Tạp chí Phát triển Khoa học và Công nghệ – Natural Sciences 2024, 8(4):3207-3218

Open Access Full Text Article

Bài nghiên cứu

Tổng hợp xúc tác quang-Fenton $CoFe_2O_4$ có từ tính bằng phương pháp sol-gel có sự hỗ trợ của dung dịch chiết từ quả me

Đinh Thị Tuyết Sương[1,2], Trần Thị Trinh Thi[1,2], Hoàng Châu Ngọc[1,2], Nguyễn Quốc Thiết[3], Lê Tiến Khoa[1,2,*]

TÓM TẮT

Phát triển những phương pháp tổng hợp thân thiện với môi trường ngày càng trở thành một nhu cầu cấp thiết trong lĩnh vực vật liệu xúc tác. Bài báo trình bày việc tổng hợp bột nano xúc tác quang–Fenton $CoFe_2O_4$ có từ tính bằng phương pháp sol–gel với sự hỗ trợ của dung dịch chiết từ quả me, một tác nhân tạo gel vừa rẻ tiền, vừa có nguồn gốc thiên nhiên. Sau quá trình tạo gel, các mẫu được nung ở nhiều nhiệt độ khác nhau (700, 800, 900°C) và được phân tích bằng các kỹ thuật XRD, FE-SEM, EDS, FTIR, VSM và thí nghiệm hấp phụ đẳng nhiệt khí N_2. Hoạt tính xúc tác quang–Fenton của các mẫu được đánh giá bằng phản ứng phân hủy phẩm nhuộm methylene xanh và methyl cam dưới ánh sáng UVA hoặc ánh sáng khả kiến. Kết quả cho thấy sự kết hợp giữa việc sử dụng dung dịch chiết từ quả me trong giai đoạn tạo gel và quá trình nung sau đó đã giúp hình thành các hạt nano $CoFe_2O_4$ với cấu trúc đơn pha spinel lập phương. Những mẫu xúc tác này vừa thể hiện hoạt tính quang–Fenton hiệu quả cho cả phản ứng phân hủy phẩm nhuộm cation và phẩm nhuộm anion, vừa có từ tính mạnh mẽ, giúp dễ dàng thu hồi sau quá trình sử dụng. Đặc biệt, nhiệt độ nung mẫu được nhận thấy là một yếu tố quan trọng trong việc điều khiển sự phân bố ion kim loại trên bề mặt vật liệu cũng như kích thước hạt và diện tích bề mặt riêng, từ đó có tác động đáng kể đến hoạt tính của xúc tác.

Từ khoá: xúc tác quang–Fenton, CoFe2O4, hạt từ tính, sol–gel, sản phẩm điều chế từ dung dịch chiết từ quả me

[1]*Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, TP.HCM, Việt Nam*

[2]*Đại học Quốc gia Thành phố Hồ Chí Minh, Việt Nam*

[3]*Viện Khoa học Vật liệu Ứng dụng - Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, Việt Nam*

Liên hệ

Lê Tiến Khoa, Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, TP.HCM, Việt Nam

Đại học Quốc gia Thành phố Hồ Chí Minh, Việt Nam

Email: ltkhoa@hcmus.edu.vn

Lịch sử

- Ngày nhận: 6-5-2024
- Ngày sửa đổi: 9-7-2024
- Ngày chấp nhận: 4-11-2024
- Ngày đăng: 31-12-2024

DOI :

https://doi.org/10.32508/stdjns.v8i4.1383

Check for updates

Bản quyền

© ĐHQG Tp.HCM. Đây là bài báo công bố mở được phát hành theo các điều khoản của the Creative Commons Attribution 4.0 International license.

VNUHCM PRESS

GIỚI THIỆU

Vài năm gần đây, vật liệu ferrite với công thức MFe_2O_4 (M = Mg, Cu, Ni, Co…) đã liên tục thu hút sự chú ý của cộng đồng khoa học khi đem đến triển vọng ứng dụng trong nhiều lĩnh vực vật liệu khác nhau, bao gồm vật liệu lưu trữ thông tin[1], chất mang vận chuyển thuốc[2], đầu dò từ tính[3], chất tương phản trong ảnh cộng hưởng từ[4]… Trong số nhiều vật liệu ferrite với thành phần hóa học khác nhau, bột cobalt ferrite ($CoFe_2O_4$) được nhận định là vật liệu tiềm năng cho mục tiêu xử lý môi trường nhờ sở hữu thành phần kim loại đa hóa trị, cấu trúc tinh thể spinel bền vững cùng đặc tính bán dẫn loại n với năng lượng vùng cấm hẹp (1.76 eV[5]). Những đặc điểm này đã giúp $CoFe_2O_4$ có thể hoạt động như một hợp chất xúc tác vừa hiệu quả dưới nhiều nguồn ánh sáng, vừa ổn định, ít bị hòa tan bởi môi trường phản ứng[6]. Đặc biệt, bột $CoFe_2O_4$ còn thể hiện từ tính mạnh, giúp vật liệu này có thể được tách khỏi dung dịch phản ứng một cách dễ dàng sau quá trình sử dụng. Do đó, $CoFe_2O_4$ đã được ứng dụng làm xúc tác cho các quá trình khác nhau, bao gồm ozone hóa[7], quang xúc tác[8], electro–Fenton[9] và quang–Fenton[10]. Theo Cechinel và các cộng sự[6], $CoFe_2O_4$ có thể chuyển hóa hiệu quả H_2O_2 thành gốc tự do hydroxyl nhằm thúc đẩy quá trình khoáng hóa phẩm nhuộm remazol red trong nước]. Đồng thời, nhờ có từ tính, bột xúc tác này có thể được thu hồi bằng nam châm và tái sử dụng ít nhất ba lần. Ngoài ra, các hạt nano $CoFe_2O_4$ còn thể hiện khả năng kích hoạt H_2O_2 tăng cường dưới ánh sáng mặt trời giả lập[10] hoặc kích thích $H_2C_2O_4$ dưới bức xạ UV[11,12] nhằm phân hủy hiệu quả phẩm nhuộm xanh methylene. Những nghiên cứu này cho thấy các nhà khoa học rất quan tâm đến vật liệu bột xúc tác từ tính $CoFe_2O_4$.

Trong hầu hết các công bố, $CoFe_2O_4$ thường được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt[13], phương pháp đốt cháy gel[6], phương pháp sol–gel có sự hỗ trợ của polymer[11], hoặc phương pháp đồng kết tủa[14]. Mỗi phương pháp đều có ưu và nhược điểm riêng, thí dụ quy trình đồng kết tủa thường đơn giản, cho phép thực hiện ở nhiệt độ phòng nhưng đòi hỏi cần tìm được tác nhân tạo kết tủa đồng thời phù hợp; phương pháp thủy nhiệt có thể giúp tạo ra các sản phẩm có độ tinh khiết cao, giúp điều khiển hình thái và kích thước hạt nhưng cần trang thiết bị phức tạp, áp suất cao; phương pháp tạo gel dù đơn giản và dễ điều khiển nhưng vẫn cần thời gian để tạo gel và cần nhiệt độ cao để phân hủy thành phần hữu cơ tiền chất. Do đó, mỗi

Trích dẫn bài báo này: Sương D T T, Thi T T T, Ngọc H C, Thiết N Q, Khoa L T. **Tổng hợp xúc tác quang-Fenton $CoFe_2O_4$có từ tính bằng phương pháp sol-gel có sự hỗ trợ của dung dịch chiết từ quả me.** *Sci. Tech. Dev. J. - Nat. Sci.* 2024; 8(4):3207-3218.

phương pháp đều có phạm vi ứng dụng khác nhau. Tuy nhiên, điểm chung của những quy trình tổng hợp này là thường xuyên sử dụng hóa chất công nghiệp tốn kém, ít thân thiện với môi trường. Vì vậy, việc phát triển một quy trình tổng hợp xanh hơn, sử dụng nguyên liệu đến từ thiên nhiên để điều chế các vật liệu ferrite đang dần trở thành một xu hướng nghiên cứu mới trên thế giới[15]. Theo đó, nhiều nghiên cứu đã đề nghị sử dụng chiết xuất đến từ các sản phẩm thiên nhiên như dịch chiết cây bạch quả[16], dịch chiết lá olive[17] hoặc lòng trắng trứng[18] với vai trò vừa là tác nhân tạo phức, vừa là tác nhân khử, cũng như nhiên liệu để tổng hợp một loạt vật liệu ferrite như $ZnFe_2O_4$, $CoFe_2O_4$ và $CuFe_2O_4$. Gần đây, chúng tôi cũng đã thử nghiệm sử dụng dịch chiết từ quả me làm môi trường tạo gel để tổng hợp vật liệu $CuFe_2O_4$ thông qua kỹ thuật sol-gel[19]. Vốn là sản phẩm nông sản quen thuộc ở Việt Nam, có giá thành thấp và thành phần chứa nhiều polyphenol và tartaric acid[20], dịch chiết từ quả me có thể tạo phức tốt với các ion kim loại khác nhau, tạo thuận lợi cho quá trình tạo sol và tạo gel ở mức độ phân tán đồng thể tốt. Tuy nhiên, do hiệu ứng Jahn-Teller đặc biệt của ion Cu^{2+}, sản phẩm $CuFe_2O_4$ tạo thành chỉ đạt cấu trúc spinel tứ phương[21], thay vì spinel lập phương, khiến từ tính của vật liệu bị hạn chế. Sự suy giảm tính đối xứng của cấu trúc tinh thể cũng khiến một phần ion Cu^{2+} không thể đi vào cấu trúc spinel mà tồn tại ở dạng pha tạp chất CuO, khiến hoạt tính xúc tác bị ảnh hưởng. Khác với Cu^{2+}, ion Co^{2+} không có hiệu ứng Jahn-Teller, điều này nhiều khả năng giúp cho việc tổng hợp $CoFe_2O_4$ với cấu trúc spinel lập phương từ dung dịch chiết từ quả me sẽ thuận lợi hơn và dễ thành công hơn. Bài báo này trình bày việc tổng hợp bột xúc tác quang–Fenton có từ tính $CoFe_2O_4$ bằng phương pháp sol–gel với sự hỗ trợ của dung dịch chiết từ quả me. Trong quá trình tổng hợp, gel được nung ở nhiều nhiệt độ khác nhau (700, 800 và 900°C) nhằm khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ nung đến cấu trúc tinh thể, thành phần pha, hình thái, nhóm chức bề mặt, từ tính cũng như hoạt tính xúc tác của vật liệu trong phản ứng phân hủy phẩm nhuộm hữu cơ.

PHƯƠNG PHÁP THỰC NGHIỆM

Nguyên liệu và hóa chất

Thịt của quả me được mua trực tiếp từ công ty Đức Vinh (Việt Nam), đã được bóc vỏ và hạt trước đó. $Co(NO_3)_2.6H_2O$, $Fe(NO_3)_3.9H_2O$ chuẩn hóa chất phân tích, oxalic acid ($H_2C_2O_4$ > 99,5%), xanh methylene ($C_{16}H_{18}ClN_3S.3H_2O$ > 98,5%) được mua từ Xilong Scientific Co. (Trung Quốc); methyl cam ($C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$ > 95,0%) được mua từ Shanghai Yuming Inc. Co. (Trung Quốc) hợp chất chuẩn gallic acid ($C_7H_6O_5$ > 99,0%) từ BioBasic (Canada), thuốc thử Folin-Ciocalteau (1,9–2,1 N) từ Sigma-Aldrich (Hoa Kỳ). Những hóa chất này được sử dụng trực tiếp mà không cần tinh chế lại.

Tổng hợp xúc tác

Để tổng hợp bột từ tính $CoFe_2O_4$ bằng phương pháp sol–gel với sự hỗ trợ của dịch chiết từ quả me, thực nghiệm tương tự như quy trình được báo cáo[19], đi kèm với một số thay đổi nhỏ. Thịt quả me (18 g) được trộn với nước cất (300 mL), hỗn hợp được đun hoàn lưu trong 1 giờ. Sau đó, hỗn hợp được để nguội đến nhiệt độ phòng và lọc bỏ toàn bộ phần rắn, chỉ giữ lại phần dung dịch qua lọc chứa chiết xuất từ quả me. Phần nước qua lọc có màu nâu này được gọi là dung dịch chiết quả me và được kiểm tra giá trị pH, đồng thời tổng hàm lượng polyphenol trong dung dịch được xác định bằng phương pháp Folin–Ciocalteau với hợp chất chuẩn là gallic acid theo quy trình[22,23]. Toàn bộ lượng dung dịch chiết được khuấy trộn với 30 mL dung dịch có chứa đồng thời 0,5 mol $Co(NO_3)_2$ và 1,0 mol $Fe(NO_3)_3$ ở nhiệt độ phòng trong 2 giờ rồi tiếp tục khuấy trong bể ủ nhiệt ở 80°C trong 5 giờ. Kết quả thu được là một hỗn hợp dung dịch nhớt. Dung dịch nhớt này được cho vào trong tủ sấy ở 150°C trong 7 giờ để thu được một khối gel khô trương phồng. Cuối cùng, khối gel trương phồng được nghiền mịn và nung trong lò nung ở các nhiệt độ khác nhau (700, 800 và 900°C) trong 2 giờ để thu được bột thành phẩm, ký hiệu lần lượt là CoFeO–700, CoFeO–800 và CoFeO–900. Lưu ý rằng trước đây chúng tôi đã thử nghiệm tổng hợp[11] $CoFe_2O_4$ bằng phương pháp sol–gel có sự hỗ trợ của polyethylene glycol và nung ở 600°C; tuy nhiên, sản phẩm hình thành chỉ chứa 40,75% pha tinh thể spinel lập phương $CoFe_2O_4$, còn lại là pha hematite (59,25% Fe_2O_3). Kết quả này cho thấy khối gel cần được nung ở nhiệt độ cao hơn để đảm bảo phản ứng tổng hợp xảy ra hoàn toàn; vì thế, trong phần thực nghiệm này, nhiệt độ nung cần phải cao hơn 600°C.

Phân tích vật liệu xúc tác

Nhiễu xạ tia X dạng bột (XRD) và kỹ thuật chụp ảnh kính hiển vi điện tử quét phát xạ trường (FESEM) được lần lượt sử dụng để phân tích cấu trúc tinh thể và hình thái bề mặt của các mẫu bột thành phẩm. Giản đồ XRD được ghi trên thiết bị EMPYREAN (PANalytical) sử dụng bức xạ Cu Kα (λ = 1,5406 Å) với tốc độ quét là 0,03° s^{-1}; các ảnh FESEM được chụp trên thiết bị HITACHI SU8000 với thế gia tốc 10 kV. Thiết bị SU8000 được sử dụng để ghi phổ

tán sắc năng lượng tia X (EDS) của các mẫu nhằm nghiên cứu thành phần nguyên tố trên bề mặt. Nhóm chức hóa học và liên kết trên bề mặt của các mẫu xúc tác được đánh giá thông qua phổ hồng ngoại chuyển hóa Fourier (FTIR), sử dụng máy VERTEX 70 (Bruker) trong số sóng 400−4000 cm^{-1}. Diện tích bề mặt riêng của các mẫu được xác định theo mô hình Brunauer−Emmett−Teller (BET) thông qua quá trình hấp phụ đẳng nhiệt khí N_2 ở 77 K trong thiết bị NOVA 1000e (Quantachrome Instruments). Từ tính được khảo sát ở nhiệt độ phòng bằng phương pháp từ kế mẫu rung (VSM), thực hiện trên hệ thống DMS 880 (ADE Technologies) với từ trường dao động từ –16000 Oe đến +16000 Oe.

Khảo sát hoạt tính xúc tác

Để đánh giá và so sánh hoạt tính xúc tác quang-Fenton của các mẫu bột từ tính được điều chế, phẩm nhuộm xanh methylene (MB) được lựa chọn như một chất thải hữu cơ điển hình và là đại diện cho các phân tử phẩm nhuộm cation. Các điều kiện thực nghiệm được thực hiện tương tự như nghiên cứu [11]. Đầu tiên, bột MB và oxalic acid cùng được hòa tan vào nước cất để thu được 250 mL dung dịch có chứa đồng thời MB (2×10^{-5} mol L^{-1}) và $H_2C_2O_4$ (10^{-3} mol L^{-1}), có giá trị pH 2,70–2,72. Tiếp theo 0,5 gam bột xúc tác được cho vào dung dịch trên, khuấy trong bóng tối trong vòng 60 phút để quá trình hấp phụ MB lên bề mặt xúc tác đạt trạng thái cân bằng. Đến thời điểm đạt cân bằng hấp phụ, toàn bộ hệ phản ứng được chiếu sáng bởi bóng đèn UVA (9W Radium 78) hoặc bóng đèn khả kiến (9W Osram Dulux S) dưới điều kiện khuấy trộn liên tục. Sau mỗi khoảng thời gian nhất định, 5 mL dung dịch được rút ra khỏi hệ. Nhờ có từ tính, bột xúc tác được trộn lẫn trong 5 mL dung dịch dễ dàng được tách ra bằng nam châm và nồng độ MB trong phần nước trong được theo dõi thông qua giá trị mật độ hấp thu quang ở bước sóng 664 nm, đo được trên quang phổ kế Helios Omega UV–VIS (Thermo Fisher Scientific). Đối với mỗi mẫu xúc tác, quá trình khảo sát được thực hiện ít nhất 3 lần để có thể đảm bảo độ lặp lại của kết quả nghiên cứu.

Ngoài ra, hoạt tính xúc tác quang-Fenton của các mẫu còn được đánh giá thông qua phản ứng phân hủy phẩm nhuộm methyl cam (MO, là một phẩm nhuộm anion) dưới bức xạ UVA và bức xạ khả kiến. Điều kiện thực nghiệm tương tự như quá trình khảo sát phân hủy phẩm nhuộm MB, chỉ khác ở bước sóng sử dụng trong quá trình đo mật độ quang là 464 nm thay vì 664 nm.

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Đặc trưng của dung dịch chiết từ quả me

Giá trị pH và tổng hàm lượng polyphenol của các mẫu dung dịch chiết, được điều chế từ ba mẫu me riêng biệt theo cùng quy trình đun hoàn lưu, được xác định và thể hiện trong Bảng 1. Đây cũng là những mẫu dung dịch chiết được sử dụng để điều chế 3 mẫu xúc tác CoFeO trong nghiên cứu này. Cả ba mẫu dung dịch chiết đều có môi trường acid với giá trị pH 2,55–2,80, cho thấy tartaric acid trong thịt quả me đã được đưa thành công vào dung dịch chiết. Đồng thời, những mẫu dung dịch chiết đều có hàm lượng polyphenol tương đối cao (50,88–51,48 mg GAE/mg dịch chiết). Giống như tartartic acid, những hợp chất polyphenol thường chứa nhiều nhóm hydroxyl và carboxyl, nên được tin rằng không chỉ có khả năng tạo phức tốt với các ion kim loại chuyển tiếp như Co^{2+} và Fe^{3+}, mà còn có thể thực hiện các quá trình polymer hóa, từ đó thúc đẩy quá trình hình thành gel trong dung dịch. Ngoài ra, hàm lượng polyphenol giữa các mẫu dung dịch chiết đều tương tự nhau, cho thấy sự khác biệt nếu có giữa các mẫu xúc tác chỉ đến từ sự khác biệt về nhiệt độ nung mẫu.

Cấu trúc tinh thể, thành phần pha và kích thước tinh thể

Hình 1 trình bày giản đồ XRD của các mẫu bột $CoFe_2O_4$ được điều chế bằng phương pháp sol−gel với sự hỗ trợ của dung dịch chiết từ quả me ở các nhiệt độ nung khác nhau. Theo đó, tất cả các mẫu đều thể hiện một dãy vạch nhiễu xạ ở vị trí 2θ là 18,4; 30,1; 35,6; 37,2; 43,2; 53,5; 57,1; 62,8; và 74,2°, lần lượt tương ứng với các mặt mạng (111); (220); (311); (222); (400); (422); (511); (440); và (533) của pha tinh thể spinel lập phương $CoFe_2O_4$ (nhóm không gian Fd3m, JCPDS No. 86-0550). Ngoài ra, không có bất cứ pha tinh thể tạp nào được quan sát thấy trong tất cả giản đồ XRD. Kết quả này chứng minh phương pháp sol-gel sử dụng dung dịch chiết từ quả me đã thành công trong việc tổng hợp vật liệu spinel đơn pha. Đồng thời, đúng như định hướng của nghiên cứu, việc sử dụng ion Co^{2+} trong tổng hợp đã giúp tránh được hiệu ứng Jahn−Teller, đảm bảo các mẫu đều có cấu trúc spinel lập phương ổn định với độ đối xứng cao.
Từ các giản đồ XRD, kích thước tinh thể trung bình (D) của các mẫu (Bảng 2) được tính toán theo công thức Scherrer (phương trình 1) như sau:

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (1)$$

với λ là bước sóng tia X (1,5406 Å), θ là góc nhiễu xạ và β là bề rộng ở một nửa chiều cao của 3 vạch nhiễu xạ có cường độ cao nhất.

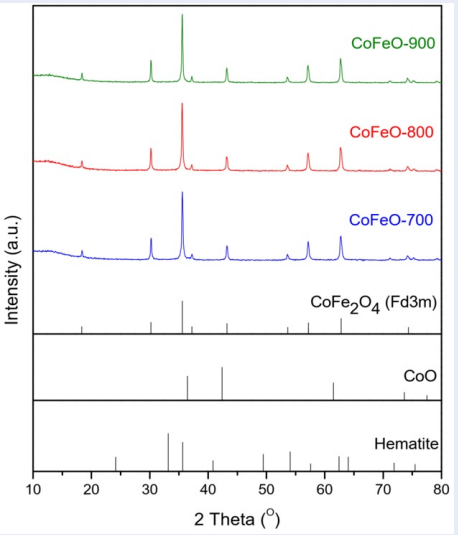
Bảng 1: Giá trị pH và hàm lượng polyphenol trong các mẫu dung dịch chiết từ quả me

Mẫu dung dịch chiết từ quả me	Mẫu 1 sử dụng cho CoFeO−700	Mẫu 2 sử dụng cho CoFeO−800	Mẫu 3 sử dụng cho CoFeO−900
pH	2,55	2,71	2,80
Hàm lượng polyphenol (mg GAE/mg dịch chiết)	50,88	51,48	51,30

Kết quả trong Bảng 2 cho thấy, khi nhiệt độ nung tăng, kích thước tinh thể có khuynh hướng tăng dần đều. Điều này chứng tỏ quá trình nung khối gel trương phồng trong phương pháp tổng hợp đã có thể thúc đẩy sự phát triển tinh thể, giúp tinh thể lớn dần và nhiều khả năng ảnh hưởng đến cả kích thước hạt và diện tích bề mặt riêng của các mẫu.

Hình thái và diện tích bề mặt riêng

Để khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ nung đến hình thái của các mẫu xúc tác CoFeO, ảnh FESEM được chụp và thể hiện ở Hình 2. Cả 3 mẫu đều được cấu thành bởi các hạt nano, cho thấy phương pháp sol−gel với sự hỗ trợ của dung dịch chiết từ quả me đã phần nào ngăn cản quá trình thiêu kết của các hạt ở nhiệt độ cao. Theo đó, khi nung ở 700°C, các hạt $CoFe_2O_4$ có hình dạng đa diện, gần với khối lập phương, với kích thước hạt 20−70 nm. Khi nhiệt độ nung tăng lên 800 và 900°C, hình dáng hạt gần như không thay đổi, tuy nhiên, các hạt có khuynh hướng tăng độ kết tụ và tăng kích thước hạt, 50–100 nm. Sự thay đổi hình thái hạt này phù hợp với sự gia tăng kích thước tinh thể cũng như phù hợp với sự biến đổi về diện tích bề mặt riêng của các mẫu, được trình bày trong Bảng 2. Thật vậy, mẫu CoFeO−700 thể hiện giá trị diện tích bề mặt riêng đạt 20,27 $m^2\ g^{-1}$, còn các mẫu nung ở nhiệt độ cao hơn có diện tích bề mặt riêng giảm dần, trong đó, mẫu CoFeO–900 có diện tích bề mặt riêng thấp nhất, chỉ đạt 8,71 $m^2\ g^{-1}$. Các giá trị kích thước tinh thể và diện tích bề mặt riêng của những mẫu xúc tác này cũng được so sánh với các mẫu $CoFe_2O_4$ được điều chế bằng một số phương pháp tổng hợp khác (Bảng 3). Có thể nhận thấy, phương pháp sol–gel với sự hỗ trợ của dung dịch chiết từ quả me không phải là phương pháp đặc hiệu cho việc tổng hợp vật liệu ferrite với diện tích bề mặt riêng lớn, tuy nhiên những thông số về kích thước tinh thể cùng diện tích bề mặt riêng được ghi nhận ở các mẫu CoFeO trong khảo sát này vẫn ở mức độ trung bình, hoàn toàn có thể đem lại những kết quả hoạt tính xúc tác tốt cho mục tiêu phân hủy phẩm nhuộm hữu cơ cũng như khả năng dễ thu hồi nhờ nam châm.



Hình 1: Giản đồ XRD của các mẫu bột từ tính CoFeO

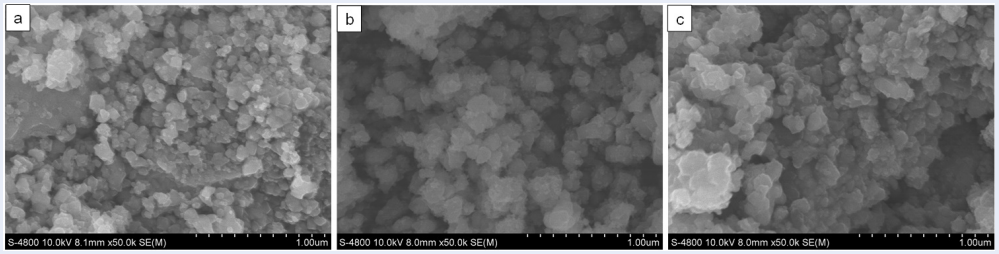
Thành phần nguyên tố và nhóm chức trên bề mặt

Hình 3 thể hiện phổ FTIR của các mẫu xúc tác, với một vùng hấp thu rộng ở khoảng 3435 cm^{-1} và một mũi hấp thu ở 1620 cm^{-1}, lần lượt tương ứng với dao động hóa trị và dao động biến dạng của các nhóm hydroxyl trên bề mặt xúc tác[24,25]. Ngoài ra, hai mũi hấp thu đặc trưng cho cấu trúc pha spinel cũng được quan sát thấy ở vùng dấu vân tay của các phổ. Trong đó, mũi hấp thu có cường độ cao ở 593–594 cm^{-1} được quy cho dao động của liên kết kim loại−oxygen với kim loại nằm trong các lỗ trống tứ diện trên bề mặt ($M_{t\ din}$–O) [26] trong khi mũi hấp thu có cường độ thấp ở 418–419 cm^{-1} vốn thuộc về dao động của liên kết kim loại–oxygen với kim loại nằm trong lỗ trống bát diện trên bề mặt ($M_{bt\ din}$–O)[26]. Kết quả này một lần nữa xác định phương pháp sol–gel sử dụng tác nhân tạo gel là dung dịch chiết từ quả me đã thành công trong việc hình thành cấu trúc tinh thể spinel cho các mẫu xúc tác.

Bảng 2 cũng tổng kết thành phần nguyên tố trên bề mặt của 3 mẫu xúc tác, được xác định từ phổ EDS ghi tại các khu vực trong ảnh SEM tương ứng (Hình

Bảng 2: Kích thước tinh thể trung bình (D), diện tích bề mặt riêng (S_{BET}) và thành phần nguyên tử của các mẫu CoFeO và 500)

Mẫu	D (nm)	S_{BET} (m^2 g^{-1})	Thành phần nguyên tử (% mol)				
			C	O	K	Fe	Co
CoFeO−700	36,78	20,26	9,94	53.99	1,61	27,55	6,90
CoFeO−800	37,38	14,75	4,03	49.59	1,97	33,08	11,34
CoFeO−900	41,06	8,71	3,90	56,32	0,74	28,40	10,63



Hình 2: Ảnh FESEM của các mẫu (a) CoFeO-700, (b) CoFeO-800, (c) CoFeO-900

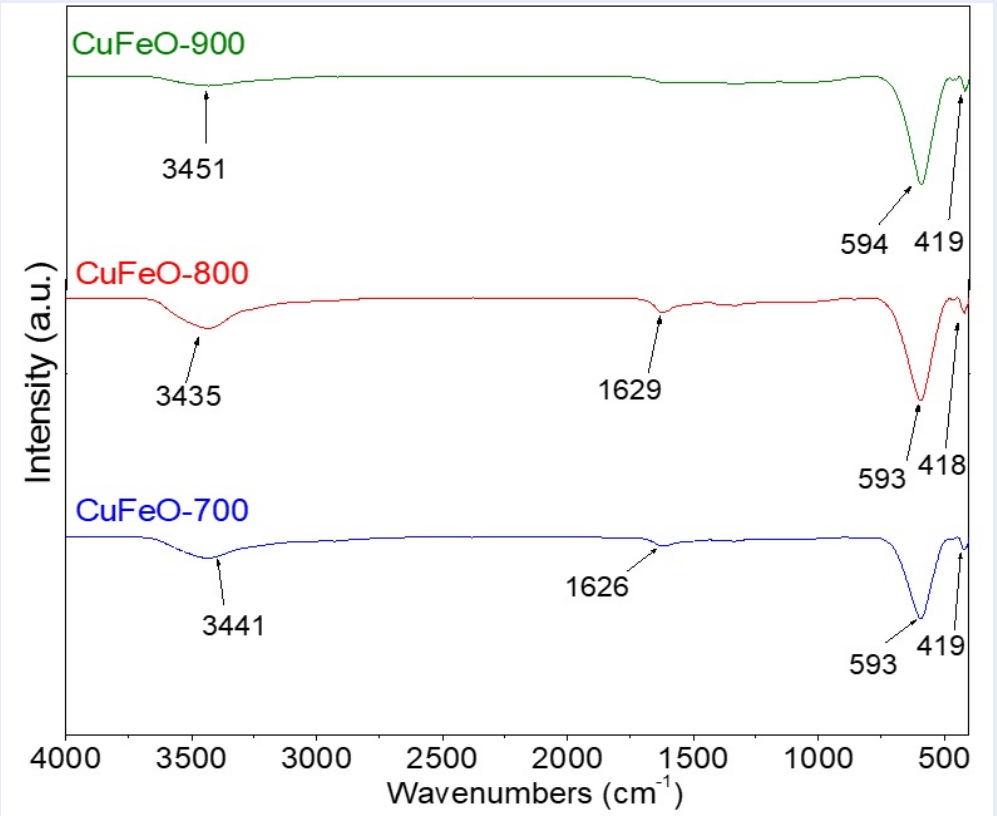
Bảng 3: So sánh kích thước tinh thể trung bình (D) và diện tích bề mặt riêng (S_{BET}) của các mẫu CoFeO với các mẫu $CoFe_2O_4$ được điều chế bằng một số phương pháp khác

Mẫu	CoFeO-700	CoFeO-800	CoFeO-900	CoFe2O4			
Phương pháp điều chế	Sol-gel với sự hỗ trợ của dịch chiết từ quả me			Thiêu đốt dung dịch	Đồng kết tủa	Thiêu đốt gel	Thủy nhiệt
D (nm)	36,78	37,38	41,06	25	31	35	12,25
S_{BET} (m^2 g^{-1})	20,26	14,75	8,71	2,72	24	59	99,21
Nguồn	Nghiên cứu này			10	8	6	12

4). Có thể thấy, mẫu CoFeO–700 có hàm lượng Fe và Co khá hạn chế trên bề mặt, lần lượt là 27,55 và 6,90%mol. Ngược lại, mẫu CoFeO–800 có hàm lượng Fe và Co trên bề mặt tăng đáng kể, lên đến 33,08 và 11,34%mol. Chỉ khi nhiệt độ nung tăng tới 900°C, những giá trị hàm lượng này bắt đầu giảm trở lại. Sự thay đổi hàm lượng nguyên tố này dường như gợi ý rằng quá trình nung khối gel từ chiết xuất của quả me có thể điều khiển sự phân bố các nguyên tố trên bề mặt vật liệu. Ngoài ra, nguyên tố K cũng được phát hiện ở cả 3 mẫu xúc tác, với hàm lượng nhỏ, 0,74–1,97%mol. Theo nghiên cứu của Okello và các cộng sự [23], thịt quả me thường có chứa một lượng nhỏ K. Vì vậy, khi tổng hợp $CoFe_2O_4$ với sự hỗ trợ của dung dịch chiết từ me, các ion K^+ nhiều khả năng đã đi vào dung dịch chiết và sau đó ở lại trong thành phần xúc tác khảo sát.

Từ tính của vật liệu

Hình 5a thể hiện đường cong từ trễ của 3 mẫu vật liệu CoFeO-700, CoFeO-800 và CoFeO−900. Từ những đường cong từ trễ này, các thông số từ tính của vật liệu được xác định và trình bày trong Bảng 4. Cả 3 mẫu bột đều mang đặc trưng của vật liệu sắt từ, phù hợp với cấu trúc tinh thể spinel lập phương của chúng, với giá trị từ độ bão hòa (M_S) cao, cùng độ kháng từ (H_C) và độ từ dư (M_R) đáng kể. Những thông số từ này giúp đảm bảo cả ba mẫu xúc tác đều có thể được dễ dàng tách ra khỏi dung dịch bằng nam châm (Hình 5b). Ngoài ra, nhiệt độ nung trong quá trình điều chế xúc tác một lần nữa được nhận thấy có ảnh hưởng rõ tới từ tính của vật liệu. Cụ thể khi nhiệt độ nung tăng từ 700 đến 900°C, từ độ bão hòa tăng còn độ kháng từ giảm dần. Điều này có thể được giải thích thông qua



Hình 3: Phổ FTIR của các mẫu xúc tác CoFeO

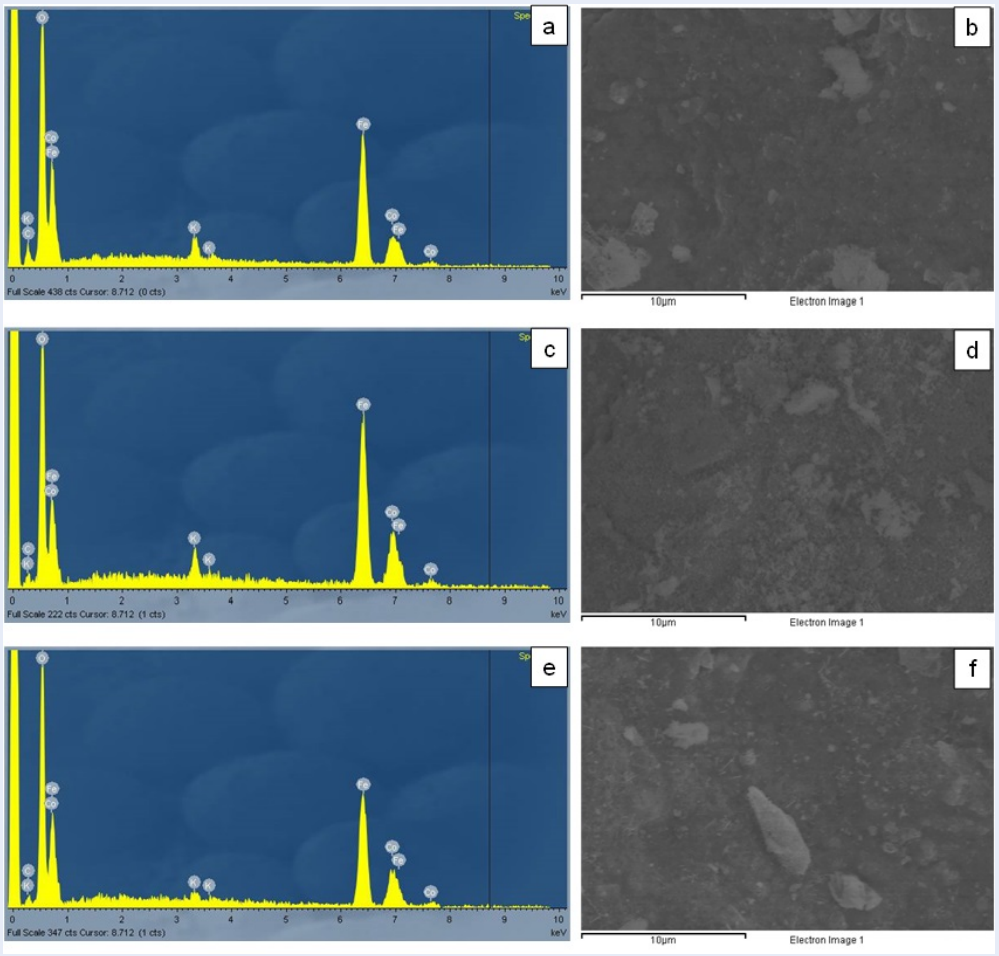
sự biến đổi kích thước tinh thể cũng như kích thước hạt của vật liệu. Khi nhiệt độ nung tăng, kích thước tinh thể cùng kích thước hạt tăng, làm cho các vùng domain từ trong các hạt $CoFe_2O_4$ lớn dần. Hệ quả là số lượng moment từ trong mỗi domain tăng và những moment từ của vật liệu có thể xoay theo từ trường ngoài một cách tốt hơn, giúp tăng giá trị M_S và giảm giá trị H_C.

Hoạt tính xúc tác quang– Fenton

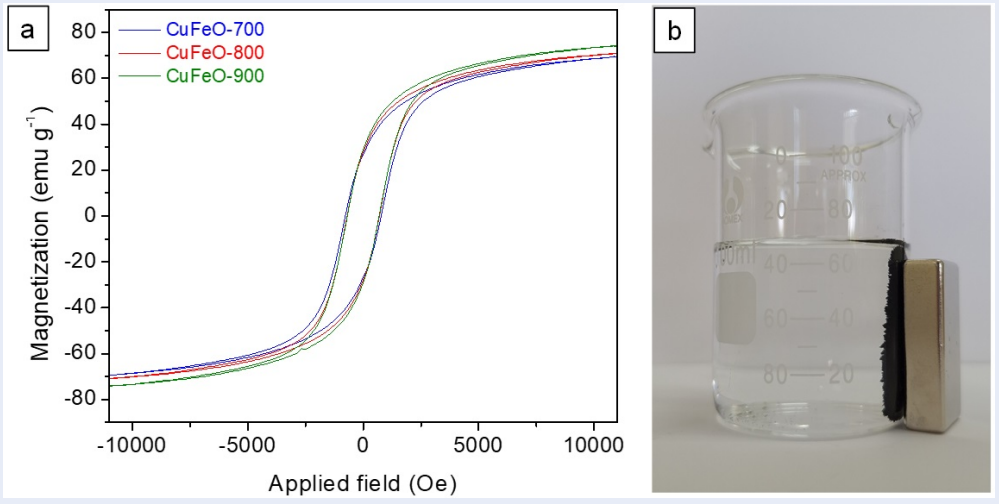
Hoạt tính xúc tác quang–Fenton của các mẫu CoFeO dưới ánh sáng UVA và ánh sáng khả kiến được đánh giá lần lượt thông qua phản ứng phân hủy MB, một loại phẩm nhuộm cation (Hình 6a và Hình 6b), cũng như thông qua phản ứng phân hủy MO, một loại phẩm nhuộm anion (Hình 6c và Hình 6d). Giá trị hằng số tốc độ biểu kiến theo mô hình động học bậc 1 của các phản ứng phân hủy phẩm nhuộm cũng như phần trăm hấp phụ phẩm nhuộm trên các mẫu xúc tác được tóm tắt trong Bảng 5. Từ bốn chuỗi thí nghiệm, có thể nhận thấy cả ba mẫu CoFeO–700, CoFeO–800 và CoFeO–900 đều thể hiện hoạt tính xúc tác ấn tượng khi hai loại phẩm nhuộm trên đều bị mất màu hiệu quả chỉ sau 30 phút phản ứng dưới ánh sáng UVA và sau 3 giờ phản ứng dưới ánh sáng khả kiến. Những kết quả thực nghiệm này cũng xác định ánh sáng UVA cho khả năng kích thích tốt hơn so với ánh sáng khả kiến. Ngược lại, khi không có sự hiện diện của xúc tác (chỉ có phẩm nhuộm và $H_2C_2O_4$), hoặc khi có sự hiện diện của xúc tác mà không chiếu sáng, quá trình phân hủy phẩm nhuộm đều không xảy ra, chứng tỏ xúc tác từ tính của chúng tôi hoạt động theo cơ chế quang-Fenton, kích hoạt $H_2C_2O_4$ dưới ánh sáng kích thích. Ánh sáng kích thích có năng lượng càng lớn, hoạt tính xúc tác càng được nâng cao. Đặc biệt, giữa ba mẫu xúc tác khác nhau về nhiệt độ nung, mẫu CoFeO–800 luôn là mẫu có hoạt tính xúc tác quang–Fenton tốt nhất, điều này cũng được giải thích trong phần thảo luận dưới đây.

Thảo luận

Như vậy, dưới ánh sáng kích thích phù hợp, cả ba mẫu vật liệu dựa trên $CoFe_2O_4$ của chúng tôi đều cho thấy khả năng hoạt động như một xúc tác quang–Fenton dị thể, cho phép phân hủy hiệu quả MB và MO trong sự hiện diện của oxalic acid. Một điểm cần lưu ý là các



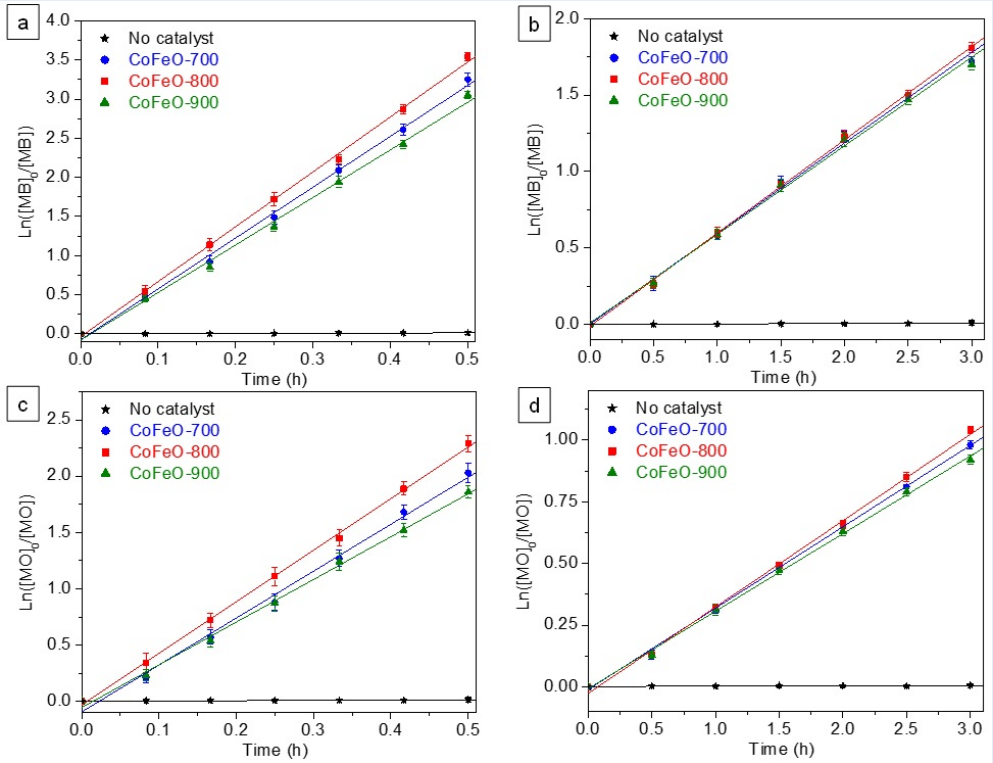
Hình 4: Phổ EDX và ảnh SEM tương ứng của các mẫu CoFeO-700 (a, b), CoFeO-800 (c, d) và CoFeO-900 (e, f)



Hình 5: Đường cong từ trễ của các mẫu CoFeO (a) và Ảnh chụp khả năng tách xúc tác CoFeO khỏi dung dịch bằng nam châm (b).

Bảng 4: Thông số từ tính của các mẫu CoFeO

Mẫu	MS (emu g^{-1})	HC (Oe)	MR (emu g^{-1})
CoFeO−700	69,71	824,82	28,64
CoFeO−800	71,03	789,78	26,21
CoFeO−900	74,43	767,02	27,66



Hình 6: Biến thiên Ln(C_0/C) theo thời gian t trong phản ứng phân hủy các loại phẩm nhuộm: MB dưới ánh sáng UVA (a) và ánh sáng khả kiến (b), MO dưới ánh sáng UVA (c) và ánh sáng khả kiến (d) với các mẫu xúc tác CoFeO. C_0 và C lần lượt là nồng độ đầu và nồng độ ở thời gian t của các loại phẩm nhuộm.

Bảng 5: Phần trăm hấp phụ phẩm nhuộm và hằng số tốc độ biểu kiến của phản ứng phân hủy MB (k_{MB}) và MO (k_{MO}) trên các mẫu CoFeO dưới ánh sáng UVA và ánh sáng khả kiến

Mẫu	Ánh sáng	CoFeO−700	CoFeO−800	CoFeO−900
% hấp phụ MB (%)	Bóng tối	11,28	11,41	10,81
kMB (h^{-1})	UVA	6,49	7,01	6,07
	Khả kiến	0,59	0,61	0,58
% hấp phụ MO (%)	Bóng tối	8,32	8,52	7,95
kMO (h^{-1})	UVA	4,18	4,59	3,80
	Khả kiến	0,33	0,35	0,31

dung dịch chứa đồng thời oxalic acid và phẩm nhuộm MB cũng như oxalic acid và phẩm nhuộm MO, trước khi cho xúc tác vào, đều có giá trị pH khoảng 2,70–2,72. Giá trị pH này chỉ tăng nhẹ (pH 2,81–2,85) khi các dung dịch được bổ sung xúc tác và chiếu sáng trong suốt thời gian phản ứng. Điều này đảm bảo việc suy giảm độ hấp thu quang của các dung dịch MB và MO hoàn toàn đến từ sự phân hủy phẩm nhuộm trong sự hiện diện của xúc tác và oxalic acid, chứ không đến từ sự thay đổi pH của dung dịch. Mặc dù vậy, tốc độ phân hủy MO trên các mẫu xúc tác luôn chậm hơn so với MB. Điều này có thể được giải thích dựa vào hai yếu tố. Thứ nhất, sự tồn tại của nhóm chức diazo (−N=N−) trong cấu trúc phân tử MO, vốn rất bền vững, khiến cho MO khó bị phân hủy hơn MB[27]. Thứ hai, ở khoảng giá trị pH này, các phân tử phẩm nhuộm MB vẫn được hấp phụ lên bề mặt các xúc tác tốt hơn MO (Bảng 5), từ đó cho phép MB tiếp xúc với các tiểu phân oxid hóa trên bề mặt xúc tác hiệu quả hơn.

Các kết quả thực nghiệm cũng cho thấy việc lựa chọn nhiệt độ nung trong phương pháp sol–gel sử dụng dung dịch chiết từ quả me không chỉ giúp điều khiển từ tính mà còn giúp điều khiển hoạt tính xúc tác của các mẫu vật liệu. Thật vậy, khi nhiệt độ nung tăng từ 700°C đến 800°C, hoạt tính xúc tác quang–Fenton của mẫu bột từ tính được nâng cao rõ rệt cho cả hai phản ứng phân hủy MB và MO. Sự tăng cường hoạt tính xúc tác này nhiều khả năng đến từ quá trình tái sắp xếp thành phần nguyên tử trên bề mặt của các mẫu trong quá trình nung, do cấu trúc tinh thể, thành phần pha của ba mẫu xúc tác đều không có sự khác biệt đáng kể. Kết quả EDS cho thấy mẫu CoFeO–800 có hàm lượng Fe^{3+} và Co^{2+} trên bề mặt vượt trội so với các mẫu còn lại (Bảng 2). Nhờ vậy, những ion này, đặc biệt là Fe^{3+}, có thể tương tác hiệu quả với $H_2C_2O_4$ để hình thành các phức oxalate-kim loại với hàm lượng được tăng cường. Dưới ánh sáng phù hợp, các phức oxalate-kim loại sẽ bị kích thích và sinh ra nhiều gốc tự do hydroxyl (phương trình 2 – 5[28]), giúp quá trình phân hủy phẩm nhuộm, cả cationic và anionic, diễn ra hiệu quả hơn.

$$[\equiv M^{III}(C_2O_4)_2]^- + h\nu \rightarrow [\equiv M^{II}(C_2O_4)] + C_2O_4^{\bullet -} \quad (2)$$

$$C_2O_4^{\bullet -} + O_2 \rightarrow O_2^{\bullet -} + 2CO_2 \quad (3)$$

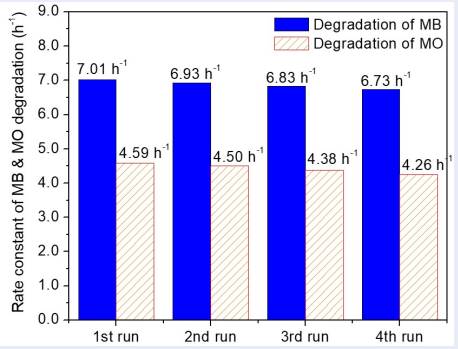
$$\equiv M^{3+} + O_2^{\bullet -} + H_2O \rightarrow \equiv M^{2+} + H_2O_2 + OH^- \quad (4)$$

$$\equiv M^{2+} + H_2O_2 \rightarrow \equiv M^{3+} + OH^- + {}^{\bullet}OH \quad (5)$$

Tuy nhiên, khi nhiệt độ nung tăng lên 900°C, hoạt tính xúc tác có dấu hiệu suy giảm, phù hợp với sự suy giảm hàm lượng Fe^{3+} và Co^{2+} trên bề mặt mẫu CoFeO–900 (Bảng 2). Ngoài ra, nhiệt độ nung tăng đến 900°C còn khiến các hạt spinel phát triển và tụ hợp vào nhau, làm giảm mạnh diện tích bề mặt của mẫu (Bảng 2). Từ đó, số lượng tâm hoạt tính trên bề mặt xúc tác bị hạn chế, kéo theo hoạt tính xúc tác giảm.

Thu hồi và tái sử dụng xúc tác

Nhờ thể hiện hoạt tính xúc tác tốt nhất và sở hữu từ tính tốt, mẫu CoFeO–800 được chọn để tiến hành các thí nghiệm thu hồi và tái sử dụng xúc tác. Mẫu bột này sau mỗi lần sử dụng được thu hồi bằng nam châm, rửa sạch với nước cất rồi sấy ở 150°C trong 1 giờ để chuẩn bị cho các lần khảo sát tiếp theo. Hình 7 so sánh hằng số tốc độ của phản ứng phân hủy MB và MO dưới bức xạ UVA trong sự hiện diện của bột CoFeO–800 sau bốn lần sử dụng liên tiếp. Theo đó, hoạt tính của mẫu xúc tác từ tính này chỉ bị giảm nhẹ sau ba lần tái sử dụng trên cả hai loại phẩm nhuộm cation và anion, chứng tỏ đây là mẫu xúc tác có rất nhiều tiềm năng, hoàn toàn có thể được phát triển cho những ứng dụng xử lý nước thải dệt nhuộm thực tế trong tương lai gần.



Hình 7: Hằng số tốc độ của phản ứng phân hủy MB và MO với xúc tác CuFeO-800 dưới ánh sáng UVA trong các lần khảo sát tái sử dụng

KẾT LUẬN

Bài báo trình bày việc tổng hợp vật liệu xúc tác quang−Fenton $CoFe_2O_4$, ứng dụng cho các phản ứng phân hủy phẩm nhuộm hữu cơ, bằng một phương pháp tổng hợp đơn giản, thân thiện môi trường, dựa trên quá trình sol–gel với sự hỗ trợ của dung dịch chiết từ quả me. Các mẫu xúc tác đều thể hiện từ tính tốt, cho phép thu hồi dễ dàng bằng nam châm. Đồng thời, nhiệt độ nung trong quá trình tổng hợp xúc tác là một yếu tố quan trọng, cho phép điều khiển sự phân bố các ion kim loại trên bề mặt cũng như điều khiển kích thước hạt của vật liệu. Theo đó, mẫu $CoFe_2O_4$ nung ở 800°C thể hiện hàm lượng lớn các ion Fe^{3+} và Co^{2+} trên bề mặt cũng như diện tích bề mặt tương đối cao, giúp mẫu này đạt được hoạt tính tốt nhất cho cả hai

phản ứng phân hủy phẩm nhuộm methylene xanh và methyl cam dưới ánh sáng tử ngoại–khả kiến. Đặc biệt, hoạt tính của mẫu xúc tác này còn được duy trì ổn định sau 3 lần tái sử dụng.

DANH MỤC CÁC CHỮ VIẾT TẮT

XRD: Nhiễu xạ tia X
FE-SEM: Kính hiển vi điện tử quét trường điện tử
SEM: Kính hiển vi điện tử quét
FTIR: Quang phổ hồng ngoại biến đổi Fourier
EDS: Phổ tán sắc năng lượng tia X
VSM: Phương pháp từ kế mẫu rung
BET: Mô hình Brunauer—Emmett—Teller
MB: Phẩm nhuộm methylene xanh
MO: Phẩm nhuộm methyl cam

XUNG ĐỘT LỢI ÍCH

Các tác giả tuyên bố rằng họ không có xung đột lợi ích.

ĐÓNG GÓP CỦA TÁC GIẢ

Tất cả các tác giả đều đóng góp cho quá trình xây dựng và thiết kế nghiên cứu. Đinh Thị Tuyết Sương tiến hành điều chế các mẫu vật liệu xúc tác. Đinh Thị Tuyết Sương, Trần Thị Trinh Thi và Hoàng Châu Ngọc thực hiện các phân tích XRD, FESEM, EDS, FTIR và VSM. Nguyễn Quốc Thiết tiến hành đo diện tích bề mặt riêng và kích thước lỗ xốp của vật liệu. Hoạt tính xúc tác của các mẫu được nghiên cứu bởi Đinh Thị Tuyết Sương và Lê Tiến Khoa. Bản thảo do Đinh Thị Tuyết Sương và Lê Tiến Khoa viết. Tất cả các tác giả đều đóng góp ý kiến cũng như đã đọc và cùng nhau hoàn chỉnh bản thảo.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Ohkoshi S, Namai A, Imoto K, Yoshikiyo M, Tarora W, Nakagawa K, Komine M, Miyamoto Y, Nasu T, Oka S, Tokoro H. Nanometer-size hard magnetic ferrite exhibiting high optical-transparency and nonlinear optical-magnetoelectric effect. Sci Rep 2015;5:14414;.
2. Yildirim A, Doğaç YI. Drug delivery systems of CoFe2O4/chitosan and MnFe2O4/chitosan magnetic composites. Prep Biochem Biotech 2022;52(9):979–989;.
3. Tripathy A, Nine MJ, Silva FS. Biosensing platform on ferrite magnetic nanoparticles: Synthesis, functionalization, mechanism and applications. Adv Colloid Interface Sci 2021;290:102380;.
4. Ravichandran M, Velumani S. Manganese ferrite nanocubes as an MRI contrast agent. Mater Res Express 2020;7:016107;.
5. Sonu, Dutta V, Sharma S, Raizada P, Hosseini-Bandegharaei A, Gupta VK, Singh P. Review on augmentation in photocatalytic activity of CoFe2O4 via heterojunction formation for photocatalysis of organic pollutants in water. J Saudi Chem Soc 2019;23(8):1119–1136;.
6. Cechinel MAP, Nicolini JL, Tápia PM, Miranda EAC, Eller S, Oliveira TF, Pereira FR, Montedo ORK, Wermuth TB, Arcaro S. Cobalt ferrite (CoFe2O4) spinel as a new efficient magnetic heterogeneous Fenton-like catalyst for wastewater treatment. Sustainability 2023;15(20):15183;.
7. de Oliveira JS, da Silveira Sallaa J, Kuhna RC, Jahna SL, Foletto EL. Catalytic Ozonation of Melanoidin in Aqueous Solution over CoFe2O4 Catalyst. Mater Res 2019;22(1):20180405;.
8. Mahdikhah V, Saadatkia S, Sheibani S, Ataie A. Outstanding photocatalytic activity of CoFe2O4/rGO nanocomposite in degradation of organic dyes. Opt Mater 2020;108:110193;.
9. Nguyen TD, Le TD, Nguyen TH, Vu DT, Le VN, Nguyen NH. A comprehensive study on the heterogeneous electro-Fenton degradation of tartrazine in water using CoFe2O4/carbon felt cathode. Chemosphere 2022;287(2):132141;.
10. Cao Z, Zuo C. Direct synthesis of magnetic CoFe2O4 nanoparticles as recyclable photo-Fenton catalysts for removing organic dyes. ACS Omega 2020;5:22614–22620;.
11. Ngo TPH, Le TK. Polyethylene glycol-assisted sol-gel synthesis of magnetic CoFe2O4 powder as photo-Fenton catalysts in the presence of oxalic acid. J Sol-Gel Sci Technol 2018;88:211–219;.
12. Vu NA, Le TNH, Nguyen NVK, Le ĐTA, Dang TP, Do NH, Le VH. Preparation of magnetic nanoparticles as photo—Fenton catalysts by a hydrothermal—assisted thermal treatment method. Sci Tech Dev J - Nat Sci 2023;7(2):2623–2634;.
13. Le TNH, Vu NA, Le TK, Kornieieva K, Luu AT, Nguyen VT, Phan BT, Park S, Tran TTV, Nhan HTC, Le VH. Effect of annealing temperature on phase transitions and photo-Fenton catalytic activity of CoFe2O4 nanopowder. J Phys Chem Solids 2023;178:111366;.
14. Vishwas M, Babu KRV, Gowda KVS, Gandla SB. Synthesis, characterization and photo-catalytic activity of magnetic CoFe2O4 nanoparticles prepared by temperature controlled co-precipitation method. Mater Today: Proc 2022;68(3):497–501;.
15. Kurian M. Green synthesis routes for spinel ferrite nanoparticles: a short review on the recent trends. J Aust Ceram Soc 2023;59:1161–1175;.
16. Liaskovska M, Tatarchuk T. Green synthesis of zinc ferrite. Mol Cryst Liq Cryst 2021;719:45–52;.
17. Banifatemi SS, Davar F, Aghabarari B, Segura JA, Alonso FJ, Ghoreishi SM. Green synthesis of CoFe2O4 nanoparticles using olive leaf extract and characterization of their magnetic properties. Ceram Int 2021;47(13):19198–19204;.
18. Udhaya PA, Ahmad A, Meena M, Queen MAJ, Aravind M, Velusamy P, Alumtairi TM, Mohammed AAA, Ali S. Copper ferrite nanoparticles synthesised using a novel green synthesis route: Structural development and photocatalytic activity. J Mol Struct 2023;1277:134807;.
19. Nguyen BLG, Tran TTT, Nguyen QT, Le TK. Environmentally friendly synthesis of magnetic CuFe2O4 powder as photo-Fenton catalysts by sol-gel method using tamaring fruit extract. J Water Chem Technol 2023;45(3):211–221;.
20. Muzaffar K, Kumar P. Tamarind-a mini review. MOJ Food Process Technol 2017;5(3):296–297;.
21. Ristić M, Hannoyer B, Popović S, Musić S, Bajraktaraj N. Ferritization of copper ions in the Cu–Fe–O system. Mater Sci Eng B 2000;77:73–82;.
22. Velioglu YS, Mazza G, Gao L & Oomah BD. Antioxidant activity and total phenolics in selected fruits, vegetables, and grain products. J Agric Food Chem 1998;46:4113–4117;.
23. Okello J, Okullo JBL, Eilu G, Nyeko P, Obua J. Mineral composition of Tamarindus indica LINN (tamarind) pulp and seeds from different agro-ecological zones of Uganda. Food Sci Nutr 2017;5:959–966;.
24. Zeynizadeh B, Gholamiyan E, Gilanizadeh M. Magnetically recoverable CuFe2O4 nanoparticles as an efficient heterogeneous catalyst for green formylation of alcohols. Curr Chem Lett 2018;7:121–130;.
25. Xian G, Kong S, Li Q, Zhang G, Zhou N, Du H, Niu L. Synthesis of spinel ferrite MFe2O4 (M = Co, Cu, Mn, and Zn) for persulfate activation to remove aqueous organics: Effects of M-site metal and synthetic method. Front Chem 2020;8:177;.
26. Rao KS, Choudary GSVRK, Rao KH, Sujathad Ch. Structural and magnetic properties of ultrafine CoFe2O4 nanoparticles. Procedia Mater Sci 2015;10:19–27;.

27. Nguyen CH, Fu CC, Juang RS. Degradation of methylene blue and methyl orange by palladium-doped TiO2 photocatalysis for water reuse: Efficiency and degradation pathways. J Clean Prod 2018;202(20):413–427;.

28. Liu SQ, Feng LR, Xu N, Chen ZG, Wang XM. Magnetic nickel ferrite as a heterogeneous photo-Fenton catalyst for the degradation of rhodamine B in the presence of oxalic acid. Chem Eng J 2012;203:432–439;.

Science & Technology Development Journal – Natural Sciences 2024, 8(4):3207-3218

Open Access Full Text Article

Research Article

Green synthesis of magnetic $CoFe_2O_4$ nanoparticles as recyclable photo-Fenton catalysts by sol-gel method with the assistance of tamarind fruit extract

Tuyet Suong Dinh Thi[1,2], Trinh Thi Tran Thi[1,2], Chau Ngoc Hoang[1,2], Quoc Thiet Nguyen[3], Tien Khoa Le[1,2,*]

ABSTRACT

Nowadays, there is a growing imperative to develop environmentally friendly methods for the synthesis of catalytic materials. This paper presented a synthesis of magnetic photo—Fenton catalysts based on $CoFe_2O_4$ nanoparticles using sol—gel method with tamarind fruit extract as an inexpensive and naturally available gel—forming agent. After the gelation process, the samples were calcined at various temperatures (700, 800, 900°C) and characterized by XRD, FE-SEM, EDS, FTIR, VSM, and N_2 absorption experiments. Their photo—Fenton catalytic activities were evaluated through the degradation of methylene blue and methyl orange under UVA light or visible light. The results showed that the combination of using tamarind fruit extract during the gelation and the subsequent calcination process effectively facilitated the production of $CoFe_2O_4$ nanoparticles with a cubic spinel single-phase structure. These samples not only demonstrated a high photo—Fenton activity for the degradation of both cationic and anionic dyes, but also exhibited impressive magnetic properties, allowing for easy recovery after use. In particular, the calcination temperature emerged as a pivotal factor in governing the distribution of metal ions on the surface as well as the particle size and the specific surface area of catalysts, thereby significantly affecting their activity.

Key words: Photo—Fenton catalyst, CoFe2O4, magnetic particles, sol—gel, tamarind fruit extract

[1]*Faculty of Chemistry, University of Science, Ho Chi Minh City, Vietnam*

[2]*Vietnam National University, Ho Chi Minh City, Vietnam*

[3]*Institute of Applied Materials Science, Vietnam Academy of Science and Technology, Ho Chi Minh City, Vietnam*

Correspondence

Tien Khoa Le, Faculty of Chemistry, University of Science, Ho Chi Minh City, Vietnam

Vietnam National University, Ho Chi Minh City, Vietnam

Email: ltkhoa@hcmus.edu.vn

History

- Received: 6-5-2024
- Revised: 9-7-2024
- Accepted: 4-11-2024
- Published Online: 31-12-2024

DOI : https://doi.org/10.32508/stdjns.v8i4.1383

Check for updates

Copyright

© VNUHCM Press. This is an open-access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution 4.0 International license.

VNUHCM PRESS

Cite this article : Thi T S D, Thi T T T, Hoang C N, Nguyen Q T, Le T K. **Green synthesis of magnetic $CoFe_2O_4$ nanoparticles as recyclable photo-Fenton catalysts by sol-gel method with the assistance of tamarind fruit extract**. *Sci. Tech. Dev. J. - Nat. Sci.* 2024, 8(4):3207-3218.