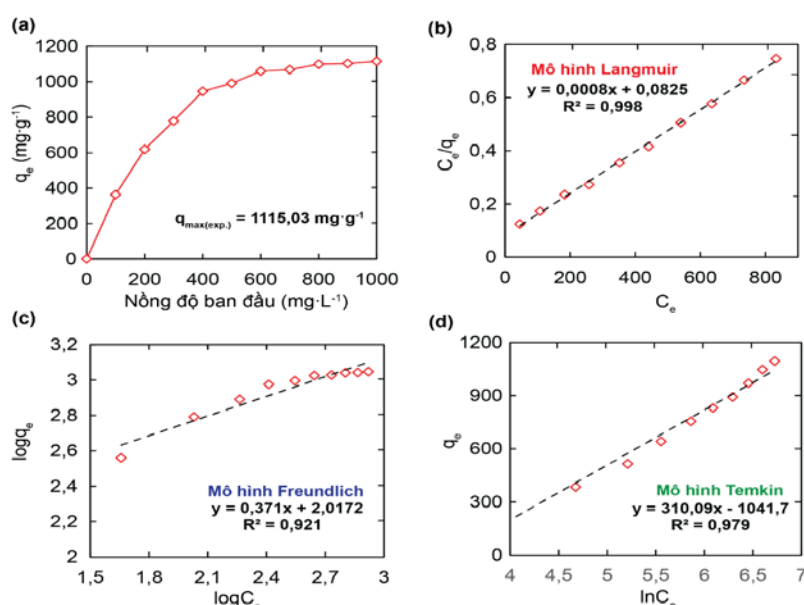
Khối lượng của vật liệu được thay đổi từ 2 đến 25 mg và được khuấy trong dung dịch Cu^{2+} ở pH = 5,0 nhằm khảo sát sự ảnh hưởng của hàm lượng vật liệu đến hiệu suất hấp phụ ion Cu^{2+} . Từ dữ liệu ở Hình 4b cho thấy hiệu suất hấp phụ ion Cu^{2+} của HCMUE-2 tăng từ 34,9% đến 93,6% khi khối lượng vật liệu tăng từ 2 đến 25 mg. Khi lượng chất hấp phụ tăng từ 15 đến 25 mg thì hiệu suất hấp phụ có giá trị bão hòa và đạt trạng thái cân bằng. Do đó hàm lượng chất hấp phụ là 15 mg được lựa chọn là lượng chất hấp phụ phù hợp cho các nghiên cứu tiếp theo.

3.4. Nghiên cứu đẳng nhiệt hấp phụ

Bản chất của quá trình hấp phụ ion Cu^{2+} vào vật liệu HCMUE-2 được chứng minh từ các khảo sát hấp phụ đẳng nhiệt. Việc xây dựng các mô hình đẳng nhiệt hấp phụ để mô tả sự tương tác giữa ion Cu^{2+} với chất hấp phụ. Khi nồng độ ban đầu Cu^{2+} tăng dần từ 100 đến 1000 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (Hình 5a), kết quả cho thấy khả năng hấp phụ tăng đáng kể với dung lượng hấp phụ ion Cu^{2+} cao nhất (q_m) của vật liệu là 1115,03 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$. Điều này cho thấy sự phân bố dày đặc của nhóm -OH với các tâm hấp phụ trong vật liệu HCMUE-2 giúp tăng cường đáng kể lực hút tĩnh điện và sự vận chuyển electron cho - nhận giữa các tâm hoạt động hydroxyl với ion Cu^{2+} .



Hình 4. Ảnh hưởng của pH đến dung lượng hấp phụ Cu^{2+} của HCMUE-2 (a); Ảnh hưởng của hàm lượng HCMUE-2 đến hiệu suất hấp phụ Cu^{2+} (b)



Hình 5. Đường đẳng nhiệt hấp phụ Cu^{2+} của HCMUE-2 (a); Dữ liệu thực nghiệm theo các mô hình đẳng nhiệt hấp phụ: Langmuir (b), Freundlich (c) và Temkin (d)

Các mô hình hấp phụ đẳng nhiệt theo lý thuyết như Langmuir, Freundlich và Temkin đã áp dụng cho thực nghiệm để tìm hiểu rõ về quá trình hấp phụ Cu^{2+} của HCMUE-2. Ở đây, mô hình Langmuir thể hiện sự hấp phụ đơn lớp và các tâm hấp phụ trên bề mặt chất hấp phụ sẽ có ái lực như nhau đối với chất bị hấp phụ. Trong khi đó, mô hình Freundlich dựa trên giả thiết cho rằng bề mặt chất hấp phụ là không đồng nhất với các tâm hấp phụ khác nhau về số lượng và năng lượng hấp phụ. Mô hình Temkin cho biết nhiệt hấp phụ giảm dần theo mật độ bao phủ của chất bị hấp phụ lên bề mặt chất hấp phụ. Sự hấp phụ này được đặc trưng bởi sự phân bố đồng đều của năng lượng liên kết. Theo Hình 5 và Bảng 1, dữ liệu thu được cho thấy các thông số của mô hình Langmuir phù hợp hơn so với các mô hình còn lại. Cụ thể là, hệ số tương quan của mô hình Langmuir ($R^2 = 0,998$) cao hơn nhiều so với mô hình Freundlich ($R^2 = 0,921$) và Temkin ($R^2 = 0,979$). Vì vậy, quá trình hấp phụ Cu^{2+} của HCMUE-2 có hiện tượng hấp phụ đơn lớp chiếm ưu thế với các tâm hấp phụ tương đối đồng đều, chứng tỏ quá trình này là một quá trình hấp phụ hoá học. Điều này có thể được giải thích bằng lực hút tĩnh điện và sự chuyển điện tử giữa cation Cu^{2+} và nhóm hydroxyl trong cấu trúc HCMUE-2.

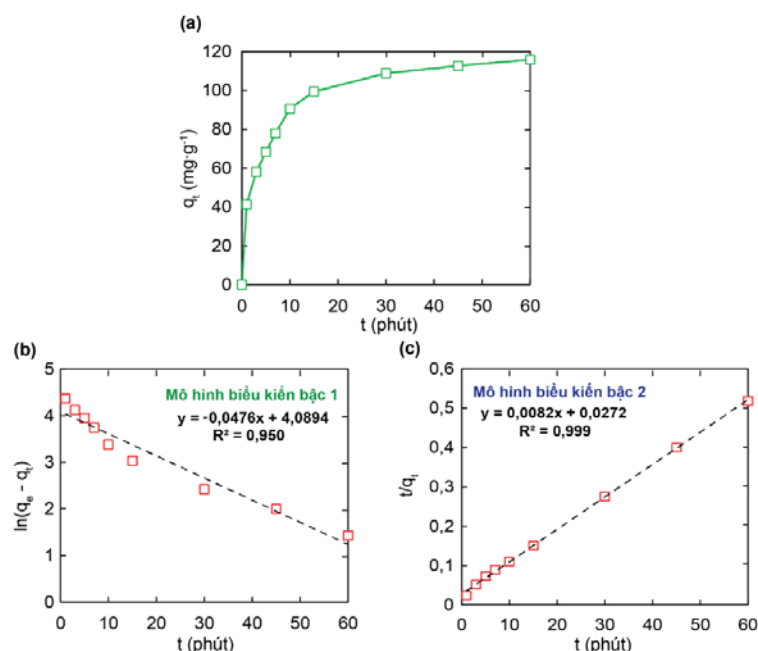
Bảng 1. Các thông số của các mô hình đẳng nhiệt hấp phụ được áp dụng để đánh giá quá trình hấp phụ Cu^{2+} của vật liệu HCMUE-2

Mô hình đẳng nhiệt hấp phụ	Các thông số	Giá trị
Langmuir	K_L ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$)	0,0095
	R^2	0,998
Freundlich	$1/n$	0,371
	K_F ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} (\text{L} \cdot \text{g}^{-1})^{1/n}$)	104,043
	R^2	0,921
Temkin	b	7,99
	K_T ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$)	0,035
	R^2	0,979

3.5. Nghiên cứu động học hấp phụ

Sự phụ thuộc của thời gian đến khả năng hấp phụ ion Cu^{2+} của vật liệu HCMUE-2 được tiến hành khảo sát thực nghiệm. Trong nghiên cứu này, để tránh việc định lượng không chính xác trong khoảng thời gian ngắn. Các thực nghiệm được thực hiện với lượng chất hấp phụ là 5 mg và giá trị pH của dung dịch là 4,5 để khảo sát động học quá trình hấp phụ vì tốc độ hấp phụ Cu^{2+} của vật liệu HCMUE-2 xảy ra rất nhanh chóng khi thực hiện với hàm lượng vật liệu cao và pH tối ưu. Theo Hình 6a, dung lượng hấp phụ Cu^{2+} của HCMUE-2 tăng nhanh trong 10 phút đầu tiên, do ở giai đoạn ban đầu có rất nhiều tâm hấp phụ trên bề mặt và trong vật liệu và đạt trạng thái cân bằng sau 20 phút. Tốc độ hấp phụ nhanh chóng này là tính chất vượt trội và đầy hứa hẹn cho các ứng dụng thực tế và vượt qua các hạn chế hiện nay về tốc độ hấp phụ thấp.

Trong báo cáo này sử dụng các mô hình động học biểu kiến bậc 1 và động học biểu kiến bậc 2 để làm rõ về cơ chế hấp phụ ion Cu^{2+} . Các kết quả thực nghiệm cho thấy quá trình hấp phụ Cu^{2+} phù hợp với mô hình động học biểu kiến bậc hai ($R^2 = 0,999$) hơn mô hình động học biểu kiến bậc 1 ($R^2 = 0,950$) (Hình 6b-c). Bên cạnh đó, mô hình biểu kiến bậc 2 cho thấy dung lượng hấp phụ cân bằng theo thời gian tính theo lý thuyết ($q_{e,cal} = 121,46 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$) gần với giá trị thu được từ thực nghiệm ($q_{e,exp} = 115,84 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$). Như đã biết, mô hình động học biểu kiến bậc 2 mô tả quá trình hấp phụ hoá học với tương tác hoá học mạnh được hình thành giữa chất hấp phụ và chất bị hấp phụ. Do đó, quá trình ion Cu^{2+} bị hấp phụ vào vật liệu HCMUE-2 là một quá trình hấp phụ hoá học với sự trao đổi điện tử theo cơ chế cho – nhận là chủ yếu, thể hiện tương tác mạnh được hình thành giữa các nhóm chức hydroxyl trong cấu trúc MOFs và các ion Cu^{2+} .



Hình 6. Đường động học hấp phụ Cu^{2+} của HCMUE-2

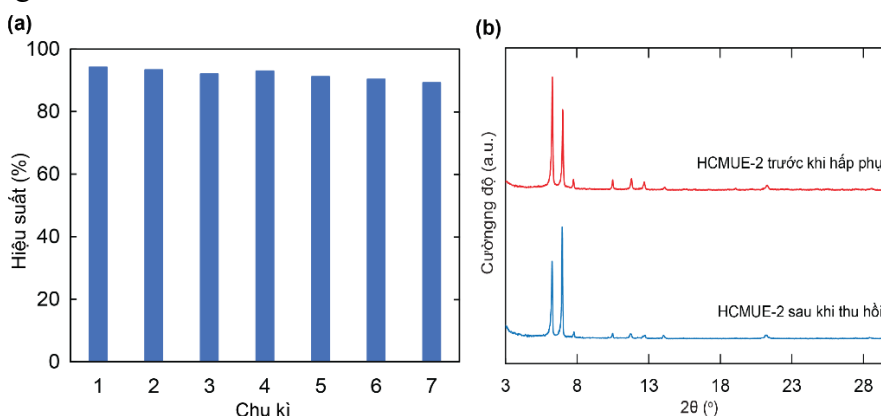
(a); Dữ liệu thực nghiệm theo các mô hình: động học biểu kiến bậc 1 (b) và động học biểu kiến bậc 2 (c)

Bảng 2. Các thông số động học của phương trình động học biểu kiến để đánh giá bản chất quá trình hấp phụ Cu^{2+} của vật liệu HCMUE-2

Mô hình động học hấp phụ	Các thông số	Giá trị
	$q_{e,\text{exp}}$ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	115,84
Biểu kiến bậc 1	$q_{e,\text{cal}}$ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	59,701
	K_f (min^{-1})	0,048
	R^2	0,950
Biểu kiến bậc 2	$q_{e,\text{cal}}$ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	121,46
	K_s ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)	0,003
	R^2	0,999

3.6. Đánh giá khả năng tái sử dụng vật liệu và độ bền chất hấp phụ

Khả năng tái sử dụng của chất hấp phụ là một trong những yếu tố quan trọng để đánh giá tiềm năng ứng dụng của vật liệu trong điều kiện thực tế. Khả năng tái sử dụng của vật liệu HCMUE-2 được thể hiện rõ ở Hình 7a. Kết quả cho thấy hiệu suất hấp phụ đạt 90% sau bảy chu kì liên tiếp tái sử dụng. Đặc biệt, cấu trúc của vật liệu HCMUE-2 không có sự thay đổi qua phương pháp phân tích PXRD (Hình 7b). Theo đó, giản đồ PXRD của mẫu HCMUE-2 trước và sau khi thu hồi có sự phù hợp cao, chứng tỏ cấu trúc vật liệu vẫn giữ nguyên sau quá trình giải hấp phụ ion Cu^{2+} . Những dữ liệu trên cho thấy vật liệu HCMUE-2 có tiềm năng lớn trong việc loại bỏ ion Cu^{2+} trong môi trường nước với khả năng tái sử dụng cao và độ bền trong nước lớn.



Hình 7. Khả năng tái sử dụng của HCMUE-2 sau bảy chu kì hấp phụ Cu^{2+} (a); Giản đồ PXRD của HCMUE-2 trước hấp phụ (màu đỏ) và HCMUE-2 sau khi thu hồi (màu xanh) (b)

3.7. So sánh khả năng hấp phụ Cu^{2+} của vật liệu HCMUE-2

Nhằm thể hiện điểm nổi bật của vật liệu HCMUE-2 trong việc hấp phụ Cu^{2+} , dung lượng hấp phụ Cu^{2+} cực đại của HCMUE-2 được so sánh với các vật liệu hấp phụ khác đã được công bố trước đó (Bảng 3). Kết quả cho thấy, HCMUE-2 có dung lượng hấp phụ ion Cu^{2+} lớn hơn các vật liệu được so sánh. Điều này đã khẳng định một lần nữa là các nhóm hydroxyl phân bố dày đặc bên trong cấu trúc HCMUE-2 đóng vai trò quan trọng để tăng cường khả năng hấp phụ ion Cu^{2+} trong môi trường nước.

Bảng 3. Dung lượng hấp phụ cực đại Cu^{2+} của HCMUE-2 so với các vật liệu khác

STT	Vật liệu	$q_{\max}$ ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	pH	Khoảng nồng độ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) của Cu^{2+} và nhiệt độ	Tài liệu tham khảo
1	$[(\text{Zn}_3\text{L}_3(\text{H}_2\text{O})_6)][(\text{Na})(\text{NO}_3)]$	379,13	6,0	1-100 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ và 25 °C	(Yu et al., 2018)
2	UiO-66/GOCOOH@SA	343,49	5,0	50-300 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ và 25 °C	(Eltaweii et al., 2021)
3	$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZIF-67}$	55,2	5,0	50-250 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ và 25 °C	(Lei et al., 2023)
4	MIL-68(Ga)	130,0	7,0	10-200 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ và 25 °C	(Zhang et al., 2022)
5	MGO@ZIF-8	431,63	6,0	15-200 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ và 25 °C	(Ly et al., 2022)
6	HCMUE-2	1115,03	5,0	100-1000 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ và 25 °C	Công trình này

4. Kết luận

Trong nghiên cứu này, vật liệu Zr-MOFs với tên gọi HCMUE-2 đã được tổng hợp thành công trên cơ sở biến tính cầu nối hữu cơ bằng phương pháp nhiệt dung môi. Vật liệu HCMUE-2 với các nhóm hydroxyl (-OH) phân bố dày đặc bên trong cấu trúc thích hợp làm chất hấp phụ hiệu quả ion kim loại Cu^{2+} độc hại trong môi trường nước thông qua tương tác tĩnh điện và trao đổi điện tử, tại pH = 5,0 với dung lượng hấp phụ cực đại là 1115,03 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$. Giá trị này là một trong những dung lượng hấp phụ Cu^{2+} cao so với các chất hấp phụ đã được công bố. Đặc biệt, quá trình hấp phụ Cu^{2+} của HCMUE-2 tuân theo mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir và phương trình động học biểu kiến bậc 2, chứng tỏ đây là quá trình hấp phụ hoá học. Hơn nữa, HCMUE-2 có khả năng tái sử dụng và độ bền cao với hiệu suất hấp phụ hầu như thay đổi không đáng kể sau bảy chu kì tái sử dụng. Từ những kết quả trên cho thấy HCMUE-2 là vật liệu Zr-MOFs có tiềm năng lớn trong việc ứng dụng làm chất hấp phụ hiệu quả ion Cu^{2+} trong nước thải.

- ❖ **Tuyên bố về quyền lợi:** Các tác giả xác nhận hoàn toàn không có xung đột về quyền lợi.
- ❖ **Lời cảm ơn:** Nghiên cứu này được tài trợ bởi Nguồn ngân sách khoa học và công nghệ Trường Đại học Sư phạm Thành phố Hồ Chí Minh trong đề tài mã số CS.2024.19.57.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- Abbas, A., Al-Amer, A. M., Laoui, T., Al-Marri, M. J., Nasser, M. S., Khraisheh, M., & Atieh, M. A. (2016). Heavy metal removal from aqueous solution by advanced carbon nanotubes: Critical review of adsorption applications. *Separation and Purification Technology*, 157, 141-161. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2015.11.039>
- Baig, N., Kammakakam, I., & Falath, W. (2021). Nanomaterials: A review of synthesis methods, properties, recent progress, and challenges. *Materials Advances*, 2, 1821-1871. <https://doi.org/10.1039/D0MA00760E>
- El Nemr, A., Serag, E., Fathy, S., Hamid, F., & El-Maghraby, A. (2021). Synthesis of multi wall carbon nanotubes based on zirconium oxide as supported material and its application as nanosorbent for copper ions removal. *Global NEST Journal*, 23, 509-518. <https://doi.org/10.30955/gnj.004019>
- Eltaweii, A. S., Mamdouh, I. M., Abd El-Monaem, E. M., & El-Subruiti, G. M. (2021). Highly efficient removal for methylene blue and Cu^{2+} onto UiO-66 metal-organic framework/carboxylated graphene oxide-incorporated sodium alginate beads. *ACS Omega*, 6, 23528-23541. <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c02815>
- Essalmi, S., Lotfi, S., BaQais, A., Saadi, M., Arab, M., & Ait Ahsaine, H. (2024). Design and application of metal-organic frameworks for heavy metals adsorption in water: A review. *RSC Advances*, 14, 9365-9390. <https://doi.org/10.1039/D3RA08130C>
- Karim, N. (2018). Copper and human health: a review. *Journal of Bahria University Medical and Dental College*, 2, 117-122. <https://doi.org/10.51985/JBUMDC2018046>
- Lei, Y., Yang, H., Xie, J., Chen, Q., Quan, W., & Wang, A. (2023). Synthesis of strong magnetic response ZIF-67 for rapid adsorption of Cu^{2+} . *Frontiers in Chemistry*, 11, Article 1135193. <https://doi.org/10.3389/fchem.2023.1135193>
- Li, H., Cao, X., Zhang, C., Yu, Q., Zhao, Z., Niu, X., Sun, X., Liu, Y., Ma, L., & Li, Z. (2017). Enhanced adsorptive removal of anionic and cationic dyes from single or mixed dye solutions using MOFs PCN-222. *RSC Advances*, 7, 16273-16281. <https://doi.org/10.1039/C7RA00174F>
- Ly, X., Zhang, Y., Wang, X., Hu, L., & Shi, C. (2022). Multilayer graphene oxide supported ZIF-8 for efficient removal of copper ions. *Nanomaterials*, 12, Article 3162. <https://doi.org/10.3390/nano12183162>
- Naushad, M., Alothman, Z., Awual, M., Alam, D. M. M., & El-desoky, G. (2015). Adsorption kinetics, isotherms and thermodynamic studies for the adsorption of Pb^{2+} and Hg^{2+} metal ions from aqueous medium using Ti(IV) iodovanadate cation exchanger. *Ionics*, 21, 2237-2245. <https://doi.org/10.1007/s11581-015-1390-6>
- Pham, H. M. N., Phan, A. V. N., Phan, A. N. T., Nguyen, V. P., Nguyen, K. M. V., Nguyen, H. N., Nguyen, T. M., & Nguyen, M. V. (2024). Engineering of efficient functionalization in a zirconium-hydroxyl-based metal-organic framework for an ultra-high adsorption of Pb^{2+} ions from an aqueous medium: An elucidated uptake mechanism. *Materials Advances*, 5, 5118-5133. <https://doi.org/10.1039/D4MA00107F>
- Sheha, R. R. (2012). Preparation and performance of a novel composite as a reactive resin for copper retention. *Chemical Engineering Journal*, 213, 163-174. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.09.002>

- Tan, T. L., Somat, H. A., Latif, M. A. M., & Rashid, S. A. (2022). One-pot solvothermal synthesis of Zr-based MOFs with enhanced adsorption capacity for Cu^{2+} ions removal. *Journal of Solid State Chemistry*, 315, Article 123429. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2022.123429>
- Yu, C., Shao, Z., Liu, L., & Zhu, H. (2018). Efficient and selective removal of copper(II) from aqueous solution by a highly stable hydrogen-bonded metal–organic framework. *Crystal Growth & Design*, 18, 3082–3088. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.8b00210>
- Yu, Y., Jiang, D., He, B., Yu, B., Pu, X., Liu, D., Xiong, W., Liu, N., & Yuan, G. (2023). Facile preparation of UiO-66 derivatives for the removal of Co(II) from aqueous solution: study on adsorption properties and irradiation stability. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 332(10), 4047–4056. <https://doi.org/10.1007/s10967-023-09114-w>
- Zhai, L., Zheng, X., Liu, M., Wang, X., Li, W., Zhu, X., Yuan, A., Xu, Y., & Song, P. (2023). Tuning surface functionalizations of UiO-66 towards high adsorption capacity and selectivity eliminations for heavy metal ions. *Inorganic Chemistry Communications*, 154, Article 110937. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2023.110937>
- Zhang, Y., Liu, L., Yu, D., Liu, J., Zhao, L., Liu, J., & Liu, S. (2022). Preparation of magnetic MIL-68(Ga) metal-organic framework and heavy metal ion removal application. *Molecules*, 27, 1–10. <https://doi.org/10.3390/molecules27093133>

HYDROXYL MODIFICATION OF ZR-MOFS FOR SUPERIOR Cu^{2+} ADSORPTION FROM WATER

Nguyen Van My*, Pham Ngoc Minh Hang, Dao Thi Khanh Linh,
Nguyen Minh Thai, Luu Tuyet Vu, Nguyen Ngoc Hung

Ho Chi Minh City University of Education, Vietnam

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

Received: April 08, 2025; Revised: May 16, 2025; Accepted: May 25, 2025

ABSTRACT

In this study, HCMUE-2 material was successfully fabricated by combining the Zr^{4+} salt and hydroxyl-modified organic linker. Complete architectural characterizations of HCMUE-2 were confirmed through modern analysis procedures, including powder X-ray diffraction analysis, Fourier transform infrared spectroscopy, thermogravimetric analysis measurement, and surface morphology analyses such as SEM and TEM incorporating with EDX spectrum. Accordingly, the maximum adsorption capacity of Cu^{2+} over HCMUE-2 is $1115.03 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ at $\text{pH} = 5.0$, much higher than previously reported MOF materials. Notably, the obtained results of the Cu^{2+} removal are fitted with Langmuir isotherm and pseudo-second-order models, exhibiting that the Cu^{2+} adsorption onto HCMUE-2 is a chemical adsorption. Noteworthy, the structural robustness of HCMUE-2 is retained after adsorption, with the adsorption yield of Cu^{2+} (90%) without any considerable decrease after seven cycles. These findings indicate that HCMUE-2 is a potential material for eliminating the toxic Cu^{2+} ions from wastewater.

Keywords: Cu^{2+} adsorption; Heavy metal ion; hydroxyl modification, Wastewater treatment; Zr-MOFs