Tạp chí Khoa học Đại học Cần Thơ
Phần A: Khoa học tự nhiên, Công nghệ và Môi trường
ISSN 1859-2333 | e-ISSN 2815-5599

DOI:10.22144/ctujos.2026.002

ĐÁNH GIÁ KHẢ NĂNG PHÂN HỦY ACID ORANGE 7 CỦA VẬT LIỆU FECO-ZIFS VỚI SỰ HIỆN DIỆN CỦA CHẤT OXY HÓA

Đặng Huỳnh Giao[1,2*], Cao Đặng Hoàng Ân[1,2], Hồ Ngọc Tri Tân[1], Lương Huỳnh Vủ Thanh[1,2] và Trần Hoàng Ái[3]
[1]*Trường Bách khoa, Đại học Cần Thơ, Việt Nam*
[2]*Phòng thí nghiệm Ứng dụng Kỹ thuật Hóa học, Đại học Cần Thơ, Việt Nam*
[3]*Khoa Nông nghiệp - Thủy Sản, Trường Đại học Cửu Long, Việt Nam*
**Tác giả liên hệ (Corresponding author): dhgiao@ctu.edu.vn*

Thông tin chung (Article Information)

Nhận bài (Received): 26/04/2025
Sửa bài (Revised): 10/05/2025
Duyệt đăng (Accepted): 04/12/2025

Title: *Evaluation of the degradability of orange acid 7 of FeCo-ZiFs material in the presence of oxidant*

Author: *Dang Huynh Giao[1,2*], Cao Dang Hoang An[1,2], Ho Ngoc Tri Tan[1], Luong Huynh Vu Thanh[1,2] and Tran Hoang Ai[3]*

Affiliation(s): *[1]College of Engineering, Can Tho University, Viet Nam; [2]Applied Chemical Engineering Lab, College of Engineering, Can Tho University, Viet Nam; [3]Faculty of Agriculture and Fisheries, Cuu Long University, Viet Nam*

TÓM TẮT

Trong nghiên cứu này, vật liệu FeCo-ZIFs có cấu trúc tinh thể cao đã được tổng hợp thành công trong methanol bằng phương pháp nhiệt dung môi. Đặc điểm cấu trúc của FeCo-ZIFs được xác định bằng các phương pháp phân tích hiện đại như PXRD, FT-IR, EDX, SEM, TGA và khả năng hấp phụ khí nitơ. FeCo-ZIFs thể hiện khả năng xúc tác phân hủy acid orange 7 (AO7) tốt với sự hiện diện của chất oxy hóa potassium peroxydisulfate trong môi trường nước giả thải. Kết quả cho thấy FeCo-ZIFs có thể xử lý 99,2% AO7 nồng độ 30 mg/L trong vòng 20 phút ở nhiệt độ phòng, với nồng độ PDS và FeCo-ZIFs lần lượt là 0,1 g/L và 0,2 g/L. Điều này chứng tỏ FeCo-ZIFs là vật liệu tiềm năng để loại bỏ các hợp chất hữu cơ khó phân hủy trong môi trường nước, góp phần bảo vệ môi trường.

Từ khóa: *Acid orange 7, FeCo-ZIFs, potassium peroxydisulfate, thuốc nhuộm, xúc tác*

ABSTRACT

In this study, FeCo-ZIFs with highly crystalline structures were successfully synthesized in a methanol environment using a solvothermal method. The structural characteristics of FeCo-ZIFs were evaluated using advanced analytical techniques, including PXRD, FT-IR, EDX, SEM, TGA, and nitrogen adsorption analysis. FeCo-ZIFs were investigated for their catalytic ability to degrade orange acid 7 (AO7) in the presence of potassium peroxydisulfate. Factors affecting catalytic efficiency, including PDS concentration, catalyst mass, AO7 concentration, and reaction time, were examined. The study demonstrated that FeCo-ZIF could degrade 99.2% of AO7 at a concentration of 30 mg/L within 20 minutes at room temperature, with PDS and FeCo-ZIFs concentrations of 0.1 g/L and 0.2 g/L, respectively. These findings suggest that FeCo-ZIFs are a promising material for removing toxic persistent organic compounds from water, offering a sustainable method to help protect the environment.

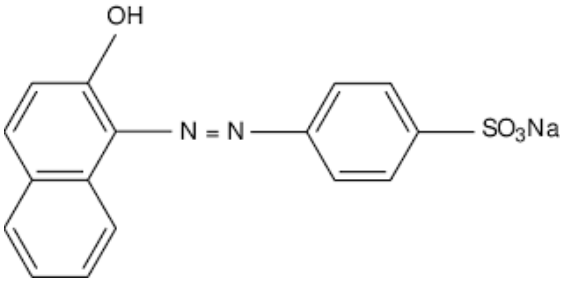
Keywords: *Acid orange 7, catalyst, dyes, FeCo-ZIFs, potassium peroxydisulfate*

1. GIỚI THIỆU

Acid Orange 7 (AO7) là một trong những loại phẩm nhuộm azo phổ biến trong ngành dệt may (Gupta et al., 2006). Tuy nhiên, AO7 có thể bị phân hủy thành các amin thơm là những hợp chất đã được công bố có khả năng gây ung thư ở người và động vật (Vinodgopal & Peller, 2003; Chung, 2016; Guo et al., 2024). Do đó, việc xử lý nước thải từ ngành dệt may có chứa AO7 với hàm lượng cao để bảo vệ môi trường và sức khỏe con người là một vấn đề rất cấp thiết và quan trọng. Có nhiều phương pháp khác nhau như hấp phụ (Gupta et al., 2006; Naraghi et al., 2017), xử lý sinh học (Mezohegyi et al., 2007; Ong et al., 2008) và các quy trình oxy hóa nâng cao (Vinodgopal & Peller, 2003),… để loại bỏ AO7 khỏi nước thải đã được nghiên cứu và công bố. Tuy nhiên, do cấu trúc vòng thơm phức tạp của loại phẩm nhuộm này khiến nó khó phân hủy và làm cho các quá trình xử lý trở nên khó khăn (He & Bishop, 1994; Davies et al., 2006; Gui et al., 2019).

Trong các phương pháp trên thì quá trình oxy hóa nâng cao (AOPs) mang lại hiệu quả cao bởi các AOPs như γ-radiolysis và sonolysis có khả năng tạo ra gốc ·OH, giúp phá hủy hoàn toàn nhóm chromophore của AO7, khoáng hóa một phần và phân hủy hoàn toàn thuốc nhuộm, với sản phẩm cuối cùng là các ion oxalate và formate (Vinodgopal & Peller, 2003). Các AOPs khác như Fenton, ozone hóa và peroxone cho thấy hiệu hiệu quả cao trong việc phân hủy AO7 nhờ vào khả năng khoáng hóa và loại bỏ carbon hữu cơ giúp nâng cao hiệu suất của quá trình xử lý các chất ô nhiễm có trong nước thải (Papić et al., 2006). Một ưu điểm nổi bật của AOPs so với các phương pháp khác là các ion carbonate trong nước thải thực tế có thể tăng cường quá trình phân hủy AO7 trong các AOPs (Rayaroth et al., 2023). Từ những ưu điểm nêu trên cho thấy AOPs là phương pháp hiệu quả để xử lý AO7 với khả năng phân hủy hoàn toàn thuốc nhuộm, tạo ra các sản phẩm cuối cùng ít độc hại hơn. Phương pháp này có thể hoạt động tốt trong điều kiện nước thải thực tế, cho thấy tiềm năng ứng dụng rộng rãi trong công nghiệp.

Chất xúc tác đóng vai trò quan trọng trong các quy trình oxy hóa nâng cao, giúp tăng tốc độ phản ứng, tạo ra các gốc tự do như hydroxyl ($^{\bullet}OH$) và sulfate ($SO4^{\bullet-}$) (Huang & Zhang, 2019; Niu et al., 2020). Xúc tác dị thể là một dạng chất xúc tác tồn tại ở pha khác với các chất phản ứng, thường là chất xúc tác rắn trong các phản ứng lỏng. Chất xúc tác dị thể có ưu điểm là dễ tách và tái sử dụng sau quá trình xúc tác phản ứng. Do đó, việc sử dụng chất xúc tác dị thể giúp đẩy nhanh quá trình phân hủy AO7 bằng AOPs là một phương pháp đầy hứa hẹn để để xử lý AO7 có trong nước thải bởi khả năng khoáng hóa hoàn toàn phẩm nhuộm dưới tác động của loại loại xúc tác này (Gui et al., 2019; Zhang, 2020).



Hình 1. Công thức cấu tạo thuốc nhuộm AO7

(Gupta et al., 2006)

Zeolitic Imidazolate Frameworks (ZIFs) là loại vật liệu được tổng hợp từ các cation kim loại (ví dụ: Co^{2+}, Zn^{2+}, Cu^{2+}, Ni^{2+}) kết hợp với imidazolate hoặc dẫn xuất của nó hình thành loại vật liệu có đặc tính nổi bật là độ xốp cao và diện tích bề mặt lớn. ZIFs đã được ứng dụng trong nhiều lĩnh vực khác nhau bao gồm xúc tác, hấp phụ và đặc biệt là xử lý nước thải (Corma & Garcia, 2008; Zhu et al., 2019; Kaur et al., 2020). ZIFs có thể được sử dụng làm chất xúc tác để phân hủy các chất ô nhiễm hữu cơ, chẳng hạn như thuốc nhuộm và thuốc trừ sâu, thông qua các quy trình oxy hóa nâng cao. Diện tích bề mặt lớn và độ xốp cao của ZIFs cung cấp nhiều vị trí hoạt động cho các phản ứng xúc tác từ đó nâng cao hiệu quả xúc tác phân hủy các chất ô nhiễm (Elaouni et al., 2022; Le et al., 2023). Các nghiên cứu gần đây về khả năng ứng dụng ZIFs như chất xúc tác xử lý phẩm nhuộm trong nước thải đã có được những thành tựu nhất định có thể được kể đến như: Co/Zn-ZIF-8 đã được báo cáo có khả năng phân hủy hơn 90% methyl orange trong vòng 50 phút (Abuzalat et al., 2022), Cu/ZIF-67 đạt khả năng phân hủy 98% Congo Red ở nồng độ 40 ppm trong vòng 50 phút (Dang et al., 2023), Zn/Co-ZIF có thể phân hủy 98,2% methylene blue trong vòng 4 phút (Nguyen et al., 2024).

Tuy nhiên, các vấn đề liên quan đến tính ổn định, phương pháp loại bỏ chất xúc tác sau xử lý, khả năng mở rộng quy mô và ứng dụng thực tế của vật liệu trong xử lý nước thải vẫn chưa được giải quyết triệt để (Ahmad et al., 2024). Bên cạnh đó, hiệu suất xúc tác của các vật liệu ZIFs có xu hướng suy giảm theo thời gian, làm hạn chế tiềm năng ứng dụng, cùng với chi phí tổng hợp cao đặt ra thách thức không nhỏ cho việc triển khai trong thực tiễn (Kholdeeva & Maksimchuk, 2021). Chính vì vậy, việc tổng hợp vật

liệu FeCo-ZIFs trong dung môi methanol bằng phương pháp nhiệt dung môi được tập trung nghiên cứu. Mục tiêu chính là xác định các điều kiện tối ưu cho quá trình xử lý AO7 trong nước. Cụ thể, vật liệu này đóng vai trò như một chất xúc tác, kích hoạt quá trình oxy hóa và thúc đẩy sự hình thành các gốc tự do từ chất oxy hóa. Các gốc tự do này tấn công và phân hủy các phân tử thuốc nhuộm AO7 một cách hiệu quả, từ đó đánh giá khả năng ứng dụng của vật liệu trong xử lý ô nhiễm môi trường.

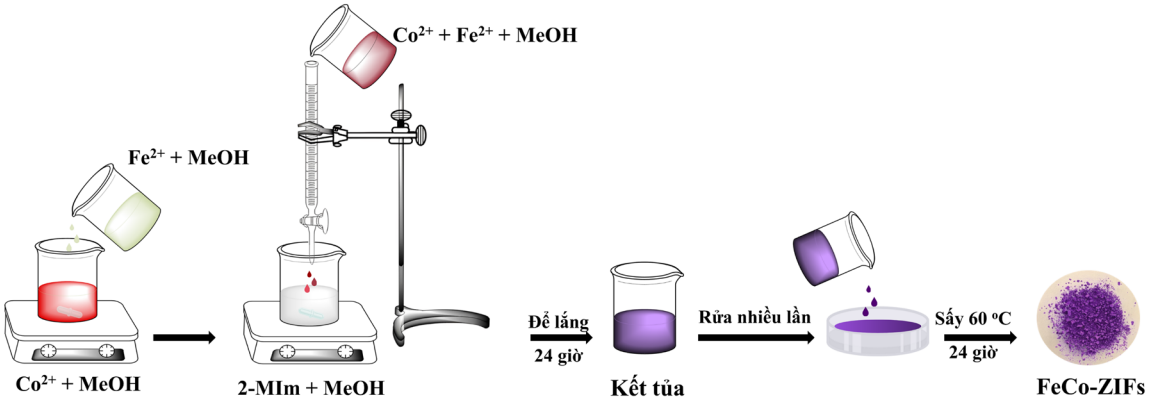
2. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Nguyên liệu

Các hóa chất và nguyên liệu được sử dụng trong nghiên cứu này bao gồm: Ligand 2-methylimidazole ($C_4H_6N_2$, 2-MIm) 99%, Acros; Cobalt (II) nitrate hexahydrate ($Co(NO_3)_2.6H_2O$), 98,5%, Trung Quốc; Iron (II) sulfate heptaphydrate ($FeSO_4.7H_2O$), 99%, Trung Quốc; Methanol (CH_3OH, MeOH), 99,5%, Trung Quốc; Acetone (C_3H_6O), 99,5%, Trung Quốc; Potassium peroxydisulfate ($K_2S_2O_8$, PDS), Xilong - Trung Quốc; Orange II sodium salt ($C_{16}H_{11}N_2NaO_4S$), Macklin-Trung Quốc.

2.2. Tổng hợp vật liệu FeCo-ZIFs

Vật liệu FeCo-ZIFs được tổng hợp bằng phương pháp nhiệt dung môi, dựa trên quy trình của Hu et al. (2018). Cụ thể, 0,608 g (2,08 mmol) $Co(NO_2)_3.6H_2O$ và 0,116 g (0,42 mmol) $FeSO_4.7H_2O$ được hòa tan riêng trong 30 mL MeOH tạo thành 2 dung dịch muối sau đó được phối trộn tạo thành 1 hỗn hợp có chứa 2 muối. Song song đó, 3,28 g (40 mmol) 2-MIm cũng được hòa tan trong 30 mL MeOH. Hỗn hợp hai muối và 2-MIm được chuẩn bị với tỉ lệ 1:16 tính theo số mol. Nhỏ từng giọt hỗn hợp $Co(NO_3)_2.6H_2O$ và $FeSO_4.7H_2O$ vào dung dịch 2-MIm. Huyền phù màu tím đỏ được hình thành sau phản ứng. Khi kết thúc phản ứng, hệ huyền phù được để lắng ở nhiệt độ phòng trong vòng 24 giờ. Kết tủa thu được được rửa lại nhiều lần bằng dung môi MeOH và sấy ở nhiệt độ 60°C sau 24h thu được FeCo-ZIFs dạng bột màu đỏ tím.



Hình 2. Sơ đồ quy tình tổng hợp FeCo-ZIFs

2.3. Thí nghiệm xúc tác loại bỏ AO7

Vật liệu FeCo-ZIFs được sử dụng để khảo sát hoạt tính xúc tác loại bỏ phẩm nhuộm AO7 với sự hiện diện của chất oxy hóa PDS bằng cách phân tán một khối lượng vật liệu thử nghiệm trong 10 ml dung dịch AO7 ở các mức nồng độ AO7, khoảng thời gian và nhiệt độ khác nhau. Sau khi kết thúc phản ứng, FeCo-ZIFs được tách ra khỏi dung dịch bằng phương pháp lọc, dung dịch sau khi lọc được phân tích trên thiết bị UV-Vis với bước sóng hấp thu cực đại là 485 nm. Hiệu suất phân hủy AO7 được tính theo phương trình sau:

$$\text{Hiệu suất xử lý AO7 (\%)} = (1-\frac{C_t}{C_0})\times 100 \quad (1)$$

Trong đó:

C0 là nồng độ ban đầu của AO7 (mg.L-1), Ct là nồng độ AO7 sau khi phân hủy (mg.L-1).

Các nhân tố như khối lượng FeCo-ZIFs và PDS, nồng độ AO7, thời gian phản ứng, chất oxy hóa được khảo sát để đánh giá hiệu quả của quá trình phân hủy.

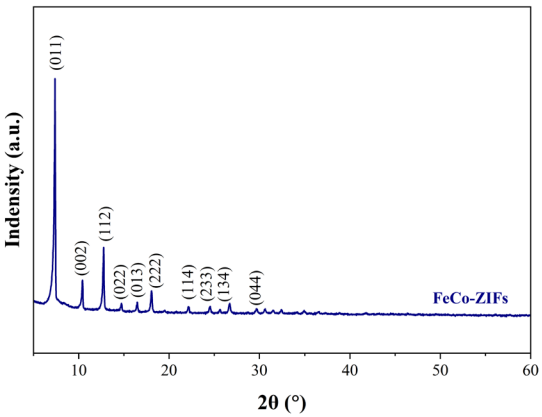
2.4. Phương pháp phân tích

Nhiễu xạ tia X dạng bột (PXRD), Empyrean – PANanlytical, góc đo 2θ từ 5º đến 80º được sử dụng để xác định cấu trúc tinh thể của vật liệu. Các nhóm chức có trong vât liệu FeCo-ZIFs được xác định bằng thiết bị phổ hồng ngoại (FT-IR) PerkinElmer MIR/NIR Frontier khoảng dao động 4000 – 400 cm^{-1}. Độ bền nhiệt của vật liệu được khảo sát trên thiết bị Liseis PT1600 từ nhiệt độ phòng đến 1000ºC với tốc độ gia nhiệt 10ºC/phút. Diện tích bề mặt riêng (theo Langmuir) của FeCo-ZIFs được khảo sát trên thiết bị Quantachrome 4000e. Kính hiển vi điện tử quét (SEM) S-4800, Horiba được sử dụng để quan sát hình thái bề mặt của tinh thể FeCo-ZIFs. Thiết bị phổ tán sắc năng lượng tia X (EDX), H-7593, Horiba được sử dụng để phân tích sự hiện diện của các nguyên tố có trong vật liệu tổng hợp được. Nồng độ AO7 trong dung dịch được đo bằng thiết bị phổ hấp thu phân tử UV – vis, Spectro UV-VIS Double Beam UVD-3500.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Phân tích cấu trúc FeCo-ZIFs

Kết quả nhiễu xạ tia X dạng bột của FeCo-ZIFs được thể hiện ở Hình 3 cho thấy các peak đặc trưng xuất hiện tại các vị trí gốc 2θ lần lượt là: 7,3; 10,3; 12,7; 14,9; 16,3; 18; 22,1; 24,9; 25,5 và 29,5º, tương ứng với các mặt (011), (002), (112), (022), (013), (222), (114), (233), (134) và (044) điều này hoàn toàn phù hợp với PXRD mô phỏng và kết quả trong nghiên cứu của Hu et al. (2018) về FeCo-ZIFs . Từ đó có thể khẳng định FeCo-ZIFs đã được tổng hợp thành công trong dung môi MeOH ở nhiệt độ phòng trong thời gian ngắn nhưng vẫn hình thành được cấu trúc tinh thể khá tốt và độ kết tinh cao.



Hình 3. Nhiễu xạ PXRD của FeCo-ZIFs

Trong nghiên cứu này, phổ hồng ngoại FT-IR được sử dụng để xác định sự hiện diện của các nhóm chức đặc trưng có trong vật liệu FeCo-ZIFs. Kết quả phân tích FT-IR cho thấy cấu trúc phân tử của FeCo-ZIFs dao động trong khoảng 500 – 4000 cm^{-1} (Hình 4a). FeCo-ZIFs được hình thành dựa trên liên kết phối trí giữa các tâm Fe^{2+}, Co^{2+} tứ diện với các liên kết hữu cơ 2-MIm tại vị trí N. Dao động kéo dài của liên kết N–H tại vị trí 1867,1 cm^{-1} trong phổ FT-IR của 2-MIm (Hình 4a) không còn hiện diện trong phổ FT-IR của FeCo-ZIFs. Điều này chứng tỏ liên kết N–H trong ligand 2-MIm đã bị thay thế bởi liên kết của ion kim loại với N hình thành vật liệu có sự kết hợp giữa thành phần vô cơ và hữu cơ (Zhou et al., 2017). Tại vị trí 1442,8 cm^{-1} là dao động giãn dài của liên kết C=N có trong phân tử 2-MIm vẫn còn hiện diện trong phổ hồng ngoại của FeCo-ZIFs với sự dịch chuyển nhẹ, tương ứng là 1423,0 cm^{-1} và 1425,0 cm^{-1}. Đáng chú ý, phổ FT-IR của FeCo-ZIFs xuất hiện các dao động đặc trưng kéo dài của vòng imidazole, hiển thị trong khoảng 550 – 1500 cm^{-1}. Thêm vào đó tại vị trí 429,0 cm^{-1} trong dao động FT-IR đối với FeCo-ZIFs có sự chuyển dịch rõ, tuy nhiên sự dịch chuyển này không được tìm thấy ở 2-MIm, điều này chứng minh các ion kim loại đã được liên kết với nguyên tử nitrogen trong 2-MIm, cụ thể là ion Co^{2+} và Fe^{2+}.

Bên cạnh việc phân tích phổ FT-IR nhằm xác định cấu trúc phân tử và các nhóm chức đặc trưng, phổ tán sắc năng lượng tia X cũng được sử dụng để biết rõ hơn về thành phần nguyên tố của FeCo-ZIFs. Phương pháp này cung cấp thông tin chi tiết về tỷ lệ nguyên tử của từng nguyên tố trong mẫu, hỗ trợ việc phân tích cấu trúc và chất lượng vật liệu tổng hợp được. Phổ tán sắc năng lượng tia X của vật liệu FeCo-ZIFs được thể hiện ở Hình 4b. Kết quả cho thấy các nguyên tố bao gồm: C, N, O, Co và đặc biệt là Fe trong mẫu với tỉ lệ nguyên tử lần lượt là 56,51; 22,92; 11,01; 6,58 và 2,4%. Các nguyên tố O và S cũng được phát hiện trên phổ EDX của mẫu với tỉ lệ nguyên tử ở mức 11,01 và 0,58%, điều điều này có thể giải thích là do các gốc SO_4^{2-} và NO_3^- có trong muối $FeSO_4$ và $Co(NO_3)_2$ chưa được làm sạch hoàn toàn gây nhiễm tạp cho mẫu.

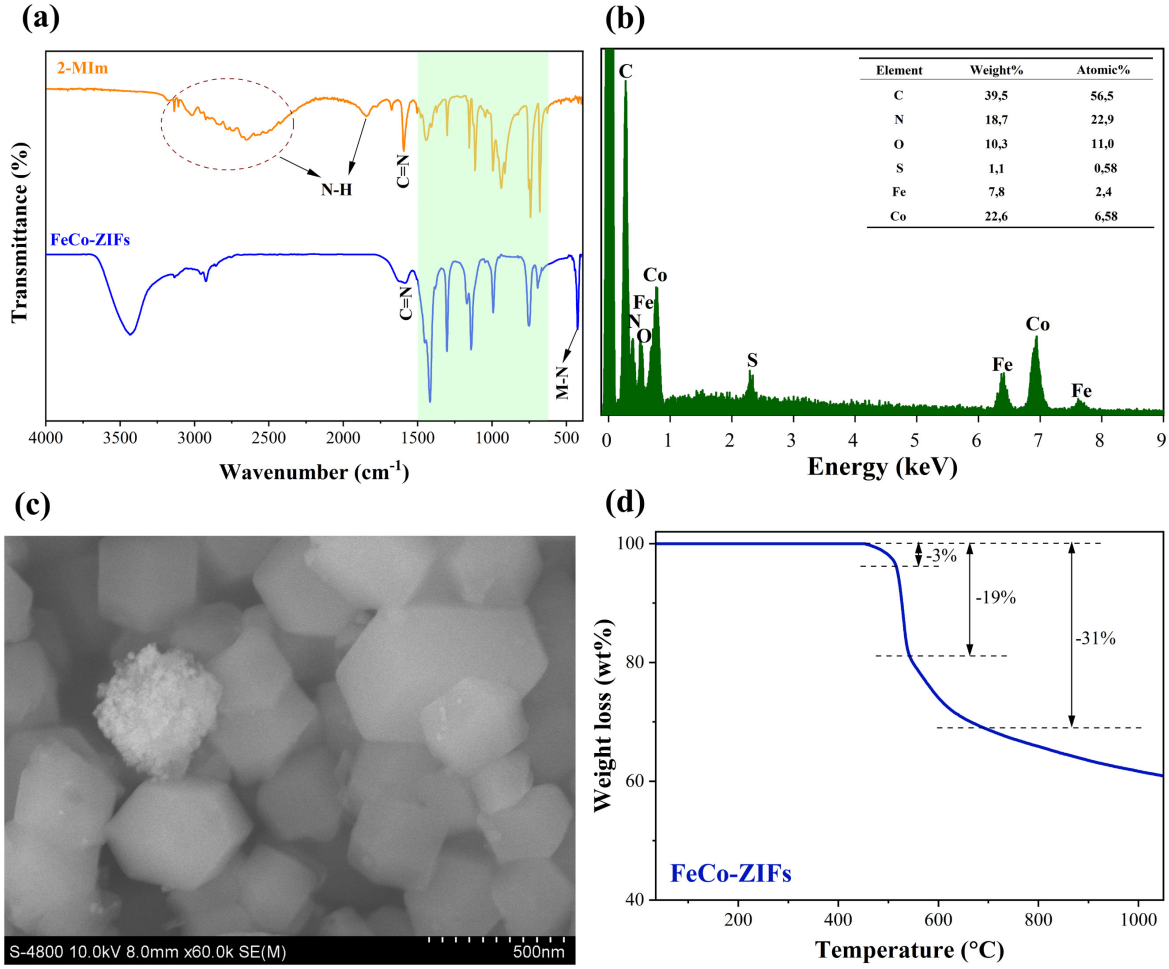
Ngoài ra, ảnh chụp SEM tinh thể FeCo-ZIFs (Hình 4c) thể hiện hình thái cấu trúc lập phương, cụ thể là khối 12 mặt đều hình thoi tương tự như nghiên cứu của Hu et al. (2018), chứng tỏ Fe^{2+} đã liên kết đồng hình với Co^{2+} và giữ được cấu trúc của tinh thể Co-ZIFs.

Đặt điểm cấu trúc tạo nên đặc tính chức năng nổi bật của nhóm vật liệu khung cơ-kim nói chung là diện tích bề mặt riêng lớn (MacGillivray et al., 2014). Kết quả từ giản đồ đẳng nhiệt hấp phụ và giải

hấp phụ N_2 cho thấy diện tích bề mặt riêng của FeCo-ZIFs theo Langmuir là 1570 $m^2.g^{-1}$ và kích thước lỗ xốp là 9,9 (Å).

Độ ổn định nhiệt chính là một trong những thông số quan trọng đối với vật liệu xúc tác. FeCo-ZIFs được phân tích nhiệt trọng lượng (TGA) để xác định các bước giảm khối lượng của mẫu vật liệu khi tăng nhiệt độ đến 1000ºC. Sự thay đổi khối lượng của vật liệu FeCo-ZIFs được trình bày trong giản đồ TGA Hình 4d. Kết quả TGA của FeCo-ZIFs cho thấy khi gia nhiệt từ nhiệt độ phòng đến khoảng 500ºC, mẫu vật liệu mất khoảng 3% về khối lượng, nguyên nhân của hiện tượng này có thể là do sự bay hơi của các vết dung môi dư hoặc tác chất chưa phản ứng còn sót lại. Các bước giảm khối lượng tiếp theo lần lượt nằm trong các khoảng nhiệt độ từ 500 đến 550 ºC và từ 550 đến 700ºC với khối lượng giảm tương ứng là 19% và 31%, bước giảm khối lượng này có thể là do FeCo-ZIFs bắt đầu bị phân hủy ở nhiệt độ 500ºC và quá trình tro hóa hoàn toàn vật liệu bắt đầu khi nhiệt độ đạt 550ºC. Từ số liệu khảo sát cho thấy FeCo-ZIFs tổng hợp được ổn định ở nhiệt độ lên đến 550ºC.

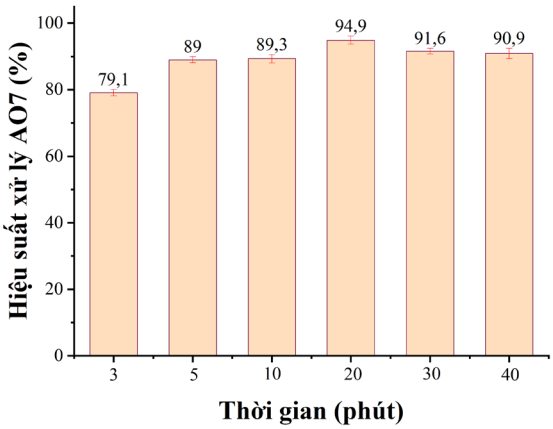
Qua những phân tích đặc trưng cấu trúc trên cho thấy vật liệu FeCo-ZIFs đã được tổng hợp thành và mang nhiều tiềm năng ứng dụng nhờ sự pha tạp của Fe^{2+} vào nền Co-ZIFs giúp cải thiện được nhược điểm kết tụ của hạt nano kim loại khi hoạt động riêng lẻ, vừa tích hợp được tính chất vượt trội của Fe^{2+} và vật liệu khung cơ-kim cấu trúc tương tự zeolite.



Hình 4. Phổ FT-IR của FeCo-ZIFs, 2-MIm (a), phổ EDX (b), ảnh SEM (c), và giản đồ TGA (d) của FeCo-ZIFs

3.2. Thí nghiệm xúc tác loại bỏ AO7

Quá trình xử lý phẩm nhuộm AO7 không chỉ diễn ra quá trình phân hủy của xúc tác thông thường, mà còn có quá trình hấp phụ do ảnh hưởng của diện tích bề mặt của vật liệu. Thời gian phản ứng là một nhân tố quan trong ảnh hưởng đến hiệu quả xử lý AO7. Hiệu quả xử lý AO7 của FeCo-ZIFs với sự hiện diện của PDS đạt giá trị 79,1% chỉ sau 3 phút. Khi thời gian phản ứng được kéo dài đến mức 5, 10 và 20 phút thì hiệu suất xử lý tăng với giá trị tương ứng là 89,0%, 89,4% và 94,9%. Hiện tượng này có thể được giải thích do thời gian càng dài thì sự khuếch tán của phẩm nhuộm và PDS vào các tâm hoạt động lớn từ đó làm tăng khả năng FeCo-ZIFs hoạt hóa PDS để sản sinh gốc $SO_4^{\bullet-}$ tạo điều kiện để phân hủy AO7. Kết quả ở thí nghiệm này được trình bày chi tiết trong đồ thị Hình 5 cho thấy mức thời gian xử lý đạt hiệu quả cao nhất là 20 phút, việc kéo dài thời gian lên 30 và 40 phút không mang lại cải thiện đáng kể, thậm chí hiệu suất có xu hướng giảm nhẹ so với thời gian xử lý 20 phút.

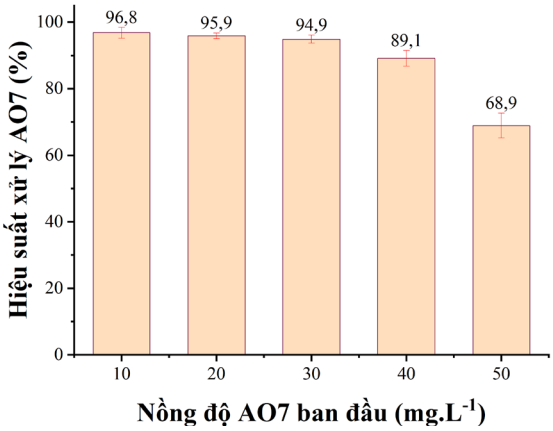


Hình 5. Ảnh hưởng của thời gian phản ứng đến hiệu suất xử lý AO7 ([AO7] = 30 mg.L^{-1}, FeCo-ZIFs = 0,1 g.L^{-1}, PDS= 0,1 g.L^{-1} và nhiệt độ phòng)

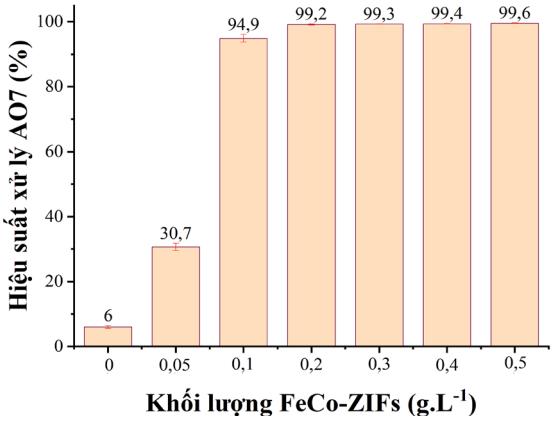
Nồng độ của phẩm nhuộm trong nước thải dao động trong khoảng rất lớn do vậy nồng độ AO7 có trong mẫu nước cần được khảo sát để xem xét ảnh hưởng của nhân tố này đến hiệu suất của quá trình. Việc khảo sát xử lý AO7 được thực hiện với một dãy các giá trị nồng độ từ 10 – 50 mg.L^{-1}. Kết quả ghi nhận được trình bày ở Hình 6. Cụ thể, khi tăng nồng độ AO7 từ 10 mg.L^{-1} lên 30 mg.L^{-1} hiệu suất xử lý có xu hướng giảm nhẹ từ 96,8% xuống 94,9%, nếu tiếp tục tăng nồng độ AO7 lên trong khoảng từ 40 mg.L^{-1} đến 50 mg.L^{-1} hiệu suất xử lý có xu hướng giảm mạnh từ 89,1% xuống 68,9%. Sự suy giảm này có thể là do sự bão hòa các vị trí hoạt động trên bề mặt chất xúc tác FeCo-ZIFs, sự thiếu hụt tương đối của chất oxy hóa PDS so với lượng chất ô nhiễm tăng lên.

Thí nghiệm cho thấy nồng độ AO7 cao nhất mà quy trình xử lý có thể xử lý đạt hiệu suất cao là 30 mg.L-1 tương ứng với hiệu suất phân hủy đạt 94,9%.

Khả năng xúc tác của FeCo-ZIFs được đánh giá thông qua quá trình phân hủy thuốc nhuộm AO7 với sự hỗ trợ của chất oxy hóa PDS. Rõ ràng, FeCo-ZIFs đóng vai trò là chất xúc tác, kích hoạt PDS sản sinh gốc SO4•– để phân hủy phẩm nhuộm AO7 (Yang et al., 2018; Zeng et al., 2020; Li et al., 2022). Do đó, khối lượng FeCo-ZIFs là yếu tố quan trọng tiếp theo cần được khảo sát trong nghiên cứu này. Kết quả của khảo sát được trình bày chi tiết trong Hình 7.



Hình 6. Ảnh hưởng của nồng độ AO7 ban đầu đến hiệu quả xử lý AO7. (thời gian = 20 phút, FeCo-ZIFs = 0,1 g.L^{-1}, PDS = 0,1 g.L^{-1}, ở nhiệt độ phòng)

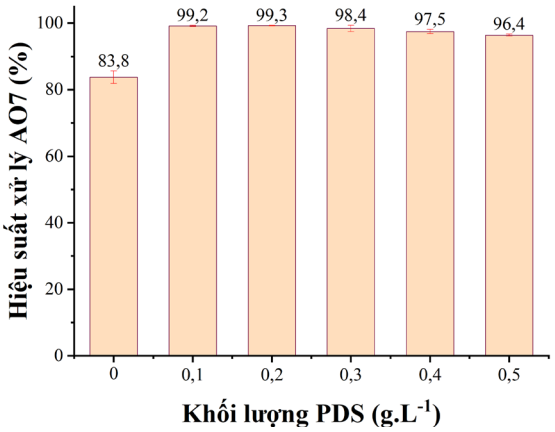


Hình 7. Ảnh hưởng khối lượng FeCo-ZIFs đến hiệu quả xử lý AO7 (thời gian 20 phút, [AO7] = 30 mg.L^{-1}, PDS = 0,1 g.L^{-1} và nhiệt độ phòng)

Kết quả cho thấy, khi không có mặt chất xúc tác (khối lượng FeCo-ZIFs tại mức 0), hiệu suất xử lý

AO7 là rất thấp chỉ đạt 6,0%, khẳng định vai trò xúc tác quan trọng của FeCo-ZIFs trong quá trình oxy hóa. Với sự gia tăng khối lượng FeCo-ZIFs từ 0,05 $g.L^{-1}$ lên 0,1 $g.L^{-1}$, hiệu suất xử lý tăng vọt từ 30,7% lên 94,9%. Điều này cho thấy sự gia tăng đáng kể số lượng các vị trí hoạt động có sẵn để kích hoạt PDS, dẫn đến quá trình phân hủy AO7 hiệu quả hơn. Đáng chú ý là, khi khối lượng FeCo-ZIFs tiếp tục tăng từ 0,2 $g.L^{-1}$ đến 0,5 $g.L^{-1}$, hiệu suất xử lý AO7 đạt đến mức rất cao và duy trì ổn định ở trên 99%. Kết quả từ thí nghiệm này cho thấy khối lượng 0,2 $g.L^{-1}$ FeCo-ZIFs là mức phù hợp được chọn để xử lý AO7 và việc tăng thêm lượng chất xúc tác không mang lại hiệu quả cải thiện đáng kể.

Ngoài việc đánh giá vai trò của khối lượng chất xúc tác FeCo-ZIFs trong hiệu quả xử lý AO7, tầm quan trọng của PDS trong quy trình oxy hóa nâng cao cũng đã được khảo sát để làm rõ hơn cơ chế và hiệu suất của quá trình. PDS là một chất oxy hóa đóng vai trò quan trọng có ảnh hưởng đáng kể trong quy trình oxy hóa nâng cao. Kết quả khảo sát thể hiện ở Hình 8 cho thấy, khi không có mặt PDS hiệu suất phân hủy AO7 đạt 83,8%. Hiệu quả xử lý này có thể đạt được do khả năng hấp phụ của vật liệu FeCo-ZIFs nhờ bản chất xốp và diện tích bề mặt riêng lớn.



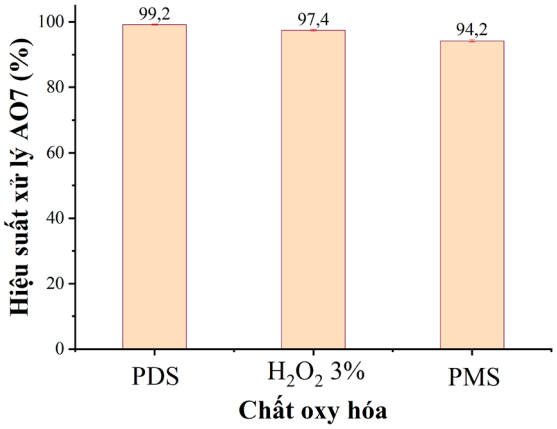
Hình 8. Ảnh hưởng của khối lượng PDS đến hiệu quả loại bỏ AO7 (thời gian 20 phút, [AO7] = 30 $mg.L^{-1}$, FeCo-ZIFs = 0,2 $g.L^{-1}$, và nhiệt độ phòng)

PDS được thêm vào quy trình nhằm cung cấp gốc tự do $SO_4^{\bullet-}$ dưới sự xúc tác của FeCo-ZIFs theo phương trình (2) và (3):

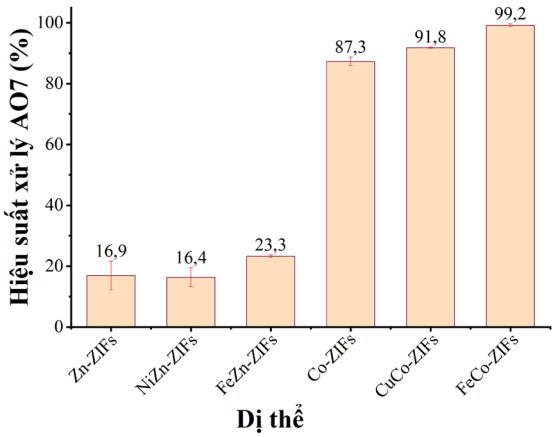
$$Fe^{2+} + S_2O_8^{2-} \rightarrow Fe^{3+} + SO_4^{\bullet-} + SO_4^{2-} \quad (2)$$

$$Co^{2+} + S_2O_8^{2-} \rightarrow Co^{3+} + SO_4^{\bullet-} + SO_4^{2-} \quad (3)$$

Ở mức khối lượng PDS 0,1 $g.L^{-1}$, 0,2 $g.L^{-1}$ và 0,3 $g.L^{-1}$ quy trình phân hủy AO7 có hiệu suất xử lý tăng và giảm ở từng khoảng nồng độ khối lượng tuy nhiên sự thay đổi này không khác biệt ở mức ý nghĩa 5%. Bên cạnh PDS thì H_2O_2 và peroxymonosulfate (PMS) là những chất oxy hóa được sử dụng phổ biến trong quy trình oxy hóa nâng cao, cả ba chất oxy hóa này được thăm dò để xem xét hiệu quả loại bỏ AO7 dưới khả năng xúc tác của FeCo-ZIFs. Từ đồ thị Hình 9 cho thấy PDS là chất oxy hóa phù hợp cho phản ứng xúc tác của FeCo-ZIFs khi cho hiệu quả loại bỏ AO7 đạt 99,2%, cao hơn khi sử dụng H_2O_2 (loại bỏ 97,4% AO7) và PMS (loại bỏ 94,2% AO7).



Hình 9. Hiệu suất loại bỏ AO7 khi sử dụng các chất oxy hóa khác



Hình 10. Hiệu suất loại bỏ AO7 của FeCo-ZIFs so với các dị thể khác

Các dị thể được sử dụng để so sánh hiệu quả loại bỏ AO7 với xúc tác FeCo-ZIFs gồm CuCo-ZIFs, Co-ZIFs, FeZn-ZIFs, ZIF-8, và NiZn-ZIFs. Thí nghiệm được thực hiện trong điều kiện 0,1 g.L-1 PDS, 0,2 g.L-1 khối lượng vật liệu, 10 mL AO7 nồng độ 30 mg.L-1, phản ứng được thực hiện ở nhiệt độ phòng trong 20 phút.

Qua quá trình khảo sát cho thấy FeCo-ZIFs có khả năng xử lý AO7 đạt hiệu quả cao hơn so với các xúc tác dị thể khác cũng như một số công bố gần đây để loại bỏ AO7 trong nước thải được trình bày ở Bảng 1 và Hình 10.

Bảng 1. So sánh hiệu quả loại bỏ AO7 giữa FeCo-ZIFs/PDS và các phương pháp khác.

Phương pháp xử lý	Hiệu suất (%)	Tham khảo
FeCo-ZIFs/PDS	99,2	Nghiên cứu này
Than hoat hóa sinh học (BAC)	99,0	(Mezohegyi et al., 2007)
Bột trà Kenya	98,4	(Naraghi et al., 2017)
Phigagmites sp.	93,0	(Davies et al., 2006)
Màng MBR	85,6	(Luu et al., 2023)

Trong nghiên cứu này, FeCo-ZIFs có khả năng loại bỏ 99,2% AO7 ở nồng độ 30 mg.L^{-1} trong khi hiệu quả xử lý AO7 của CuCo-ZIFs, Co-ZIFs, Zn-ZIFs, NiZn-ZIFs và FeZn-ZIFs đạt tương ứng là 91,8%; 87,3%; 16,9%; 16,5% và 23,27%.

4. KẾT LUẬN

Vật liệu FeCo-ZIFs đã được tổng hợp thành công bằng phương pháp nhiệt dung môi. Vật liệu này được phân tích đặc trưng cấu trúc bằng nhiều phương pháp phân tích hiện đại. Kết quả phân tích đặc trưng cấu trúc của FeCo-ZIFs hoàn toàn phù hợp với các công bố trước đây. Hơn nữa, FeCo-ZIFs được ứng dụng như một chất xúc tác để loại phẩm nhuộm AO7 với sự hiện diện của chất oxy hóa potassium peroxydisulfate. FeCo-ZIFs có khả năng phân hủy 99,2% AO7 ở nồng độ 30 mg.L^{-1} sau 20 phút xử lý ở điều kiện nhiệt độ phòng khi với các mức nhân tố như sau 0,1 g.L^{-1} PDS, 0,2 g.L^{-1} FeCo-ZIFs. Qua đó có thể thấy FeCo-ZIFs là một vật liệu tiềm năng trong việc loại bỏ các hợp chất hữu cơ bền độc hại trong nước, góp phần cung cấp một phương pháp bền vững giúp bảo vệ môi trường.

TÀI LIỆU THAM KHẢO (REFERENCES)

Abuzalat, O., Tantawy, H., Basuni, M., Alkordi, M. H., & Baraka, A. (2022). Designing bimetallic zeolitic imidazolate frameworks (ZIFs) for aqueous catalysis: Co/Zn-ZIF-8 as a cyclic-durable catalyst for hydrogen peroxide oxidative decomposition of organic dyes in water [10.1039/D2RA00218C]. *RSC Advances*, *12*(10), 6025-6036. https://doi.org/10.1039/D2RA00218C

Ahmad, U., Ullah, S., Rehman, A., Najam, T., Alarfaji, S. S., Jamshaid, M., Parkash Kumar, O., Ullah, S., Shahid, M., Ahmad Shah, S. S., & Altaf Nazir, M. (2024). ZIF-8 Composites for the Removal of Wastewater Pollutants. *ChemistrySelect*, *9*(24), e202401719-e202401719. https://doi.org/10.1002/SLCT.202401719

Chung, K. T. (2016). Azo dyes and human health: A review. *Journal of Environmental Science and Health, Part C*, *34*(4), 233-261. https://doi.org/10.1080/10590501.2016.1236602

Corma, A., & Garcia, H. (2008). Crossing the borders between homogeneous and heterogeneous catalysis: Developing recoverable and reusable catalytic systems. *Topics in Catalysis*, *48*(1-4), 8-31. https://doi.org/10.1007/S11244-008-9056-5/METRICS

Dang, G. H., Le, T. T. A., Tran, H. B., Pham, N. T. B., & Ho, T. N. T. (2023). Investigation into the catalytic activity of Cu/ZIF-67 for Congo Red degradation in the presence of hydrogen peroxide. *CTU Journal of Science*, *59*(Engineering and Technology in the Mekong Delta), 90-98. https://doi.org/10.22144/ctu.jvn.2023.033

Davies, L. C., Pedro, I. S., Novais, J. M., & Martins-Dias, S. (2006). Aerobic degradation of acid orange 7 in a vertical-flow constructed wetland. *Water Research*, *40*(10), 2055-2063. https://doi.org/10.1016/J.WATRES.2006.03.010

Elaouni, A., El Ouardi, M., Zbair, M., BaQais, A., Saadi, M., & Ait Ahsaine, H. (2022). ZIF-8 metal organic framework materials as a superb platform for the removal and photocatalytic degradation of organic pollutants: a review. *RSC Advances*, *12*(49), 31801-31817. https://doi.org/10.1039/D2RA05717D

Gui, L., Peng, J., Li, P., Peng, R., Yu, P., & Luo, Y. (2019). Electrochemical degradation of dye on TiO2 nanotube array constructed anode. *Chemosphere*, *235*, 1189-1196. https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2019.06.170

Guo, L., Shi, W., Liu, Z., Qiu, L., Lin, J., Wang, X., Yu, J., Qiu, K., Li, A., Wu, J., Meng, X., & Wang, Y. (2024). SERS Detection of Trace Carcinogenic Aromatic Amines Based on Amorphous MoO3 Monolayers. *Angewandte Chemie (International ed. in English)*, *63*(33). https://doi.org/10.1002/anie.202407597

Gupta, V. K., Mittal, A., Gajbe, V., & Mittal, J. (2006). Removal and Recovery of the Hazardous Azo Dye Acid Orange 7 through Adsorption over Waste Materials: Bottom Ash and De-Oiled Soya. *Industrial & Engineering Chemistry*

Research, *45*(4), 1446-1453. https://doi.org/10.1021/ie051111f

He, Y., & Bishop, P. L. (1994). Effect of Acid Orange 7 on Nitrification Process. *Journal of Environmental Engineering*, *120*(1), 108-121. https://doi.org/10.1061/(ASCE)0733-9372(1994)120:1(108)

Hu, Z., Guo, Z., Zhang, Z., Dou, M., & Wang, F. (2018). Bimetal Zeolitic Imidazolite Framework-Derived Iron-, Cobalt- and Nitrogen-Codoped Carbon Nanopolyhedra Electrocatalyst for Efficient Oxygen Reduction. *ACS Applied Materials & Interfaces*, *10*(15), 12651-12658. https://doi.org/10.1021/acsami.8b00512

Huang, J., & Zhang, H. (2019). Mn-based catalysts for sulfate radical-based advanced oxidation processes: A review. *Environment International*, *133*, 105141. https://doi.org/10.1016/j.envint.2019.105141

Kaur, H., Kumar, A., Koner, R. R., & Krishnan, V. (2020). Metal-organic frameworks for photocatalytic degradation of pollutants. *Nano-Materials as Photocatalysts for Degradation of Environmental Pollutants: Challenges and Possibilities*, 91-126. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818598-8.00006-7

Kholdeeva, O., & Maksimchuk, N. (2021). Metal-Organic Frameworks in Oxidation Catalysis with Hydrogen Peroxide. *Catalysts*, *11*(2).

Le, T. G., Nguyen, M. K., Nguyen, H. T. D., Tran, V. A., Gwag, J. S., & Tran, T. N. (2023). Highly efficient degradation of reactive black KN-B dye by ultraviolet light responsive ZIF-8 photocatalysts with different morphologies [10.1039/D2RA08312D]. *RSC Advances*, *13*(9), 5908-5924. https://doi.org/10.1039/D2RA08312D

Li, B., Wang, Y. F., Zhang, L., & Xu, H. Y. (2022). Enhancement strategies for efficient activation of persulfate by heterogeneous cobalt-containing catalysts: A review. *Chemosphere*, *291*(Pt 2), 132954. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.132954

Luu, D. T., Le, S. T., Dang, T. T., Hoang, T. M., Do, T. X., Dao, U. H., Nguyen, D. A., Nguyen, P. Q., & Le, K. C. (2023). Removing acid orange 7 dye from wastewater by membrane bioreactor (mbr): Effect of aeration mode and hydraulic retention time. *TNU Journal of Science and Technology*, *228*(14), 184-191. https://doi.org/10.34238/tnu-jst.8863

MacGillivray, L. R., Lukehart, C. M., & Banerjee, D. (2014). *Metal-organic framework materials*. Wiley. https://ebookcentral.proquest.com/lib/liverpool/detail.action?docID=1791968

Mezohegyi, G., Kolodkin, A., Fortuny, A., Fabregat, A., Castro, U. I., Font, J., Bengoa, C., & Stuber, F. (2007). Effective Anaerobic Decolorization of Azo Dye Acid Orange 7 in Continuous Upflow Packed-Bed Reactor Using Biological Activated Carbon System. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, *46*(21), 6788-6792. https://doi.org/10.1021/ie061692o

Naraghi, B., Zabihi, F., Biglari, H., Saeidi, M., & Narooie, M. R. (2017). Removal of Acid Orange 7 dye from aqueous solutions by adsorption onto Kenya tea pulps; granulated shape. *Electronic physician*, *9*(5), 4312-4321. https://doi.org/10.19082/4312

Nguyen, D. T., Nguyen, T. P., Hoang, H. T., Le, D. H., & Nguyen, T. L. (2024). Degradation of organic dyes by Peroxymonosulfate activated with Zn/Co-ZIF. *Vietnam Journal of Catalysis and Adsorption*, *13*(3), 17-23. https://doi.org/10.62239/JCA.2024.052

Niu, L., Wei, T., Li, Q., Zhang, G., Xian, G., Long, Z., & Ren, Z. (2020). Ce-based catalysts used in advanced oxidation processes for organic wastewater treatment: A review. *Journal of Environmental Sciences*, *96*, 109-116. https://doi.org/10.1016/j.jes.2020.04.033

Ong, S., Hirata, M., Toorisaka, E., & Hano, T. (2008). Combination of adsorption and biodegradation processes for textile effluent treatment using a granular activated carbon-bioflm confgured packed column system. *Journal of Environmental Sciences*, *20*(8), 952-956. https://doi.org/10.1016/s1001-0742(08)62192-0

Papić, S., Koprivanac, N., Vujević, D., Kušić, H., Božić, A. L., Dragičević, S. K., & Peternel, I. (2006). Advanced Oxidation Processes in Azo Dye Wastewater Treatment. *Water Environment Research*, *78*(6), 572-579. https://doi.org/10.2175/106143006x101665

Rayaroth, M. P., Boczkaj, G., Aubry, O., Aravind, U. K., & Aravindakumar, C. T. (2023). Advanced Oxidation Processes for Degradation of Water Pollutants—Ambivalent Impact of Carbonate Species: A Review. *Water*, *15*(8), 1615. https://doi.org/10.3390/w15081615

Vinodgopal, K., & Peller, J. (2003). Hydroxyl radical-mediated advanced oxidation processes for textile dyes: a comparison of the radiolytic and sonolytic degradation of the monoazo dye Acid Orange 7. *Research on Chemical Intermediates*, *29*(3), 307-316. https://doi.org/10.1163/156856703764929967

Yang, H., Zhuang, S., Hu, Q., Hu, L., Yang, L., Au, C., & Yi, B. (2018). Competitive reactions of

hydroxyl and sulfate radicals with sulfonamides in Fe2+/S2O82− system: reaction kinetics, degradation mechanism and acute toxicity. *Chemical Engineering Journal*, *339*, 32-41.

Zeng, H., Zhao, X., Zhao, F., Park, Y., & Sillanpää, M. (2020). Accelerated Fe3+/Fe2+ cycle using atomic H* on Pd/Al2O3: A novel mechanism for an electrochemical system with particle electrode for iron sludge reduction in the Fe2+/peroxydisulfate oxidation process. *Chemical Engineering Journal*, *382*, 122972.

Zhang, T. (2020). Heterogeneous Catalytic Process for Wastewater Treatment. *Advanced Oxidation Processes - Applications, Trends, and Prospects*. https://doi.org/10.5772/INTECHOPEN.90393

Zhou, K., Mousavi, B., Luo, Z., Phatanasri, S., Chaemchuen, S., & Verpoort, F. (2017). Characterization and properties of Zn/Co zeolitic imidazolate frameworks vs. ZIF-8 and ZIF-67 [10.1039/C6TA07860E]. *Journal of Materials Chemistry A*, *5*(3), 952-957. https://doi.org/10.1039/C6TA07860E

Zhu, L., Meng, L., Shi, J., Li, J., Zhang, X., & Feng, M. (2019). Metal-organic frameworks/carbon-based materials for environmental remediation: A state-of-the-art mini-review. *Journal of Environmental Management*, *232*, 964-977. https://doi.org/10.1016/J.JENVMAN.2018.12.004