



Nghiên cứu khả năng phân hủy màu và ức chế vi khuẩn của vật liệu composite
 (6Co/4Zn)ZIF
 Study on the capacity of dye degradation and bacteria inhibiting property of
 (6Co/4Zn)ZIF composite

Nguyễn Thị Thanh Tú^{1*}, Lê Thị Kim Oanh¹, Nguyễn Ngọc Phương Thảo¹, Lữ Hoàng Khang¹, Trương Ngọc Trúc Vy¹, Đinh Quang Khiếu²

¹Khoa Công nghệ, Trường Đại học Văn Lang Thành phố Hồ Chí Minh

²Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học Huế

*Email: tu.ntt@vlu.edu.vn

ARTICLE INFO

Received: 15/11/2021

Accepted: 10/12/2021

Published: 20/12/2021

Keywords:

ZIFs, photocatalysis, antibacterial activity, Rhodamine.

ABSTRACT

In this work, the zinc/cobalt-based zeolite imidazolate framework-67 was synthesized using solvothermal method. Their application in the RhB dye degradation and inhibition of bacteria growth were investigated. The obtained materials were characterized utilizing scanning electron microscope (SEM), X-ray diffraction (XRD), and nitrogen adsorption-desorption isotherms. Our study reported the use of (6Co/4Zn)ZIF composite for the simultaneous treatment of both Rhodamine B dye and bacteria. The result showed that the prepared composite could remove RhB dye up to 95% by both adsorption and photodegradation, and exhibited good antibacterial activity against both Gram-negative *E. coli* (67,7% inhibition rate) and Gram-positive *S. aureus* (57,6% inhibition rate) under visible-light condition. Our study indicated that (6Co/4Zn)ZIF composite could be a potential material for the waste-water treatment in textile industry.

Giới thiệu chung

Quá trình công nghiệp hóa phát triển mạnh mẽ trong thời gian qua đã góp phần cho sự tăng trưởng kinh tế đáng kể. Tuy nhiên bên cạnh đó thì sự ô nhiễm môi trường trong những năm gần đây cũng đang ở mức báo động, ảnh hưởng đến môi trường sống của con người và sinh vật. Trong đó nước thải từ các cơ sở sản xuất công nghiệp, đặc biệt trong đó nước thải từ các cơ sở dệt nhuộm, sự hiện diện của phẩm màu trong nước thải là một mối quan tâm lớn do những ảnh hưởng bất lợi của chúng đến đời sống sinh vật. Dư lượng thuốc nhuộm vào môi trường là một vấn đề

quan tâm cho cả độc tính và mỹ quan. Màu sắc là chất gây ô nhiễm đầu tiên được nhìn thấy trong nước thải. Sự có mặt thậm chí một lượng rất nhỏ thuốc nhuộm trong nước, ít hơn 1 mg/L đối với một số thuốc nhuộm cũng rất dễ nhìn thấy [1]. Nước thải chứa thuốc nhuộm là rất độc hại, là tác nhân gây ra ung thư và đột biến gen [2, 3]. Bên cạnh đó sự tồn tại của vi khuẩn trong nước cũng gây ảnh hưởng nhất định đến môi trường, đặc biệt là các chủng vi khuẩn thuộc nhóm Enterobacteria, nhóm vi khuẩn Gram âm, kỵ khí có khả năng gây các bệnh trên đường ruột ở người và động vật, với đại diện phổ biến nhất là *Escherichia coli* (*E.coli*). Chỉ số quan trọng về vi sinh vật trong việc

đánh giá nước thải là chỉ số Coliforms, nồng độ vi khuẩn *E.coli* là 1 trong số 3 chỉ tiêu để đánh giá chỉ số Coliforms. Vì vậy tìm kiếm những kỹ thuật thân thiện và hiệu quả để khử màu và khử khuẩn có trong nước thải đã trở thành vấn đề quan trọng và cấp bách, có ý nghĩa hết sức quan trọng trong công tác bảo vệ môi trường nói chung cũng như mục tiêu của các nhà khoa học nói riêng. Nhiều phương pháp hóa lý thông thường đã được phát triển để xử lý nước thải có màu như oxi hóa sinh hóa [4], hấp phụ [5-7], trao đổi ion [8, 9], xúc tác quang hóa [10, 11], oxi hóa nâng cao [12]... Tuy nhiên trong các phương pháp trên, thì xúc tác quang hóa được xem là một trong những kỹ thuật có khả năng xử lý đồng thời màu và vi khuẩn, hiệu quả xử lý cao, không sinh ra sản phẩm phụ trong môi trường.

Vật liệu ZIFs (Zeolitic Imidazole Frameworks) là một trong những loại vật liệu thuộc nhóm khung hữu cơ kim loại (MOFs), được tạo thành từ các cation hóa trị hai phối trí tứ diện ($M^{2+} = Zn$ hay Co) với các phối tử imidazolate [13, 14]. Đa số ZIFs có năng lượng vùng cấm lớn, như ZIF-67 và ZIF-8 có năng lượng vùng cấm tương ứng là 4,3 eV và 5,3 eV [15]. Vì vậy, việc làm giảm E_g để cải thiện những đặc tính quang xúc tác của ZIFs trong vùng ánh sáng khả kiến là hết sức cần thiết và có ý nghĩa thực tiễn. Một số nghiên cứu trước đây của Thanh và cs. [16] đã cho thấy ZIF-8 biến tính bằng oxit sắt là chất xúc tác quang tuyệt vời cho phản ứng phân hủy RDB trong vùng ánh sáng khả kiến. Yang và cs. [17] đã đưa thêm Cu vào ZIF-67 đã thúc đẩy hoạt tính xúc tác của Cu/ZIF-67 cho việc phân hủy MO trong vùng ánh sáng khả kiến đạt hiệu quả cao. Zhou và cs. [14] lần đầu tiên đã tổng hợp ZIFs dựa trên Zn/Co với các tính chất hóa học đã được cải thiện so với những khung kim loại đơn như ZIF-8 và ZIF-67. Tuy nhiên, các nghiên cứu hoạt tính quang xúc tác của vật liệu này để đồng thời khử màu và khử khuẩn chưa được nghiên cứu. Vì vậy, trong nghiên cứu này chúng tôi tiến hành tổng hợp biến tính ZIF-67 khảo sát hoạt tính xúc tác quang hóa đồng khử màu Rhodamine B và khử đại diện 2 chủng vi khuẩn *E. coli* ATCC 25922 (Gram âm) và *S. aureus* ATCC 25923 (Gram dương) trong dung dịch nước dưới điều kiện ánh sáng khả kiến.

Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

Tổng hợp ZIF-8, ZIF-67 và (6Co/4Zn)ZIF

Cobalt nitrate ($Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, Deajung, Hàn Quốc); 2-methylimidazole ($C_4H_6N_2$, Sigma, Mỹ) (Hmim); methanol (CH_3OH , Guang Zhou, Trung Quốc); ethanol

(C_2H_5OH , Guang Zhou, Trung Quốc); kẽm nitrate ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, Deajung, Hàn Quốc); Rhodamine B ($C_{28}H_{31}ClN_2O_3$, ký hiệu RhB).

Vật liệu ZIF-8, ZIF-67 và (Co-Zn)ZIF (tỷ lệ mol Co/Zn = 6/4, ký hiệu ZC) được tổng hợp theo tài liệu tham khảo [18, 19]. Cân một lượng chính xác 2,328 g $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ hòa tan trong 100 mL CH_3OH và 2,624 g 2-methylimidazol hòa tan trong 100 mL CH_3OH . Cho hỗn hợp vào bình Teflon đặt trong tủ sấy với nhiệt độ $150^\circ C$, trong 5h. Sau đó mẫu được ly tâm trong thời gian 15 phút (1500 vòng/phút). Chất rắn thu được rửa ba lần liên tục với dung môi ethanol. Sản phẩm thu được trong khoảng 24 h ở nhiệt độ $120^\circ C$. Mẫu rắn thu được ký hiệu ZIF-67, làm tương tự nhưng thay muối cobalt bằng muối kẽm thu được mẫu ZIF-8. Mẫu (Co-Zn)ZIF được tổng hợp tương tự như qui trình tổng hợp ZIF-67, trong đó tỷ lệ mol Co/Zn là 6/4.

Các chủng vi khuẩn và điều kiện phát triển

Vi khuẩn Gram (-) *Escherichia coli* ATCC 25922 và Gram (+) *Staphylococcus aureus* ATCC 25923 được sử dụng để nghiên cứu hoạt tính khử khuẩn của vật liệu. Chủng vi khuẩn *E. coli* được nuôi cấy trong môi trường LB (Luria – Bertani) và *S. aureus* trong môi trường TSB (Tryptic soy broth).

Thí nghiệm đồng khử màu và khử khuẩn trên các loại vật liệu

Cho 0,1g vật liệu ZIF-67, ZIF-8 và (6Co/4Zn)ZIFs vào mỗi cốc thủy tinh dung tích 1000 mL, chứa 500 mL dung dịch RhB, nồng độ màu ban đầu $C_0 = 30$ mg/L; nồng độ vi khuẩn $10^6 - 10^7$ CFU/mL. Các cốc thủy tinh được đậy kín, đặt trong bóng tối để ngăn phản ứng với ánh sáng và hỗn hợp được khuấy bằng máy khuấy từ (150vòng/phút) trong 120 phút để đảm bảo vật liệu hấp phụ đạt đến bão hòa hoàn toàn. Sau đó 10mL mẫu được hút ra đem ly tâm để loại chất hấp phụ. Nồng độ RhB còn lại trong dung dịch được xác định bằng quang phổ hấp phụ UV-Vis tại bước sóng $\lambda_{max} = 553$ nm. Đồng thời lấy 100 μL dung dịch, pha loãng nhiều nồng độ khác nhau và trải trên đĩa thạch LB hoặc TSB (các đĩa được ủ ở $37^\circ C$, sau 24 giờ ghi nhận số khuẩn lạc xuất hiện để đánh giá hoạt tính kháng khuẩn của vật liệu). Sau khi quá trình hấp phụ/giải hấp đạt đến trạng thái cân bằng, đèn được bật sáng để chiếu sáng hỗn hợp. Mẫu được rút ra định kỳ tại các khoảng thời gian xác định 60 và 120 phút, sau đó ly tâm để loại chất rắn. Nồng độ màu và số lượng tế bào vi khuẩn còn lại trong dung dịch được xác định như đã

được nêu ở trên. Mẫu đối chứng là mẫu không chứa vật liệu. Mỗi thí nghiệm được lặp lại 3 lần.

Tỉ lệ sống sót (%) của vi khuẩn được tính theo công thức:

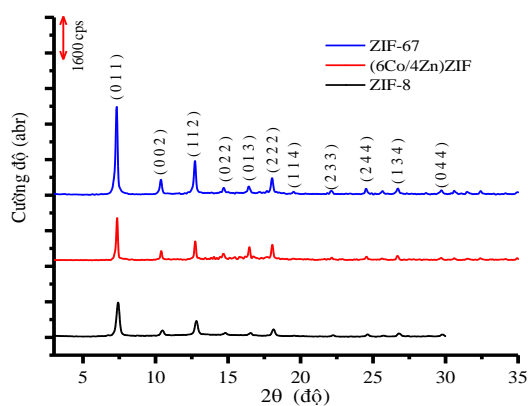
$$T = \frac{C_m}{C_{ĐC}} \cdot 100\%$$

Trong đó, C_m là số tế bào vi khuẩn của mẫu khảo sát và $C_{ĐC}$ là số tế bào vi khuẩn của mẫu đối chứng, (CFU/mL).

Kết quả và thảo luận

Đặc trưng của vật liệu

Hình 1 trình bày giản đồ XRD của các mẫu ZC, ZIF-8 và ZIF-67. Vì ZIF-67 và ZIF-8 kết tinh trong cùng một hệ tinh thể I-43m [20], trên giản đồ XRD xuất hiện ở các góc nhiễu đặc trưng giống nhau. ZC có các nhiễu xạ cùng vị trí với ZIF-67 và ZIF-8. Tuy nhiên, cường độ nhiễu xạ có sự khác nhau. Cường độ nhiễu xạ giảm khi tăng thành phần kẽm. Khoảng cách không gian d của các mặt (011), (002), (112), (022), (113), (222) và (114) là giống với những giá trị thu được từ XRD của những tinh thể ZIF-8 hay ZIF-67 như nghiên cứu trước đây [13, 14, 20, 21].



Hình 1: Giản đồ XRD của ZIF-67, ZIF-8 và ZC.

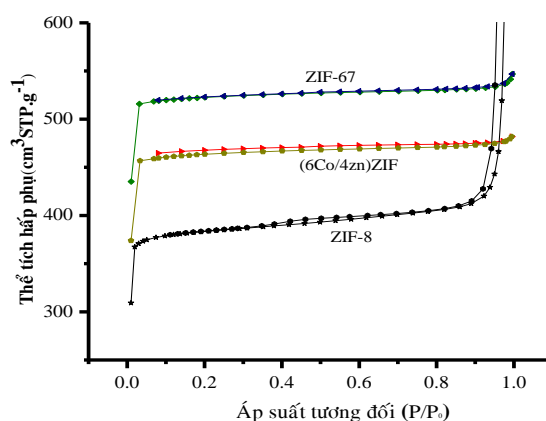
Hình thái của ZIF-67, ZC và ZIF-8 được trình bày trên hình 2. Ảnh SEM cho thấy ZIF-67 là các khối có hình dạng đa diện 12 mặt, sắc nét với đường kính dao động khoảng 500-1500 nm. Mẫu ZC vẫn giữ được hình thái đa diện của ZIF-67. Mẫu ZC có hình thái cấu trúc tạo thành từ các hạt có kích thước nhỏ hơn (50-200 nm), tuy nhiên vẫn giữ được hình thái ban đầu của ZIF-67. Kết quả cho thấy việc thêm Zn vào ZIF-67 làm giảm sự phát triển của các hạt, kích thước hạt giảm từ 800nm đối với ZIF-67 xuống 100nm đối với ZIF-8 và giảm độ kết tinh như kết quả phân tích XRD ở trên.

Hình 2: Ảnh SEM của mẫu ZIF-67 (a), ZC (b) và ZIF-8 (c)

Bảng 1: Diện tích bề mặt riêng và những đặc tính tính xốp của ZIF-67, (6Co/4Zn)ZIF

Ký hiệu	S_{BET} ($m^2 \cdot g^{-1}$)	V_{mic} ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	d_p (Å)
ZIF-67	1530	0,911	20,1
ZC	1325	0,607	20,2
ZIF-8	1176	0,502	38,1

S_{BET} là tổng diện tích vi mao quản; V_{mic} là thể tích vi mao quản; d_p là đường kính trung bình mao quản.



Hình 3: Đẳng nhiệt hấp phụ và giải hấp phụ nitơ của ZIF-67, ZC và ZIF-8

Diện tích bề mặt và những đặc tính xốp của những vật liệu được khảo sát bằng cách đo hấp phụ và giải hấp phụ nitơ tại 77 K (Hình 3). Đẳng nhiệt hấp phụ và giải hấp phụ thuộc loại I theo phân loại của IUPAC. Tất cả các mẫu đều có cấu trúc vi xốp. Tuy nhiên, đường đẳng nhiệt của ZIF-8 tăng chậm tại áp suất tương đối lớn.

Điều này cho thấy rằng hệ thống mao quản trung bình hình thành giữa các hạt.

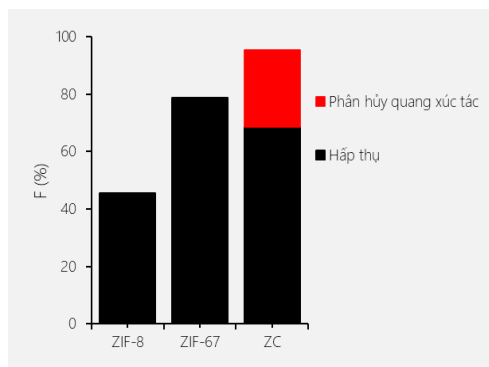
Khử màu RhB và khử khuẩn trên các xúc tác ZIF-67, ZIF-8 và ZC

Chúng tôi đã tiến hành nghiên cứu hoạt tính xúc tác quang hóa trong điều kiện ánh sáng khả kiến trên các chất xúc tác khác nhau. Quá trình mất màu của RhB trên các vật liệu ZIF-67, ZIF-8 và ZC xảy ra thông qua hai quá trình: hấp phụ và xúc tác quang hóa. Để tách quá trình phân hủy xúc tác và quá trình hấp phụ, quá trình hấp phụ được thực hiện trong bóng tối trong 120 phút để đảm bảo hấp phụ đạt đến cân bằng. Khả năng làm mất màu của chất xúc tác được đánh giá thông qua hiệu suất mất màu, qua biểu thức:

$$F = \frac{100 * (C_0 - C_t)}{C_0}$$

Trong đó, C₀ và C_t lần lượt là nồng độ ban đầu và tại thời điểm t.

Kết quả của các quá trình cho thấy ZIF-67, ZC và ZIF-8 hấp phụ một lượng đáng kể RhB có trong dung dịch nước. Hiệu quả hấp phụ của ZIF-67, ZC và ZIF-8 lần lượt là 79,8%, 68,7 và 45,6%. Trong điều kiện ánh sáng khả kiến, ZIF-67 và ZIF-8 không thể hiện hoạt tính xúc tác. Hoạt tính xúc tác của vật liệu ZC được thể hiện rất rõ trên Hình 4. Hiệu suất khử màu của ZC đạt đến 95,4%.



Hình 4: Khử màu RhB trên các chất xúc tác khác nhau trong điều kiện ánh sáng khả kiến

Hiệu quả khử khuẩn của vật liệu được xác định bằng tỉ lệ số tế bào vi khuẩn trong mẫu khảo sát sau khi tiếp xúc với vật liệu với số tế bào vi khuẩn có trong mẫu đối chứng (không chứa vật liệu). Trên Hình 5, 6 cho thấy trong điều kiện không có ánh sáng hay có ánh sáng, các vật liệu ZIF-67, ZIF-8 đều có khả năng khử khuẩn rất thấp đối với cả vi khuẩn Gram dương *S. aureus* và Gram âm *E. coli* với tỉ lệ sống sót của tế bào

trên 80%. Tuy nhiên trong điều kiện có ánh sáng, vật liệu ZC thể hiện hoạt tính quang xúc tác tốt, có khả năng khử khuẩn tốt hơn không có ánh sáng, với tỉ lệ sống sót của vi khuẩn Gram dương *S. aureus* và Gram âm *E. coli* giảm tương ứng 2 và 2,5 lần (còn 42,4% và 32,3%). Trong khi đó, ánh sáng không làm thay đổi khả năng khử khuẩn của vật liệu ZIF-67 và ZIF-8. Bảng 1 tóm tắt một số nghiên cứu về vật liệu ZIF và vật liệu nano khác có khả năng khử khuẩn. Vật liệu ZC chứng minh khả năng đồng khử màu và khử hai chủng vi khuẩn Gram (-) *Escherichia coli* và Gram (+) *Staphylococcus aureus* trong điều kiện ánh sáng khả kiến.

Bảng 2: Khả năng kháng khuẩn của các composites

Loại vật liệu	Chủng vi sinh vật	Khả năng kháng khuẩn	Tài liệu tham khảo
ZIF-NIF-ALG	<i>E.coli</i>	MIC = uM	[22]
Ag-ZIF-8 nanowire	<i>B. subtilis</i> <i>E. coli</i>	<i>B. subtilis</i> : MIC = 200 uM <i>E. coli</i> : MIC = 300 uM	[23]
GEN@NZIF-8	<i>E. coli</i> <i>S. aureus</i>	<i>E. coli</i> : ZOI = <14 mm; <i>S. aureus</i> : ZOI = 19 mm	[24]
TiZ5/ZIF-8	<i>E. coli</i> <i>S. aureus</i>	<i>E.coli</i> MIC=0.5mg/ml; <i>S. aureus</i> MIC = 1mg/ml	[25]
WO _{3-x}	<i>E. coli</i> <i>S. aureus</i>	Tỉ lệ ức chế 100% cả hai chủng <i>E. coli</i> và <i>S. aureus</i> ở nồng độ hạt 100 µg/ml sau 6 giờ tiếp xúc	[26]
ZC	<i>E. coli</i> <i>S. aureus</i>	Tỉ lệ ức chế 57,6% <i>S. aureus</i> và 67,7% <i>E. coli</i> sau 2 giờ tiếp xúc, có xúc tác quang	Nghiên cứu này

ZOI: vòng kháng khuẩn (zone of inhibition);

MIC: nồng độ ức chế tối thiểu (minimal inhibitory concentration)

Hình 5: Khử vi khuẩn Gram (-) *E.coli* trên các vật liệu khác nhau

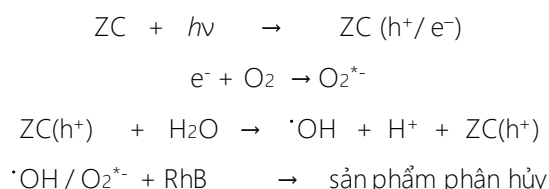
$$\ln \left(\frac{C_t}{C_0} \right) = -k_r t$$

trong đó k_r là hằng số tốc độ phân hủy (phút⁻¹), C_0 , C_t là nồng độ của RhB tính tại thời điểm đạt cân bằng hấp thụ trong bóng tối và tại thời điểm t của quang xúc tác.

Kết quả tính toán cho thấy hệ số tốc độ phân hủy (k_r) màu RhB trên vật liệu ZC giảm dần từ 0,028 đến 0,004 (phút⁻¹) khi nồng độ RhB tăng từ 10 – 50 mg/L. Điều này có thể giải thích khi nồng độ màu RhB càng lớn có thể làm cản trở ánh sáng tương tác tới vật liệu xúc tác, dẫn đến hiệu quả quang xúc tác giảm và làm giảm tốc độ phân hủy màu.

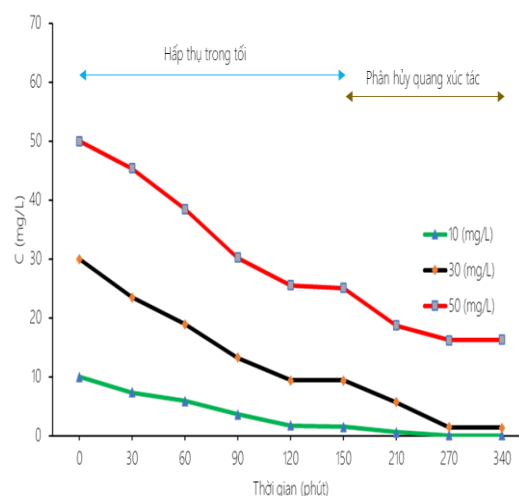
Hình 6: Khử vi khuẩn Gram (+) *S. aureus* trên các vật liệu khác nhau

ZIF-8 và ZIF-67 có E_g lớn nên không bị kích thích dưới ánh sáng khả kiến. Sự kết hợp Zn với Co tạo nên chất xúc tác ZC với khả năng phân hủy quang hóa trong điều kiện ánh sáng khả kiến. Điều này có thể giải thích là do thêm Zn vào hình thành băng tầng trung gian giữa vùng dẫn (CB) và vùng hóa trị (VB) của ZIF-67 và ZIF-8, ánh sáng khả kiến có thể kích thích điện tử từ VB để trạng thái năng lượng thêm vào mức Co3d đến CB kết quả hình thành điện tử (e^-) và lỗ trống quang sinh (h^+). Cặp e^-/h^+ sinh ra khử hay oxy hóa O_2 và H_2O trong dung dịch để hình thành các gốc tự do. Các gốc tự do này oxy hóa những chất ô nhiễm hữu cơ để tạo thành những sản phẩm khoáng hóa. Phản ứng xúc tác quang hóa có thể xảy ra như sau:



Bên cạnh đó các gốc tự do $\cdot OH / O_2^{\cdot-}$ có thể oxy hóa phá hủy màng tế bào, các bào quan và DNA của vi khuẩn, dẫn đến vi khuẩn bị tiêu diệt. Đây cũng được xem là một trong những cơ chế diệt khuẩn chính của nhiều loại vật liệu được giải thích của các nghiên cứu trước đây [27-31] [8,9, 10, 11,12]. Kết quả nghiên cứu cho thấy vi khuẩn Gram âm *E. coli* nhạy cảm với các vật liệu nghiên cứu hơn so với vi khuẩn Gram dương *S. aureus*, do sự khác biệt về cấu trúc màng tế bào Gram âm và Gram dương [31].

Khả năng chuyển hóa chất màu được nghiên cứu thông qua mô hình Hinshelwood-Langmuir cho xúc tác dị thể ở các nồng độ khác nhau. Mô hình Langmuir-Hinshelwood dạng rút gọn như sau:



Hình 7: Động học hấp phụ và xúc tác phân hủy trên vật liệu ZC (ĐK TN: V: 500 mL RhB, nồng độ ban đầu: 10 mg/L đến 50 mg/L, khối lượng chất hấp phụ: 0,1 g, tốc độ khuấy trộn: 300 rpm)

Kết luận

ZIF-67, ZC và ZIF-8 được tổng hợp bằng phương pháp dung nhiệt trong thời gian 5h có hình thái đồng nhất, độ kết tinh cao và có diện tích bề mặt tương ứng là ZIF-67 (1530 m²/g), ZC (1325 m²/g) và ZIF-8 (1176 m²/g).

Các vật liệu ZIF-67, ZC và ZIF-8 hấp phụ một lượng đáng kể RhB có trong dung dịch nước, tuy nhiên hiệu quả hấp phụ giảm khi tăng hàm lượng Zn. Hiệu quả hấp phụ của ZIF-67, ZC và ZIF-8 lần lượt là 79,8%, 68,7 và 45,6%. Trong điều kiện ánh sáng khả kiến, ZC thể hiện hoạt tính quang xúc, hiệu suất khử màu RhB của ZC đạt đến 95,4%. ZIF-67 và ZIF-8 không có hoạt tính quang xúc tác.

Các vật liệu ZIF-67, ZIF-8 đều ít có khả năng khử khuẩn đối với cả vi khuẩn Gram dương *S. aureus* và Gram âm *E. coli* với tỉ lệ sống sót của tế bào trên 80%. ZC cũng thể hiện khử khuẩn rất thấp trong điều kiện không chiếu sáng. Tuy nhiên trong điều kiện có ánh sáng, vật liệu ZC thể hiện hoạt tính quang xúc tác tốt, có khả năng khử khuẩn tốt với cả hai chủng vi khuẩn trên. Kết quả cho thấy vi khuẩn Gram âm *E. coli* nhạy cảm với các vật liệu nghiên cứu (ZC) hơn so với vi khuẩn Gram dương *S. aureus*.

Tài liệu tham khảo

- M. Rafatullah, O. Sulaiman, R. Hashim, and A. Ahmad, *Journal of hazardous materials* 177 (2010) 70-80.
- K.T. Chung, *Journal of Environmental Science & Health Part C* 18 (2000) 51-74.
- K. Golka, S. Kopps, and Z.W. Myslak, *Toxicology letters* 151 (2004) 203-210.
- S. Ghoreishi and R. Haghghi, *Chemical engineering journal* 95 (2003) 163-169.
- S. Chatterjee, D.S. Lee, M.W. Lee, and S.H. Woo, *Bioresource Technology* 100 (2009) 3862-3868.
- E. Lorenc-Grabowska and G. Gryglewicz, *Dyes and pigments* 74 (2007) 34-40.
- I.D. Mall, V.C. Srivastava, N.K. Agarwal, and I.M. Mishra, *Chemosphere* 61 (2005) 492-501.
- C.-H. Liu, J.-S. Wu, H.-C. Chiu, S.-Y. Suen, and K.H. Chu, *Water research* 41 (2007) 1491-1500.
- J.-S. Wu, C.-H. Liu, K.H. Chu, and S.-Y. Suen, *Journal of membrane science* 309 (2008) 239-245.
- U.G. Akpan and B.H. Hameed, *Journal of hazardous materials* 170 (2009) 520-529.
- K. Rajeshwar, M. Osugi, W. Chanmanee, C. Chenthamarakshan, M.V.B. Zaroni, P. Kajitvichyanukul, and R. Krishnan-Ayer, *Journal of photochemistry and photobiology C: photochemistry reviews* 9 (2008) 171-192.
- J.L. Wang and L.J. Xu, *Critical reviews in environmental science and technology* 41 (2012) 251-325.
- H. Zhang, J. Zhong, G. Zhou, J. Wu, Z. Yang, and X. Shi, *Journal of Nanomaterials*, 2016.
- K. Zhou, B. Mousavi, Z. Luo, S. Phatanasri, S. Chaemchuen, and F. Verpoort, *Journal of Materials Chemistry A* 5 (2017) 952-957.
- K.T. Butler, C.H. Hendon, and A. Walsh, *Faraday discussions* 201 (2017) 207-219.
- M.T. Thanh, T.V. Thien, P.D. Du, N.P. Hung, and D.Q. Khieu, *Journal of Porous Materials* 25 (2018) 857-869.
- H. Yang, X.-W. He, F. Wang, Y. Kang, and J. Zhang, *Journal of Materials Chemistry* 22 (2012) 21849-21851.
- N.T.T. Tu, P.C. Sy, T.T. Minh, H.T.M. Thanh, T.V. Thien, H.T. Long, and D.Q. Khieu, *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry* 95 (2019) 99-110.
- N.T.T. Tu, T.V. Thien, P.D. Du, V.T.T. Chau, T.X. Mau, and D.Q. Khieu, *Journal of Environmental Chemical Engineering* 6 (2018) 2269-2280.
- Z.-X. Low, J. Yao, Q. Liu, M. He, Z. Wang, A.K. Suresh, J. Bellare, and H. Wang, *Crystal growth & design* 14 (2014) 6589-6598.
- Y. Li, K. Zhou, M. He, and J. Yao, *Microporous and Mesoporous Materials* 234 (2016) 287-292.
- D. Luo, C. Wang, Y. Tong, C. Liu, Y. Xiao, Z. Zhu, D. Liu, and Y. Wang, *RSC Advances* 10 (2020) 7360-7367.
- Y.-F. Guo, W.-J. Fang, J.-R. Fu, Y. Wu, J. Zheng, G. -Q. Gao, C. Chen, R.-W. Yan, S.-G. Huang, and C.-C. Wang, *Applied Surface Science* 435 (2018) 149-155.
- B. Soltani, H. Nabipour, and N.A. Nasab, *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials* 28 (2018) 1090-1097.
- V. Ravinayagam and S. Rehman, *Saudi journal of biological sciences* 27 (2020) 1726-1736.
- C. Bankier, R. Matharu, Y. Cheong, G. Ren, E. Cloutman-Green, and L. Ciric, *Scientific reports* 9 (2019), 1-8.
- H.B. Gasmalla, X. Lu, M.I. Shinger, L. Ni, A.N. Chishtij, and G. Diao, *Journal of nanobiotechnology* 17 (2019) 1-14.
- W. Zhu, J. Liu, S. Yu, Y. Zhou, and X. Yan, *Journal of hazardous materials* 318 (2016) 407-416.
- B. Ahmed, A.K. Ojha, A. Singh, F. Hirsch, I. Fischer, D. Patrice, and A. Materny, *Journal of hazardous materials* 347 (2018) 266-278.
- M.M. Khan, S. Kumar, T. Ahamad, and A.N. Alhazaa, *Journal of Alloys and Compound* 743 (2018) 485-493.
- L. Wang, C. Hu, and L. Shao, *International journal of nanomedicine* 12 (2017) 1227.