



DOI:10.22144/ctujos.2026.084

NGHIÊN CỨU KHẢ NĂNG XỬ LÝ MALACHITE GREEN TRONG NƯỚC CỦA VẬT LIỆU LƯỠNG KIM CuZn-ZIFs

Nguyễn Ngọc Yên^{1,2}, Huỳnh Ngọc Như^{1,2}, Ngô Ngọc Nhật Vương^{1,2}, Hồ Ngọc Tri Tân¹ và Đặng Huỳnh Giao^{1,2,*}

¹Trường Bách khoa, Đại học Cần Thơ, Việt Nam

²Phòng thí nghiệm Ứng dụng Kỹ thuật Hóa học, Đại học Cần Thơ, Việt Nam

*Tác giả liên hệ (Corresponding author): dhgiao@ctu.edu.vn

Thông tin chung (Article Information)

Nhận bài (Received): 06/02/2026

Sửa bài (Revised): 09/03/2026

Duyệt đăng (Accepted): 17/05/2026

Title: Studies on the removal efficiency of Malachite Green in aqueous solution using bimetallic CuZn-ZIFs materials

Author(s): Nguyen Ngoc Yen^{1,2}, Huynh Ngoc Nhu^{1,2}, Ngo Ngoc Nhat Vuong^{1,2}, Ho Ngoc Tri Tan¹ and Dang Huynh Giao^{1,2,*}

Affiliation(s): ¹College of Engineering, Can Tho University, Viet Nam; ²Applied Chemical Engineering Lab, College of Engineering, Can Tho University, Viet Nam

TÓM TẮT

Trong nghiên cứu này, vật liệu lưỡng kim CuZn-ZIFs đã được tổng hợp bằng phương pháp nhiệt dung môi và được đánh giá khả năng xử lý thuốc nhuộm malachite green trong nước. Các đặc tính cấu trúc, hình thái và tính chất hóa lý của CuZn-ZIFs được xác định thông qua các phương pháp như PXRD, FT-IR, SEM, TGA, BET và EDX. CuZn-ZIFs thể hiện hình thái đa diện đặc trưng, độ bền nhiệt cao lên đến khoảng 350°C và diện tích bề mặt riêng đạt 1286 m²/g. Hiệu suất xử lý malachite green đạt 98,7% khi có sự hiện diện của 0,3 g/L CuZn-ZIFs và 0,1 g/L potassium peroxydisulfate trong 20 phút ở nhiệt độ phòng. Sau bốn chu kỳ tái sử dụng, vật liệu vẫn duy trì hiệu suất loại bỏ trên 85%, cho thấy khả năng thu hồi và tái sử dụng hiệu quả.

Từ khóa: CuZn-ZIFs, vật liệu lưỡng kim, malachite green, potassium peroxydisulfate, xúc tác

ABSTRACT

In this study, bimetallic CuZn-ZIFs material was synthesized via a solvothermal method and evaluated for its ability to remove malachite green from aqueous solutions. The structural, morphological, and physicochemical properties of CuZn-ZIFs were characterized using PXRD, FT-IR, SEM, TGA, BET, and EDX analyses. CuZn-ZIFs exhibited a characteristic polyhedral morphology, high thermal stability up to approximately 350°C, and a specific surface area of 1286 m²/g. The removal efficiency of malachite green reached 98.7% when 0.3 g/L CuZn-ZIFs and 0.1 g/L potassium peroxydisulfate were applied within 20 minutes at room temperature. After four consecutive reuse cycles, the material maintained a removal efficiency above 85%, indicating effective recovery and reuse potential.

Keywords: CuZn-ZIFs, bimetallic materials, malachite green, potassium peroxydisulfate, catalyst

1. GIỚI THIỆU

Trước sự phát triển mạnh của các ngành công nghiệp, việc xử lý nước thải, đặc biệt là nước thải chứa phẩm nhuộm bền và độc hại đã trở nên cần thiết nhằm hạn chế suy thoái môi trường nước, bảo vệ hệ sinh thái và sức khỏe con người (Al-Tohamy et al., 2022). Trong đó, Malachite green (MG), một loại thuốc nhuộm cation tổng hợp, có công thức phân tử $C_{23}H_{25}N_2Cl$, MG được sử dụng rộng rãi trong ngành dệt may, sản xuất giấy và đặc biệt là trong nuôi trồng thủy sản nhờ đặc tính kháng nấm và kháng khuẩn (Qin et al., 2024). Mặt khác, MG là một chất có độc tính cao, gây đột biến gen và ung thư ở người, đồng thời ảnh hưởng tiêu cực đến các chức năng thần kinh, hô hấp và sinh sản của sinh vật, đặc biệt MG được tích lũy trong cơ thể các loài thủy sinh mà không phân hủy hoàn toàn và lan truyền qua chuỗi thức ăn, từ đó tạo ra mối đe dọa đối với sức khỏe con người (Srivastava et al., 2004).

Cho đến nay, nhiều phương pháp đã được nghiên cứu để xử lý các hợp chất hữu cơ độc hại trong nước thải, như hấp phụ (Anbari et al., 2025), điện hóa (Sarfo et al., 2023) và quang xúc tác (Singh et al., 2023). Tuy nhiên, các phương pháp này thường gặp phải những hạn chế nhất định, đối với hấp phụ, chất ô nhiễm không được loại bỏ hoàn toàn mà chỉ được thu gom trên bề mặt chất hấp phụ, đối với điện hóa và quang xúc tác, hiệu suất xử lý khá thấp, tiêu tốn chi phí vận hành và năng lượng lớn. Chính vì thế, việc phát triển các phương pháp xử lý hiệu quả và thân thiện với môi trường đang được quan tâm nhiều hơn. Trong số đó, các quy trình oxi hóa nâng cao (AOPs) cho thấy tiềm năng vượt trội trong xử lý các hợp chất hữu cơ khó phân hủy như malachite green (MG) nhờ khả năng tạo ra các gốc oxi hóa hoạt tính (ROS) như hydroxyl ($\bullet OH$), sulfate ($SO_4\bullet^-$), superoxide ($O_2\bullet^-$) và singlet oxygen (1O_2), là các tác nhân oxi hóa mạnh trong quá trình phân hủy chất ô nhiễm (Rehman et al., 2023). Trong bối cảnh này, khung imidazolate zeolite (ZIFs), một phân nhóm của vật liệu khung kim loại – hữu cơ (MOFs), đã thu hút sự quan tâm đáng kể nhờ các đặc tính ưu việt như diện tích bề mặt lớn, độ xốp cao và cấu trúc linh hoạt (Sun et al., 2022). Đặc biệt, khi kết hợp với các tác nhân oxi hóa, ZIFs có thể đóng vai trò như chất xúc tác, góp phần thúc đẩy quá trình phân hủy chất ô nhiễm và nâng cao hiệu suất xử lý (Nagarjun & Dhakshinamoorthy, 2019). Việc tích hợp đồng thời hai ion kim loại vào cấu trúc ZIFs đã được chứng minh là giúp tăng cường hoạt tính xúc tác trong khi vẫn duy trì độ ổn định của vật liệu, cho phép loại bỏ hiệu quả các hợp chất thuốc nhuộm (Luong et al., 2022).

Trong số các hệ ZIFs đã được nghiên cứu, ZIF-8 là vật liệu được quan tâm đặc biệt và ứng dụng rộng rãi nhờ sở hữu nhiều ưu điểm nổi bật như diện tích bề mặt riêng lớn, độ xốp cao, độ bền hóa – nhiệt tốt và khả năng biến tính linh hoạt. Cấu trúc của ZIF-8 được hình thành từ các ion kim loại Zn^{2+} liên kết với phối tử hữu cơ 2-methylimidazole, tạo nên một khung mạng bền vững và ổn định (Park et al., 2006). Nhờ cấu trúc này, ZIF-8 không chỉ thể hiện tiềm năng trong lĩnh vực hấp phụ mà còn được xem là vật liệu xúc tác triển vọng trong AOPs để xử lý các chất ô nhiễm môi trường. Trong những năm gần đây, nhiều phương pháp biến tính ZIF-8 đã được đề xuất nhằm nâng cao hoạt tính xúc tác, khả năng hấp phụ cũng như độ ổn định hóa nhiệt của vật liệu, từ đó mở rộng phạm vi ứng dụng thực tiễn. Trong số đó, phương pháp pha tạp kim loại được áp dụng phổ biến, bằng cách thay thế một phần ion Zn^{2+} trong cấu trúc ZIF-8 bằng các ion kim loại chuyển tiếp khác. Điều này giúp tạo thêm các tâm hoạt động và cải thiện đáng kể hiệu suất xúc tác so với vật liệu ZIF-8 ban đầu (Taheri et al., 2020; Wang et al., 2022). Đáng chú ý, việc pha tạp ion Cu^{2+} không làm thay đổi cấu trúc khung cơ bản của vật liệu Zn-ZIFs, mà còn phù hợp với AOPs. Điển hình trong nghiên cứu của Nguyen et al. (2023), CuZn-ZIFs cho hiệu suất xử lý dibenzofuran (DBF) đạt hơn 90% trong khi Zn-ZIFs chỉ đạt 80%. Hơn nữa, hiệu suất xử lý DBF đạt trên 80% sau 5 lần thu hồi và tái sử dụng vật liệu CuZn-ZIFs. Qua đó nhận thấy CuZn-ZIFs có tiềm năng ứng dụng cao, đồng thời cung cấp cơ sở khoa học cho việc phát triển các vật liệu hiệu quả trong xử lý nước và môi trường (Yang et al., 2023).

Nhằm phát huy tiềm năng ứng dụng của vật liệu ZIFs trong các quá trình oxi hóa nâng cao hướng tới xử lý hiệu quả các chất ô nhiễm, vật liệu lưỡng kim CuZn-ZIFs được tổng hợp thông qua việc đưa ion Cu^{2+} vào cấu trúc Zn-ZIFs. Vật liệu thu được được sử dụng như một chất xúc tác dị thể trong quá trình loại bỏ MG, đồng thời khảo sát ảnh hưởng của các thông số vận hành như hàm lượng chất oxi hóa, lượng xúc tác, nồng độ chất ô nhiễm ban đầu, thời gian và nhiệt độ phản ứng. Ngoài ra, các đánh giá về khả năng thu hồi và tái sử dụng của vật liệu cũng được thực hiện, hướng đến một trong những tiêu chí của hóa học xanh toàn cầu.

2. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Hóa chất

Các hóa chất được sử dụng trong nghiên cứu bao gồm 2-methylimidazole ($C_4H_6N_2$, 2-MIm, 99%) được cung cấp bởi hãng Acros Organics. Methanol (MeOH, 99,5%), zinc nitrate hexahydrate

($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 99%), copper(II) nitrate trihydrate ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 99%) và potassium peroxydisulfate ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, PDS, 99,5%) được mua từ hãng Xilong. Ngoài ra, malachite green ($\text{C}_{23}\text{H}_{25}\text{N}_2\text{Cl}$, MG) được sử dụng trong quá trình thí nghiệm từ hãng Zhanyun. Tất cả các hóa chất đều được dùng trực tiếp mà không tiến hành tinh chế thêm.

2.2. Tổng hợp vật liệu CuZn-ZIFs

Vật liệu lưỡng kim CuZn-ZIFs được tổng hợp bằng phương pháp nhiệt dung môi có hỗ trợ siêu âm theo quy trình của Wang et al. (2022) với một số điều chỉnh phù hợp. Đầu tiên, hòa tan riêng biệt 0,650 g $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (0,0025 mol) trong 10 mL methanol và 2,2275 g $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,0075 mol) trong 20 mL methanol. Sau đó, thực hiện trộn lẫn và khuấy đồng nhất hai dung dịch muối này. Tiếp theo, dung dịch hai muối được nhỏ giọt vào cốc thủy tinh chứa 2-methylimidazole (2,463 g, 0,03 mol) đã được hòa tan trong 30 mL methanol. Hỗn hợp phản ứng được khuấy ở điều kiện nhiệt độ phòng ($28 \pm 2^\circ\text{C}$) trong khoảng 10 phút, sau đó tiến hành xử lý siêu âm bằng máy siêu âm Ovan BUS 10 (công suất 200 W, tần số siêu âm 40kHz) ở 60°C trong 15 phút nhằm thúc đẩy quá trình tạo khung. Sau khi kết thúc siêu âm, hệ phản ứng được để yên ở nhiệt độ phòng trong vòng 24 giờ để hoàn tất quá trình kết tinh. Kết thúc phản ứng, sản phẩm rắn được thu hồi bằng phương pháp ly tâm, tạo thành kết tủa bột màu hồng nhạt. Vật liệu được rửa nhiều lần bằng methanol để loại bỏ các tạp chất, sau đó sấy khô ở 60°C trong 24 giờ. Vật liệu Zn-ZIFs được tổng hợp tương tự như quy trình trên nhưng thay số mol muối $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ bằng muối $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

2.3. Các phương pháp phân tích đặc trưng cấu trúc CuZn-ZIFs

Cấu trúc tinh thể của vật liệu được phân tích bằng phương pháp nhiễu xạ tia X trên mẫu bột (PXRD, Empryean-PANalytical). Các nhóm chức đặc trưng trong vật liệu CuZn-ZIFs được xác định thông qua phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FT-IR, Nicolet iS10), đo trong vùng số sóng từ 4000 đến 500 cm^{-1} . Đặc điểm hình thái và cấu trúc bề mặt của tinh thể CuZn-ZIFs được khảo sát bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM, Hitachi S-4800). Diện tích bề mặt riêng của vật liệu được xác định dựa trên mô hình hấp phụ Brunauer-Emmett-Teller (BET, Quantachrome). Khả năng ổn định nhiệt được đánh giá bằng phân tích nhiệt trọng lượng (TGA, LabSys Evo TG-DSC 1600) trong khoảng nhiệt độ từ nhiệt độ phòng đến 800°C . Thành phần nguyên tố của vật liệu được xác định bằng kỹ thuật phổ tán sắc năng

lượng tia X (EDX, JSM-6510LV). Máy quang phổ UV-Vis (Spectro UV-VIS Double Beam UVD-3500) được sử dụng để phân tích phổ hấp thụ của MG, thiết lập đường chuẩn để tính toán nồng độ còn lại và hiệu suất xử lý.

2.4. Khảo sát hoạt tính xúc tác, khả năng thu hồi và tái sử dụng của vật liệu CuZn-ZIFs

Hoạt tính xúc tác của vật liệu CuZn-ZIFs được đánh giá thông qua các thí nghiệm oxi hóa nâng cao trong môi trường dung dịch, nhằm làm rõ khả năng xử lý chất màu hữu cơ trong nước của vật liệu. Trong mỗi thí nghiệm, một lượng CuZn-ZIFs kết hợp với chất oxi hóa PDS được phân tán vào 10 mL dung dịch MG với nồng độ xác định, sau đó khuấy liên tục trong suốt thời gian phản ứng. Khi phản ứng kết thúc, pha rắn được tách ra bằng phương pháp lọc, còn pha lỏng được phân tích bằng phổ UV-Vis tại bước sóng hấp thụ đặc trưng của MG (617 nm) để xác định nồng độ MG còn lại. Các yếu tố ảnh hưởng đến hiệu suất xử lý MG được khảo sát bằng phương pháp luân phiên từng biến, bao gồm khối lượng CuZn-ZIFs, khối lượng PDS, nồng độ ban đầu của MG, thời gian và nhiệt độ phản ứng, giúp đánh giá rõ ràng vai trò của từng yếu tố đối với quá trình xử lý. Mỗi thí nghiệm được tiến hành lặp lại tối thiểu 3 lần. Hiệu suất xử lý được xác định dựa trên phương trình 1.

$$H(\%) = \frac{C_0 - C_t}{C_0} 100\% \quad (1)$$

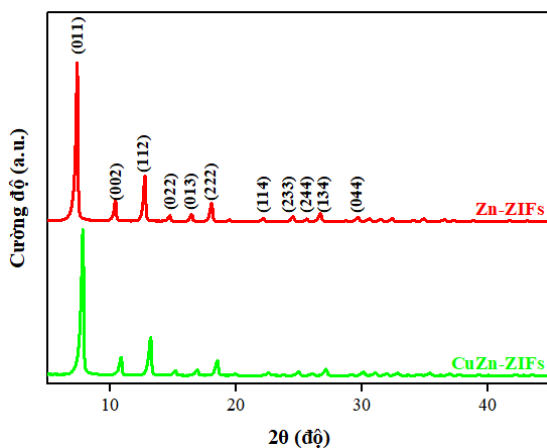
Trong đó, C_0 là nồng độ MG ban đầu (mg/L) và C_t là nồng độ MG còn lại (mg/L).

Ngoài ra, hiệu suất xử lý MG giữa CuZn-ZIFs và xúc tác khác được so sánh bằng việc thay đổi CuZn-ZIFs thành xúc tác đồng thể ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ và 2-MIm) hay dị thể (Co-ZIFs, ZnCo-ZIFs và CuCo-ZIFs) dưới điều kiện khảo sát thu được. Vật liệu Co-ZIFs, ZnCo-ZIFs và CuCo-ZIFs được tổng hợp dựa trên các công bố trước đây (Giao et al., 2020; Luong et al., 2022; Şahin et al., 2018). Khả năng thu hồi và tái sử dụng của vật liệu CuZn-ZIFs được đánh giá sau khi xác định được các thông số của những yếu tố ảnh hưởng đến quá trình xử lý MG. Cụ thể, sau khi xử lý MG ở điều kiện đã xác định, CuZn-ZIFs được tách bằng cách lọc, rửa ly tâm với MeOH và sấy theo quy trình tổng hợp. Vật liệu sau khi sấy tiếp tục được tái sử dụng cho quá trình xử lý MG.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Phân tích đặc trưng cấu trúc

Vật liệu CuZn-ZIFs đã được tổng hợp thành công bằng phương pháp nhiệt dung môi trong MeOH dưới điều kiện thí nghiệm là nhiệt độ phòng và áp suất khí quyển, giản đồ PXRD của CuZn-ZIFs được thể hiện ở Hình 1. Các mẫu Zn-ZIFs và CuZn-ZIFs được phân tích trong phạm vi 2θ từ 5° đến 40° . Kết quả cho thấy, vật liệu Zn-ZIFs có các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng xuất hiện ở các giá trị 2θ là $7,4^\circ$, $10,4^\circ$, $12,7^\circ$, $14,7^\circ$, $16,5^\circ$ và $18,0^\circ$, tương ứng với các mặt phẳng tinh thể (011), (002), (112), (222), (113) và (222). Ngoài ra, PXRD của CuZn-ZIFs thể hiện các đỉnh nhiễu xạ ở vị trí tương tự như của Zn-ZIFs, cho thấy cấu trúc khung của ZIF-8 được giữ nguyên sau khi kết hợp Cu. Điều này cho thấy rằng, khi đưa các ion Cu^{2+} vào Zn-ZIF, pha tinh thể của chúng không bị thay đổi dẫn đến sự hình thành CuZn-ZIFs với cấu trúc được duy trì toàn vẹn.

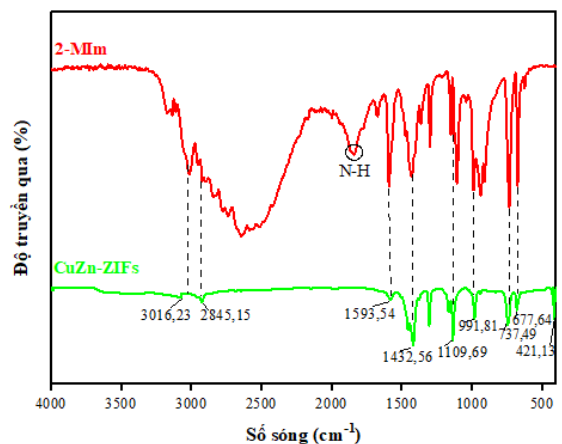


Hình 1. Nhiễu xạ PXRD của vật liệu Zn-ZIFs và CuZn-ZIFs

Nhằm xác định sự hiện diện của các nhóm chức đặc trưng trong vật liệu đã tổng hợp, kỹ thuật phân tích phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FT-IR) đã được tiến hành.

Phổ FT-IR của vật liệu CuZn-ZIFs được so sánh trực tiếp với phổ của phối tử 2-MIm nhằm làm rõ đặc điểm cấu trúc và sự hình thành khung vật liệu. Hình 2 trình bày phổ FT-IR của 2-MIm và CuZn-ZIFs trong khoảng $4000 - 500 \text{ cm}^{-1}$. Phổ của 2-MIm thể hiện dải hấp thụ đặc trưng của dao động kéo giãn N-H tại khoảng $3016,23 \text{ cm}^{-1}$, cùng với các đỉnh dao động C=N và C-N của vòng imidazole tại khoảng $1593,54$ và $1432,56 \text{ cm}^{-1}$, phản ánh đặc điểm cấu trúc của phối tử tự do (Zhang et al., 2018). Đáng chú ý, ở CuZn-ZIFs, sự vắng mặt của dải N-H cho thấy

kết quả phối trí hiệu quả giữa ion kim loại vào cấu trúc vật liệu thông qua nguyên tử nitơ của 2-MIm (James & Lin, 2017). Đồng thời, các đỉnh hấp thụ đặc trưng trong vùng $421,13 \text{ cm}^{-1}$ xác nhận sự hình thành liên kết M-N, xác nhận sự hình thành khung zeolitic imidazolate ổn định (Mani et al., 2023). Sự dịch chuyển nhẹ của các đỉnh đặc trưng phản ánh sự tham gia của ion Cu^{2+} vào cấu trúc mà không làm suy giảm tính toàn vẹn của khung mạng. Nhìn chung, kết quả FT-IR khẳng định sự hình thành thành công của vật liệu lưỡng kim CuZn-ZIFs thông qua cơ chế phối trí kim loại-phối tử.



Hình 2. FT-IR của vật liệu CuZn-ZIFs và 2-MIm

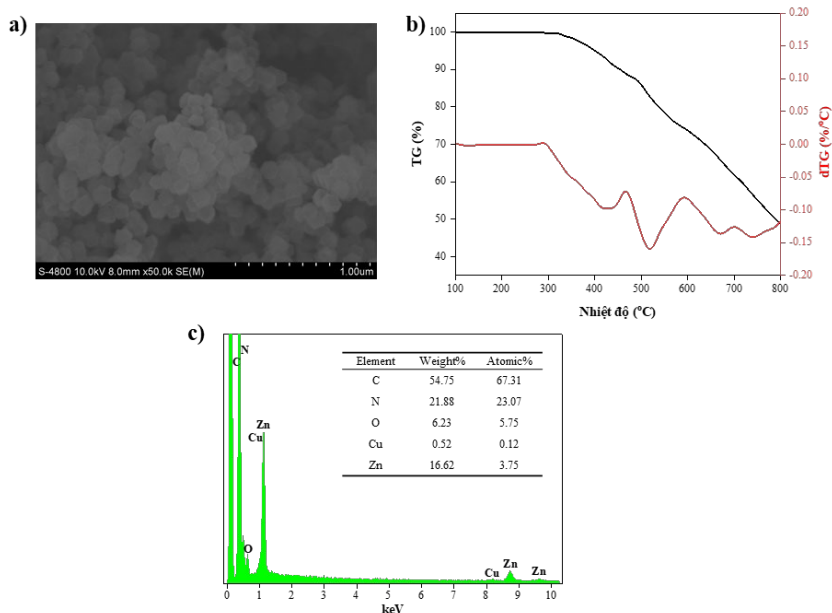
Dựa trên kết quả phân tích BET kết hợp với quan sát hình thái bề mặt bằng SEM, có thể đánh giá đặc điểm cấu trúc của vật liệu CuZn-ZIFs. Kết quả cho thấy CuZn-ZIFs được tổng hợp trong nghiên cứu này sở hữu diện tích bề mặt riêng đạt khoảng $1286 \text{ m}^2/\text{g}$, cùng thể tích mao quản $0,64 \text{ cm}^3/\text{g}$ và kích thước mao quản trung bình $1,61 \text{ nm}$. Các thông số này phản ánh sự hình thành hệ mao quản vi mô, tạo điều kiện thuận lợi cho quá trình tiếp cận và khuếch tán của các phân tử phản ứng đến các tâm hoạt động trên bề mặt vật liệu. Bảng 1 cho thấy kích thước và thể tích mao quản của vật liệu CuZn-ZIFs trong nghiên cứu này tương đương với các công trình đã công bố trước đây. Kết quả chứng minh rằng vật liệu CuZn-ZIFs cấu trúc xốp đã được tổng hợp thành công.

Hình thái bề mặt và đặc điểm cấu trúc của vật liệu CuZn-ZIFs tiếp tục được khảo sát bằng SEM. Kết quả được trình bày ở Hình 3 cho thấy kết quả SEM của CuZn-ZIFs tại các độ phóng đại $\times 50.0\text{k}$. Các hạt vật liệu có hình thái tương đối đồng nhất, chủ yếu là đa diện hình thoi mười hai mặt – đặc trưng của các vật liệu ZIF-8. Các hạt phân bố sát

nhau, phản ánh mức độ kết tinh cao và sự hình thành khung cấu trúc ổn định trong quá trình tổng hợp. Bề mặt hạt tương đối nhẵn và ranh giới tinh thể rõ nét, cho thấy quá trình phối trí kim loại–phối tử diễn ra hiệu quả. Ở độ phóng đại cao, kích thước hạt trung bình của CuZn-ZIFs được ước tính trong khoảng 100–200 nm. Đáng chú ý, không quan sát thấy hiện tượng nứt vỡ hay biến dạng hình thái đáng kể của các hạt tinh thể, việc đưa Cu^{2+} vào khung Zn-ZIFs không gây ảnh hưởng đến sự phát triển cấu trúc. Điều này chứng tỏ rằng Cu^{2+} có khả năng tham gia thay thế một phần vị trí Zn^{2+} trong mạng khung ZIFs một cách đồng đều. Sự phù hợp giữa kết quả SEM, BET với các phân tích FT-IR và PXRD đã được trình bày trước đó đã chứng minh rằng vật liệu CuZn-ZIFs đã được tổng hợp thành công với mức độ đồng nhất về hình thái, cấu trúc tinh thể ổn định và diện tích bề mặt riêng lớn, góp phần nâng cao hiệu quả của vật liệu trong các ứng dụng xử lý nước thải.

Thành phần nguyên tố và sự phân bố kim loại trong vật liệu CuZn-ZIFs được khảo sát bằng phổ

tán xạ năng lượng tia X (EDX). Phổ EDX cho thấy sự hiện diện rõ ràng của các nguyên tố C, N và O, đặc trưng cho khung hữu cơ imidazolate của vật liệu ZIFs, đồng thời xác nhận sự tồn tại của hai kim loại Zn và Cu trong cấu trúc. Kết quả phân tích bán định lượng cho thấy hàm lượng C và N chiếm tỷ lệ khối lượng chủ yếu, lần lượt đạt khoảng 54,75 wt.% và 21,88 wt.%, phản ánh sự hình thành đầy đủ của khung phối tử hữu cơ. Nguyên tố O xuất hiện với hàm lượng tương đối thấp 6,23 wt.%, có thể liên quan đến các nhóm chức bề mặt hoặc các phân tử dễ bay hơi còn lưu giữ trong hệ mao quản. Đáng chú ý, Cu và Zn được phát hiện với hàm lượng lần lượt là 0,52 wt.% và 16,62 wt.%, chứng tỏ Cu đã được đưa thành công vào vật liệu Zn-ZIFs. Mặc dù hàm lượng Cu tương đối thấp so với Zn, sự hiện diện đồng thời của cả hai kim loại cho thấy quá trình pha tạp Cu^{2+} vào khung ZIFs diễn ra hiệu quả mà không hình thành các pha riêng biệt. Kết quả EDX hoàn toàn phù hợp với các phân tích FT-IR, PXRD và SEM đã trình bày, qua đó củng cố bằng chứng về sự hình thành thành công của vật liệu CuZn-ZIFs với thành phần nguyên tố phù hợp và cấu trúc ổn định.



Hình 3. Ảnh SEM (a), giản đồ TGA (b) và phổ EDX (c) của vật liệu CuZn-ZIFs

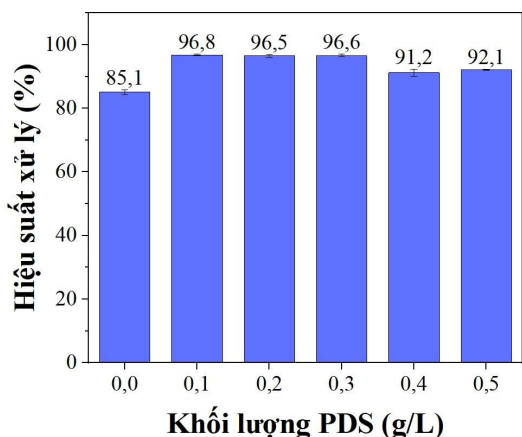
Phân tích nhiệt trọng lượng (TGA) kết hợp với đường đạo hàm khối lượng (DTG) được sử dụng để đánh giá độ bền nhiệt của vật liệu CuZn-ZIFs. Kết quả cho thấy khối lượng mẫu hầu như không thay đổi trong khoảng từ nhiệt độ phòng đến xấp xỉ 350°C, phản ánh độ bền nhiệt của vật liệu và xác nhận sự vắng mặt của nước hấp phụ cũng như dung môi còn sót lại trong hệ mao quản. Khi nhiệt độ tiếp

tục tăng, một giai đoạn suy giảm khối lượng rõ rệt xuất hiện tại khoảng 450°C với mức mất khối lượng khoảng 15%, được quy cho sự phân hủy của phối tử hữu cơ và sự suy yếu của khung mạng CuZn-ZIFs. Ở vùng nhiệt độ cao hơn, đặc biệt quanh 500°C, đường DTG ghi nhận một đỉnh cường độ mạnh kèm theo sự giảm khối lượng khoảng 29% so với ban đầu, cho thấy quá trình phân hủy gần như hoàn toàn

của cấu trúc hữu cơ cùng với sự oxi hóa các phần còn lại. Tiến gần về 800°C, khối lượng của mẫu tiếp tục giảm, tương ứng với sự hình thành các oxide kim loại Cu và Zn có độ bền nhiệt cao. Nhìn chung, kết quả TGA/DTG khẳng định CuZn-ZIFs sở hữu độ ổn định nhiệt đáng kể, trong đó cấu trúc khung được duy trì tốt dưới 350°C, đáp ứng yêu cầu cho các ứng dụng xúc tác trong xử lý môi trường.

3.2. Khả năng xúc tác của CuZn-ZIFs với sự hiện diện của PDS

Trong nghiên cứu này, chất nhuộm MG được loại bỏ dựa trên quy trình AOPs khi có mặt chất oxi hóa PDS và xúc tác CuZn-ZIFs. Trong hệ CuZn-ZIFs/PDS, CuZn-ZIFs đóng vai trò chính trong việc kích hoạt PDS sản sinh các gốc tự do như sulfate ($\text{SO}_4^{\bullet-}$) và hydroxyl (HO^{\bullet}). Chính vì thế, khối lượng PDS là yếu tố đầu tiên được khảo sát từ 0 đến 0,5 g/L. Kết quả được thể hiện ở Hình 4 cho thấy khi có mặt PDS hiệu suất xử lý MG đã tăng lên đáng kể.



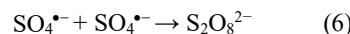
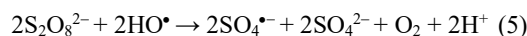
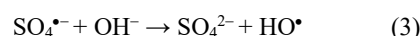
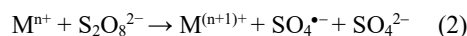
Hình 4. Ảnh hưởng của khối lượng PDS đến hiệu suất xử lý MG

Ghi chú: Khối lượng CuZn-ZIFs: 0,3 g/L, [MG]: 30 mg/L, thời gian 30 phút, nhiệt độ phòng

Cụ thể, ở 0,1 g/L PDS, hiệu suất đã đạt 96,8%, tăng hơn 10% so với giá trị 85,1% (0 g/L PDS). Song, hiệu suất duy trì ở mức cao và ổn định, đạt lần lượt 96,5% và 96,6% khi nồng độ PDS được sử dụng tương ứng là 0,2 và 0,3 g/L. Kết quả cho thấy sự hiện diện đồng thời của hệ xúc tác CuZn-ZIFs đã đẩy nhanh quá trình phân hủy PDS, từ đó tạo các gốc tự do có khả năng oxi hóa cao theo phương trình 3, 4 và 5 (Li et al., 2020). Trái lại, hiệu suất xử lý MG lại giảm khi lượng PDS ở mức 0,4 g/L và 0,5 g/L, hiệu suất lần lượt đạt 91,2% và 92,1%. Nguyên nhân của sự sụt giảm hiệu suất có thể bắt nguồn từ việc nồng độ PDS quá cao, kích hoạt các phản ứng cạnh tranh giữa PDS và các gốc tự do, dẫn đến các

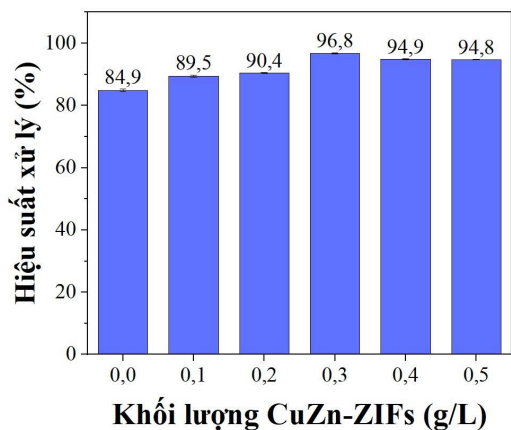
phản ứng phụ không mong muốn như phương trình 6. Quá trình này làm chuyển hóa gốc tự do có tính oxi hóa mạnh thành những gốc tự do có hoạt tính thấp hơn và làm suy giảm hiệu suất chung của hệ (Kumari & Pulimi, 2023). Theo đó, việc sử dụng lượng lớn PDS gây ảnh hưởng đến hiệu suất xử lý và làm tăng chi phí hóa chất nên 0,1 g/L PDS đã được chọn là yếu tố tốt nhất cho các nghiên cứu tiếp theo.

Nghiên cứu tiếp theo được thực hiện là khảo sát ảnh hưởng của khối lượng xúc tác CuZn-ZIFs đến hiệu suất xử lý MG. Các yếu tố cố định, bao gồm 0,1 g/L PDS, 30 mg/L MG, thời gian 30 phút và nhiệt độ phòng. Kết quả được trình bày ở Hình 5. Từ mức 0 đến 0,2 g/L CuZn-ZIFs, hiệu suất xử lý MG tăng từ 84,9 lên 90,4 %, đạt 96,8% khi khối lượng CuZn-ZIFs là 0,3 g/L. Kết quả cho thấy hiệu suất tăng dần khi bổ sung CuZn-ZIFs vào hệ phản ứng và giảm khi vượt quá mức 0,3 g/L xúc tác. Ở mức 0 g/L xúc tác, hệ chỉ tồn tại PDS, lượng gốc oxy hóa ít, hiệu suất xử lý thấp. Ngược lại, khi có mặt vật liệu xúc tác, các tâm kim loại Cu^{2+} và Zn^{2+} đồng thời tham gia vào quá trình kích hoạt PDS tạo ra lượng lớn gốc tự do có tính oxi hóa khử cao như phương trình 2 (Sun et al., 2024). Tương tự như vậy, khi tăng khối lượng xúc tác, lượng lớn gốc tự do có hoạt tính cao nhưng không có tính chọn lọc dẫn đến các phản ứng tự triệt tiêu lẫn nhau, làm giảm hiệu suất xử lý và gây tốn chi phí sử dụng vật liệu. Do đó, việc sử dụng lượng dư CuZn-ZIFs là không cần thiết và khối lượng CuZn-ZIFs ở mức 0,3 g/L được chọn cho các thí nghiệm tiếp theo.



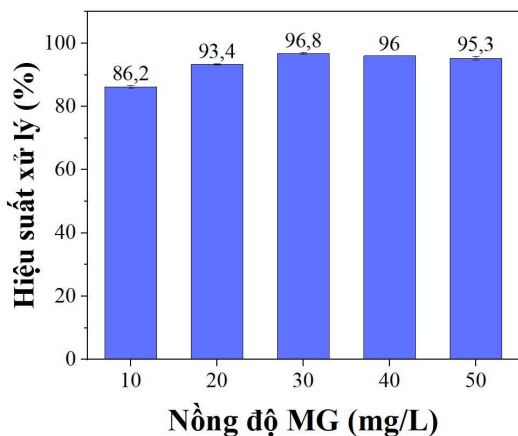
Nồng độ chất nhuộm MG được thay đổi từ 10 đến 50 mg/L, trong khi cố định khối lượng CuZn-ZIFs 0,3 g/L, khối lượng PDS 0,1 g/L, thời gian 30 phút và nhiệt độ phòng. Kết quả được thể hiện tại Hình 6 cho thấy hiệu suất xử lý MG đạt 86,2% tại nồng độ 10 mg/L và tiếp tục cải thiện rõ rệt đạt 93,4% (20 mg/L) và 96,8% (30 mg/L). Điều này chứng tỏ hệ xúc tác hoạt động hiệu quả ngay cả khi nồng độ chất ô nhiễm tăng cao. Kết quả này được giải thích do các gốc tự do có hoạt tính cao nhưng thiếu tính chọn lọc, nồng độ MG thấp làm giảm xác

suất và chạm giữa các gốc tự do và phân tử MG với nhau. Song, các gốc tự do có xu hướng tương tác và triệt tiêu lẫn nhau, dẫn đến sự suy giảm hiệu suất xử lý của hệ thống. Ngoài ra, khi nồng độ MG tăng cao trong khi lượng gốc tự do sinh ra không đổi, sự thiếu hụt của các gốc tự do so với số lượng phân tử chất nhuộm MG dẫn đến giảm hiệu suất xử lý. Do đó, 30 mg/L được xác định là nồng độ MG cho hiệu suất xử lý tốt nhất và được chọn cho các thí nghiệm tiếp theo.



Hình 5. Ảnh hưởng của khối lượng CuZn-ZIFs đến hiệu suất xử lý MG

Ghi chú: Khối lượng PDS: 0,1 g/L, [MG]: 30 mg/L, thời gian 30 phút, nhiệt độ phòng



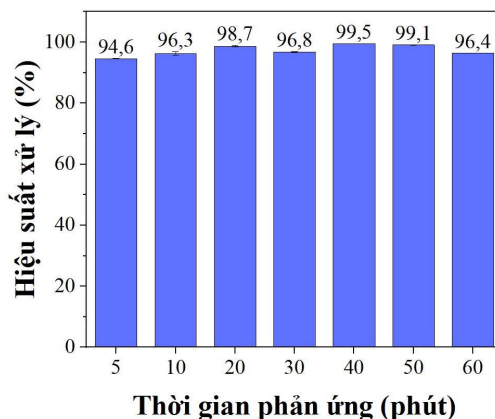
Hình 6. Ảnh hưởng của nồng độ MG đến hiệu suất xử lý MG

Ghi chú: (khối lượng CuZn-ZIFs: 0,3 g/L, khối lượng PDS: 0,1 g/L, thời gian 30 phút, nhiệt độ phòng)

Các thí nghiệm đánh giá ảnh hưởng của thời gian phản ứng đến hiệu suất xử lý MG được thực hiện từ 5 đến 60 phút. Cụ thể, Hình 7 cho thấy hiệu suất xử

lý MG tăng dần và đạt 98,7% sau 20 phút phản ứng, trước khi tiến tới trạng thái ổn định trong thời gian còn lại của quá trình khảo sát. Thời gian phản ứng kéo dài tạo điều kiện cho quá trình kích hoạt PDS sản sinh thêm nhiều gốc tự do, từ đó tấn công triệt để các phân tử MG. Hiệu suất đạt trạng thái cân bằng tại mốc 20 phút khi đạt 98,7%, do đó đây được chọn là thời gian tối ưu cho hệ xúc tác CuZn-ZIFs/PDS trong việc xử lý MG.

Nhiệt độ là yếu tố cuối cùng được khảo sát trong điều kiện phản ứng bao gồm 0,3 g/L CuZn-ZIFs, 0,1 g/L PDS, 30 mg/L MG và 20 phút phản ứng. Hình 8 cho thấy hiệu suất loại bỏ MG đạt tốt nhất ở nhiệt độ phòng $- 28 \pm 2^\circ\text{C}$ (98,7%) và giảm nhẹ khi nhiệt độ tăng lên $40-60^\circ\text{C}$ (duy trì khoảng 97,2 - 97,7%). Sự ổn định này nhờ vào khung cấu trúc của CuZn-ZIFs có độ bền nhiệt lên đến 350°C và diện tích bề mặt riêng theo BET đạt $1286 \text{ m}^2/\text{g}$. Do đó, nhiệt độ cao có thể gây ra các biến đổi bề mặt nhẹ hoặc thúc đẩy quá trình hấp phụ-giải hấp MG, làm giảm hiệu suất tổng thể nhưng không đáng kể. Xét về mặt thực tiễn, nhiệt độ phòng được xem là yếu tố tốt nhất đảm bảo quá trình tránh lãng phí năng lượng.



Hình 7. Ảnh hưởng của thời gian phản ứng đến hiệu suất xử lý MG

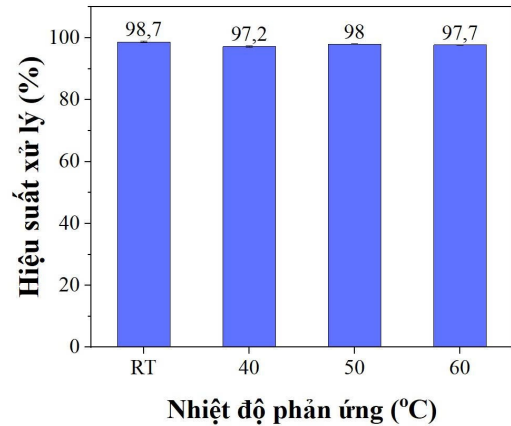
Ghi chú: Khối lượng CuZn-ZIFs: 0,3 g/L, khối lượng PDS: 0,1 g/L, [MG]: 30 mg/L, nhiệt độ phòng

Sau khi các yếu tố khảo sát được xác định cho quá trình xử lý MG bằng hệ vật liệu CuZn-ZIFs/PDS, nghiên cứu đã tiến hành đánh giá và so sánh hiệu quả xúc tác của CuZn-ZIFs với các hệ xúc tác đồng thể và dị thể khác. Dựa trên kết quả khảo sát hiệu suất xử lý MG (Bảng 2), có thể thấy sự khác biệt rõ rệt về khả năng hoạt hóa PDS giữa xúc tác CuZn-ZIFs và các thành phần tổng hợp nên vật liệu. Cụ thể, hiệu suất của các hệ đồng thể bao gồm muối $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Cu^{2+}), $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Zn^{2+}) và

ligand 2-MIm lần lượt đạt 88,7%, 75,8% và 76,9%, hiệu suất này thấp hơn nhiều so với xúc tác CuZn-ZIFs (98,7%). Điều này chứng tỏ các ion kim loại tự do hoặc phân tử hữu cơ đơn lẻ không đủ khả năng kích hoạt hiệu quả PDS để tạo ra lượng gốc tự do cần thiết cho quá trình phân hủy MG. Xúc tác đồng thể tồn tại dưới dạng ion hòa tan và phân tử tự do trong dung dịch (Lin et al., 2014). Do đó, việc tách và thu hồi các thành phần này sau phản ứng là không thể thực hiện được bằng các phương pháp vật lý thông thường như lọc hay ly tâm. Điều này làm nổi bật ứng dụng của vật liệu CuZn-ZIFs, không chỉ mang lại hiệu suất cao vượt trội mà còn cải thiện khả năng thu hồi và tái sử dụng.

Hiệu quả xử lý MG của CuZn-ZIFs đã được so sánh với các xúc tác dị thể khác bao gồm vật liệu Zn-ZIFs, Co-ZIFs, ZnCo-ZIFs, CuCo-ZIFs, TiO₂, composite CuFe₂O₄-than hoạt tính (CuFe₂O₄@BC) trong AOPs và các hạt Ag-Mn oxide dưới ánh sáng mặt trời. Kết quả được trình bày ở Bảng 3. Qua đó, các vật liệu ZIFs đều thể hiện khả năng xử lý MG với hiệu suất vượt mức 90%. Trong đó, vật liệu lưỡng kim CuZn-ZIFs đạt kết quả tốt với hiệu suất lên đến 98,7%. Song, nghiên cứu cũng đã so sánh hiệu suất xử lý MG của hệ CuZn-ZIFs/PDS với các công trình đã công bố. So sánh nhận thấy hiệu suất

xử lý MG của hệ CuZn-ZIFs/PDS (98,7%) tốt hơn hệ TiO₂/H₂O₂ (87,2%) và Ag-Mn oxide/Ánh sáng mặt trời (91%). Bên cạnh hiệu suất xử lý, CuZn-ZIFs còn rút ngắn thời gian xử lý MG khi so với hệ CuFe₂O₄@BC/PDS. Kết quả một lần nữa chứng minh tiềm năng xử lý các chất ô nhiễm, đặc biệt là chất thải nhuộm bằng xúc tác ZIFs thông qua AOPs.



Hình 8. Ảnh hưởng của nhiệt độ đến hiệu suất xử lý MG

Ghi chú: Khối lượng CuZn-ZIFs: 0,3 g/L, khối lượng PDS: 0,1 g/L, [MG]: 30 mg/L, thời gian 20 phút

Bảng 1. Kích thước, thể tích mao quản và diện tích bề mặt riêng của vật liệu CuZn-ZIFs

Vật liệu	Kích thước (nm)	Thể tích (cm ³ /g)	Diện tích bề mặt riêng (m ² /g)	Tài liệu tham khảo
Zn-ZIFs	2,14	0,79	1480	(Rakshitha et al., 2025)
CuZn-ZIFs	1,13	0,48	2891	(Dang et al., 2024)
CuZn-ZIFs	1,61	0,64	1286	Nghiên cứu này

Bảng 2. Hiệu suất của các xúc tác đồng thể trong quá trình xử lý MG

Chất xúc tác	Khối lượng PDS (g/L)	Khối lượng xúc tác (g/L)	[MG] (mg/L)	Thời gian (phút)	Nhiệt độ (°C)	Hiệu suất xử lý (%)
Cu ²⁺	0,1	0,3	30	20	RT	88,7
Zn ²⁺						75,8
2-MIm						76,9
CuZn-ZIFs						98,7

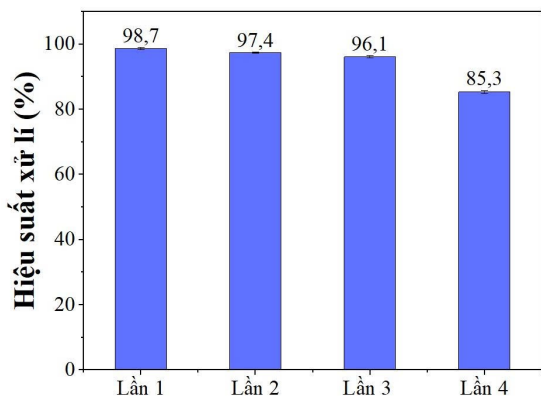
Bảng 3. Hiệu suất của các xúc tác dị thể và nghiên cứu khác trong quá trình xử lý MG

Hệ xúc tác/oxi hóa	Khối lượng oxi hóa (g/L)	Khối lượng xúc tác (g/L)	[MG] (mg/L)	V _{MG} (mL)	Thời gian (phút)	Hiệu suất xử lý (%)	Tài liệu tham khảo
Zn-ZIFs/PDS	0,1	0,3	30	10	20	97,0	Nghiên cứu này
Co-ZIFs/PDS	0,1	0,3	30	10	20	94,3	
ZnCo-ZIFs/PDS	0,1	0,3	30	10	20	93,5	
CuCo-ZIFs/PDS	0,1	0,3	30	10	20	95,9	
TiO ₂ /H ₂ O ₂	0,067 mM	0,3	0,02	200	60	87,2	(Mohamed et al., 2011)
CuFe ₂ O ₄ @BC/PDS	0,25 mM	0,2	100	100	90	98,9	(Huang et al., 2021)

Hệ xúc tác/oxi hóa	Khối lượng oxi hóa (g/L)	Khối lượng xúc tác (g/L)	[MG] (mg/L)	V _{MG} (mL)	Thời gian (phút)	Hiệu suất xử lý (%)	Tài liệu tham khảo
Ag-Mn oxide/Ánh sáng	-	0,0017	0,025	20	60	91	(Xu et al., 2023)
CuZn-ZIFs/PDS	0,1	0,3	0,02	10	20	98,7	Nghiên cứu này

3.3. Khả năng thu hồi và tái sử dụng của CuZn-ZIFs

Khả năng tái sử dụng của chất xúc tác là một tiêu chí quan trọng nhằm đánh giá khả năng ứng dụng thực tiễn trong xử lý nước thải. Do đó, chất xúc tác CuZn-ZIFs được khảo sát khả năng thu hồi và tái sử dụng trong quá trình phân hủy MG thuộc hệ phản ứng CuZn-ZIFs/PDS. Hình 9 cho thấy kết quả sau bốn lần tái sử dụng, vật liệu vẫn giữ được hiệu suất xúc tác ở mức 85,3%, phản ánh độ ổn định và tiềm năng của hệ xúc tác.

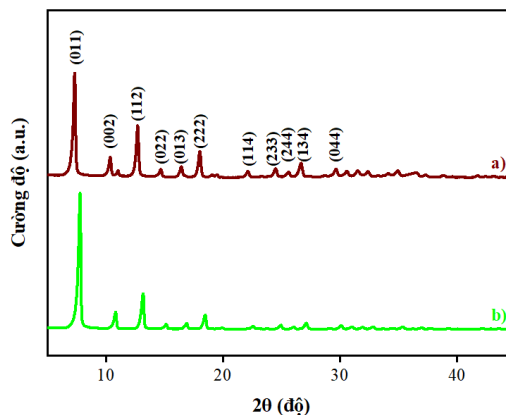


Hình 9. Hiệu suất loại bỏ MG của CuZn-ZIFs qua bốn chu kỳ tái sử dụng liên tiếp

Qua nhiều chu kỳ thu hồi và tái sử dụng, vật liệu được phân tích bằng PXRD nhằm đánh giá độ ổn định cấu trúc tinh thể và các nhóm chức so với mẫu ban đầu.

Kết quả PXRD được thể hiện ở Hình 10 cho thấy các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng của các mặt tinh thể vẫn xuất hiện tại cùng vị trí sau quá trình xử lý và thu hồi chất xúc tác. Cường độ các đỉnh có xu hướng giảm so với mẫu ban đầu, cho thấy độ kết tinh của vật liệu suy giảm nhẹ do quá trình tái sử dụng nhiều lần. Việc không phát hiện thêm các đỉnh nhiễu xạ mới cũng như không quan sát thấy sự dịch chuyển đáng kể của các đỉnh hiện có chứng tỏ cấu trúc khung tinh thể của CuZn-ZIFs được duy trì ổn định

ngay cả sau khi tiếp xúc với MG. Nhìn chung, sự ổn định của cấu trúc tinh thể khẳng định độ bền cao của CuZn-ZIFs, cho phép vật liệu được tái sử dụng qua nhiều chu kỳ xử lý MG mà không làm suy giảm đáng kể các tính chất vật liệu.



Hình 10. PXRD của vật liệu CuZn-ZIFs sau 4 lần xử lý MG (a) so với ban đầu (b)

4. KẾT LUẬN

Vật liệu CuZn-ZIFs được tổng hợp thành công bằng phương pháp nhiệt dung môi ở nhiệt độ phòng và áp suất khí quyển. Kết quả phân tích đã chứng minh vật liệu CuZn-ZIFs có cấu trúc khung ổn định, hình thái tinh thể đặc trưng và diện tích bề mặt riêng lớn, góp phần tạo điều kiện thuận lợi cho quá trình xử lý MG trong môi trường nước. Khi kết hợp với chất oxi hóa PDS, hệ xúc tác CuZn-ZIFs thể hiện khả năng loại bỏ MG một cách nhanh chóng và hiệu quả trong điều kiện vận hành đơn giản. Thử nghiệm cho thấy tại nhiệt độ phòng, sau 20 phút, hiệu suất xử lý 30 mg/L MG đạt 98,7% khi 0,3 g/L CuZn-ZIFs kết hợp với 0,1 g/L PDS. Đáng chú ý, hoạt tính xúc tác của vật liệu vẫn duy trì tốt qua bốn chu kỳ tái sử dụng với hiệu suất cao trên 85%, cho thấy độ bền và tính ổn định cao của hệ xúc tác. Những kết quả này khẳng định tiềm năng ứng dụng của vật liệu lưỡng kim CuZn-ZIFs trong xử lý thuốc nhuộm MG và các chất hữu cơ khác trong môi trường nước.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- Al-Tohamy, R., Ali, S. S., Li, F., Okasha, K. M., Mahmoud, Y. A.-G., Elsamahy, T., Jiao, H., Fu, Y., & Sun, J. (2022). A critical review on the treatment of dye-containing wastewater: Ecotoxicological and health concerns of textile dyes and possible remediation approaches for environmental safety. *Ecotoxicology and environmental safety*, 231, 113160. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2021.113160>
- Anbari, A. P., Delcheh, S. R., Kashif, M., Ranjbari, A., Karbalaee Akbari, M., Zhuiykov, S., Heynderickx, P. M., & Verpoort, F. (2025). Engineering Fe-Modified zeolitic imidazolate frameworks (Fe-ZIF-8 and Fe-ZIF-67) via in situ thermal synthesis for enhanced adsorption of malachite green from aqueous solutions: A comprehensive study of Isotherms, Kinetics, and thermodynamics. *Nanomaterials*, 15(14), 1097. <https://doi.org/10.3390/nano15141097>
- Dang, H. G., Tran, T. V. H., Tran, B. H., Le, T. A. T., Luong, H. V. T., Cao, L. N. H., Nguyen, Q. C. T., & Nguyen, M. N. (2024). Combination of Cu and Zn on ZIF structure for efficient degradation of basic fuchsin in aqueous solution. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 137(4), 2289-2308. <https://doi.org/10.1007/s11144-024-02653-7>
- Giao, D. H., Tan, H. N. T., Thien, D. V. H., Van Toan, P., Thu, L. T. A., & Anh, T. K. (2020). Facile synthesis of bimetallic ZnCo-ZIFs and Ag nanoparticles loading on ZnCo-ZIFs (Ag/ZnCo-ZIFs). *CTU Journal of Innovation and Sustainable Development*, 12(3), 47-53. <https://doi.org/10.22144/ctu.jen.2020.023>
- Huang, Q., Chen, C., Zhao, X., Bu, X., Liao, X., Fan, H., Gao, W., Hu, H., Zhang, Y., & Huang, Z. (2021). Malachite green degradation by persulfate activation with CuFe₂O₄@ biochar composite: efficiency, stability and mechanism. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(4), 105800. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105800>
- James, J. B., & Lin, Y. (2017). Thermal stability of ZIF-8 membranes for gas separations. *Journal of Membrane Science*, 532, 9-19. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2017.02.017>
- Kumari, M., & Pulimi, M. (2023). Sulfate radical-based degradation of organic pollutants: a review on application of metal-organic frameworks as catalysts. *ACS omega*, 8(38), 34262-34280. <https://doi.org/10.1021/acsomega.3c02977>
- Li, X., Yan, X., Hu, X., Feng, R., Zhou, M., & Wang, L. (2020). Hollow Cu-Co/N-doped carbon spheres derived from ZIFs as an efficient catalyst for peroxydisulfate activation. *Chemical Engineering Journal*, 397, 125533. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.125533>
- Lin, H., Zhang, H., & Hou, L. (2014). Degradation of CI Acid Orange 7 in aqueous solution by a novel electro/Fe₃O₄/PDS process. *Journal of Hazardous Materials*, 276, 182-191. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.05.021>
- Luong, T. H. V., Nguyen, T. H. T., Nguyen, B. V., Nguyen, N. K., Nguyen, T. Q. C., & Dang, G. H. (2022). Efficient degradation of methyl orange and methylene blue in aqueous solution using a novel Fenton-like catalyst of CuCo-ZIFs. *Green Processing and Synthesis*, 11(1), 71-83. <https://doi.org/10.1515/gps-2022-0006>
- Mani, G., Kumar, A. V., & Mathew, S. (2023). ZIF-8 derived ZnO: a facile catalyst for ammonium perchlorate thermal decomposition. *RSC Sustainability*, 1(8), 2081-2091. <https://doi.org/10.1039/D3SU00256J>
- Mohamed, F. F., Allah, P., Mehdi, A., & Baseem, M. (2011). Photoremoval of Malachite Green (MG) using advanced oxidation process. *Res. J. Chem. Environ*, 15(3), 65-70.
- Nagarjun, N., & Dhakshinamoorthy, A. (2019). A Cu-Doped ZIF-8 metal organic framework as a heterogeneous solid catalyst for aerobic oxidation of benzylic hydrocarbons. *New journal of chemistry*, 43(47), 18702-18712. <https://doi.org/10.1039/C9NJ03698A>
- Nguyen, T. Q. C., Tran, H. B., Nguyen, N. K., Nguyen, N. M., & Dang, G. H. (2023). Removal efficiency of dibenzofuran using CuZn-zeolitic imidazole frameworks as a catalyst and adsorbent. *Green Processing and Synthesis*, 12, 20228112. <https://doi.org/10.1515/gps-2022-8112>
- Park, K. S., Ni, Z., Côté, A. P., Choi, J. Y., Huang, R., Uribe-Romo, F. J., Chae, H. K., O'Keeffe, M., & Yaghi, O. M. (2006). Exceptional chemical and thermal stability of zeolitic imidazolate frameworks. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 103(27), 10186-10191. <https://doi.org/10.1073/pnas.0602439103>
- Qin, Y., Wang, S., Zhang, B., Chen, W., An, M., Yang, Z., Gao, H., & Qin, S. (2024). Zinc and sulfur functionalized biochar as a peroxydisulfate activator via deferred ultraviolet irradiation for tetracycline removal. *RSC advances*, 14(8), 5648-5664. <https://doi.org/10.1039/D3RA07923F>
- Rakshitha, K., Giridhar, R., Prathima, B., & Sainath, K. (2025). Effect of ammonium hydroxide modification of ZIF-8 nanoparticles on hexavalent chromium removal from aqueous

- solution. *Scientific Reports*, 16, 2935.
<https://doi.org/10.1038/s41598-025-32803-3>
- Rehman, F., Ahmad, W., Parveen, N., Zakir, S. K., Khan, S., & Han, C. (2023). The catalytic degradation of the inflammatory drug diclofenac sodium in water by Fe²⁺/persulfate, Fe²⁺/peroxymonosulfate and Fe²⁺/H₂O₂ processes: A comparative analysis. *Water*, 15(5), 885.
<https://doi.org/10.3390/w15050885>
- Şahin, F., Topuz, B., & Kalıncılar, H. (2018). Synthesis of ZIF-7, ZIF-8, ZIF-67 and ZIF-L from recycled mother liquors. *Microporous and Mesoporous Materials*, 261, 259-267.
<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2017.11.020>
- Sarfo, D. K., Kaur, A., Marshall, D. L., & O'Mullane, A. P. (2023). Electrochemical degradation and mineralisation of organic dyes in aqueous nitrate solutions. *Chemosphere*, 316, 137821.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.137821>
- Singh, S., Aggarwal, D., Pathak, S., Kumar, V., Tikoo, K., & Singhal, S. (2023). Tri-metallic ZIF mediated synthesis of defect rich N-doped Co₃O₄/ZnO/NiO S-scheme heterostructure for detection and photocatalytic degradation of persistent organic pollutants. *Environmental Science: Nano*, 10(9), 2514-2531.
<https://doi.org/10.1039/D3EN00292F>
- Srivastava, S., Sinha, R., & Roy, D. (2004). Toxicological effects of malachite green. *Aquatic toxicology*, 66(3), 319-329.
<https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2003.09.008>
- Sun, J., Li, C., Lei, Z., & Guo, Y. (2024). Enhanced degradation of carbamazepine in water over Fe₃O₄@ZIF-8 nanocomposites with persulfate or peroxymonosulfate as activator. *Catalysis Today*, 435, 114733.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2024.114733>
- Sun, Y., Zhang, N., Yue, Y., Xiao, J., Huang, X., & Ishag, A. (2022). Recent advances in the application of zeolitic imidazolate frameworks (ZIFs) in environmental remediation: a review. *Environmental Science: Nano*, 9(11), 4069-4092.
<https://doi.org/10.1039/D2EN00601D>
- Taheri, M., Enge, T. G., & Tsuzuki, T. (2020). Water stability of cobalt doped ZIF-8: a quantitative study using optical analyses. *Materials Today Chemistry*, 16, 100231.
<https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2019.100231>
- Wang, X., Zhao, Y., Sun, Y., & Liu, D. (2022). Highly effective removal of ofloxacin from water with copper-doped ZIF-8. *Molecules*, 27(13), 4312.
<https://doi.org/10.3390/molecules27134312>
- Xu, Z., Zada, N., Habib, F., Ullah, H., Hussain, K., Ullah, N., Bibi, M., Bibi, M., Ghani, H., & Khan, S. (2023). Enhanced photocatalytic degradation of malachite green dye using silver–manganese oxide nanoparticles. *Molecules*, 28(17), 6241.
<https://doi.org/10.3390/molecules28176241>
- Yang, X., Zhao, J., Cavaco-Paulo, A., Su, J., & Wang, H. (2023). Encapsulated laccase in bimetallic Cu/Zn ZIFs as stable and reusable biocatalyst for decolorization of dye wastewater. *International Journal of Biological Macromolecules*, 233, 123410.
<https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.123410>
- Zhang, Y., Jia, Y., Li, M., & Hou, L. a. (2018). Influence of the 2-methylimidazole/zinc nitrate hexahydrate molar ratio on the synthesis of zeolitic imidazolate framework-8 crystals at room temperature. *Scientific Reports*, 8(1), 9597.
<https://doi.org/10.1038/s41598-018-28015-7>