

Tổng hợp xúc tác photo-fenton có từ tính CuFe_2O_4 bằng phương pháp tạo gel với hồ tinh bột

- Quan Gia Cơ
- Lê Tiên Khoa

Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG-HCM

(Bài nhận ngày 12 tháng 12 năm 2016, nhận đăng ngày 28 tháng 11 năm 2017)

TÓM TẮT

Trong nghiên cứu này, CuFe_2O_4 được tổng hợp bằng phương pháp tạo gel với hồ tinh bột ở các nhiệt độ nung khác nhau nhằm tạo ra một vật liệu xúc tác mới, vừa có hoạt tính xúc tác quang Fenton hiệu quả, vừa có từ tính để có thể dễ dàng thu hồi và tái sử dụng bằng nam châm. Cấu trúc tinh thể, thành phần pha, hình thái, nhóm chức trên bề mặt, từ tính của các mẫu xúc tác lần lượt được khảo sát bằng giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD), ảnh kính hiển vi điện tử quét (SEM), quang phổ hồng ngoại (FTIR) và phương pháp từ kế mẫu rung (VSM). Hoạt tính xúc tác quang

Fenton được đánh giá thông qua phản ứng phân hủy methylene xanh dưới ánh sáng tử ngoại và khả kiến với tác nhân oxy hóa là H_2O_2 . Kết quả cho thấy khi nhiệt độ nung tăng từ 700–900 °C, hàm lượng pha spinel từ phương CuFe_2O_4 tăng cùng với kích thước hạt và từ tính. Chúng tôi cũng quan sát thấy có sự thay đổi hàm lượng ion Cu^{2+} trên bề mặt khi nhiệt độ nung thay đổi. Giữa các mẫu xúc tác, mẫu được điều chế ở 800 °C vừa thể hiện từ tính tốt, vừa thể hiện hoạt tính xúc tác phân hủy methylene xanh mạnh nhất dưới cả 2 nguồn sáng tử ngoại và khả kiến.

Từ khóa: CuFe_2O_4 , sol-gel, hồ tinh bột, xúc tác quang Fenton

MỞ ĐẦU

Trong một thời gian dài, quy trình Fenton, dựa trên việc sử dụng hỗn hợp đồng thể dung dịch muối $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ và tác nhân oxy hóa H_2O_2 , [1, 2] đã được biết đến như một giải pháp triển vọng cho việc xử lý các chất ô nhiễm hữu cơ, như phẩm nhuộm, nhờ vào khả năng sinh ra các gốc tự do hydroxyl có hoạt tính oxy hóa cao (1, 2). Đặc biệt, quá trình này còn được tăng cường khi hệ xúc tác được chiếu xạ ánh sáng UV-khả kiến [3], vốn được biết đến với tên gọi phản

ứng photo-Fenton (3, 4). Tuy nhiên, xúc tác photo-Fenton đồng thể vẫn còn tồn tại một số hạn chế. Đầu tiên, hầu hết xúc tác đồng thể đều không thể thu hồi được sau quá trình xử lý. Thứ hai, phản ứng photo-Fenton thường tạo ra một lượng lớn bùn, trở thành nguồn ô nhiễm thứ cấp cần phải tiếp tục được xử lý. Những điều này khiến cho giá thành của quy trình xử lý nước thải dệt nhuộm bị tăng cao [4].



Vì vậy, nhằm khắc phục các hạn chế trên, nhiều nghiên cứu đã chuyển hướng sang xúc tác photo-Fenton dị thể dựa trên các hạt nano oxide sắt [5] với khả năng hoạt động trong vùng pH rộng, không tạo ra

bùn thải thứ cấp. Mặc dù vậy, khả năng thu hồi xúc tác dị thể dạng bột vẫn rất khó khăn do khả năng phân tán rộng của các hạt ở cấp độ nano. Gần đây, vật liệu ferrite dạng bột đã được đề nghị như một chất xúc tác

mới vừa có hoạt tính phân hủy chất hữu cơ theo cơ chế Fenton dị thể, vừa có từ tính, có thể dễ dàng thu hồi bằng nam châm sau khi xử lý [6–8]. Chúng tôi cũng đã tổng hợp đồng ferrite CuFe_2O_4 từ tính bằng phương pháp polymer hóa tiền chất nhằm nghiên cứu hoạt tính xúc tác Fenton dị thể đối với việc phân hủy phẩm màu methylene xanh [9]. Tuy nhiên, theo tìm hiểu của chúng tôi, cho đến hiện tại vẫn chưa có báo cáo về việc tổng hợp CuFe_2O_4 như một chất xúc tác photo-Fenton dị thể có từ tính.

Chính vì vậy, trong nghiên cứu này, bột CuFe_2O_4 từ tính đã được tổng hợp bằng phương pháp sol-gel với sự hỗ trợ của hồ tinh bột ở nhiều nhiệt độ khác nhau. Hoạt tính xúc tác Fenton dị thể, photo-Fenton dị thể lần lượt được đánh giá thông qua phản ứng phân hủy methylene xanh trong bóng tối, dưới ánh sáng khả kiến và cả dưới ánh sáng tử ngoại. Ảnh hưởng của nhiệt độ nung trong quá trình điều chế đến cấu trúc tinh thể, nhóm chức bề mặt, kích thước hạt, từ tính và hoạt tính xúc tác cũng được nghiên cứu và thảo luận dưới đây.

VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP

Tổng hợp xúc tác

Các mẫu xúc tác CuFe_2O_4 được tổng hợp bằng phương pháp sol-gel với sự hỗ trợ của hồ tinh bột [10] ở nhiều nhiệt độ khác nhau. Cụ thể, 200 mL dung dịch chứa Cu^{2+} 0,4 mol.L⁻¹ và Fe^{3+} 0,8 mol.L⁻¹ được chuẩn bị từ các muối $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ và $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Dung dịch này được trộn với 700 mL dung dịch chứa hồ tinh bột sao cho tỷ lệ số mol $\text{Cu}^{2+}:\text{Fe}^{3+}:\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$ là 1:2:3. Hỗn hợp dung dịch được khuấy liên tục ở 60 °C trong vòng 1 giờ, rồi tiếp tục khuấy trong 3 giờ ở 80 °C để tạo ra dung dịch sol. Dung dịch sol này được sấy ở 150 °C trong vòng 7 giờ, thu được một hệ gel. Sau đó toàn bộ gel được nung lần lượt ở 700, 800 hoặc 900 °C trong vòng 2 giờ. Cuối cùng, sản phẩm được lọc rửa, tuyển từ và sấy ở 150 °C trong 1 giờ để thu được sản phẩm xúc tác cuối cùng. Trong phần sau của bài viết, các mẫu xúc tác lần lượt được kí hiệu như sau CuFeO-700 , CuFeO-800 và CuFeO-900 , tương ứng với nhiệt độ nung (700, 800, 900 °C) của các mẫu.

Khảo sát xúc tác

Cấu trúc tinh thể và thành phần pha của các mẫu xúc tác CuFeO được khảo sát bằng giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD) trên máy BRUKER-Binary V3 với tia $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$). Thế gia tốc và cường độ dòng lần lượt là 40 kV và 40 mA. Hình thái bề mặt của các mẫu được đánh giá thông qua ảnh kính hiển vi điện tử quét (FE-SEM) chụp trên máy HITACHI S-4800 với thế gia tốc 10 kV.

Các nhóm chức trên bề mặt của các mẫu xúc tác cũng được khảo sát thông qua phổ hồng ngoại (FT-IR) trong vùng 4000–400 cm⁻¹ ở nhiệt độ phòng trên quang phổ kế Bruker VERTEX 70. Từ tính của vật liệu được đo bằng từ kế mẫu rung (VSM) (Quantum Design, America) ở nhiệt độ phòng. Đường cong từ trễ được thiết lập với từ trường dao động từ -16000 Oe đến +16000 Oe.

Hoạt tính xúc tác photo-Fenton

Hoạt tính xúc tác của các mẫu CuFe_2O_4 được đánh giá dựa trên sự mất màu của methylene xanh (MB). Đầu tiên, 0,1250 g xúc tác và 10 mL H_2O_2 đậm đặc 30 % được cho vào 250 mL dung dịch MB (nồng độ MB sau khi trộn là $3 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$). Hệ huyền phù được khuấy đều bằng máy khuấy trục dưới bức xạ khả kiến (9W Osram Dulux s) hoặc UVA (9W Radium 78) hoặc trong bóng tối. Sau mỗi 15 phút, 5 mL dung dịch phản ứng được rút ra, loại bỏ bột xúc tác bằng nam châm và được kiểm tra nồng độ MB còn lại bằng phổ hấp thụ UV-khả kiến ở bước sóng 664 nm.

Khả năng hấp phụ MB lên bề mặt xúc tác cũng được khảo sát bằng quy trình tương tự như trên nhưng không sử dụng H_2O_2 cũng như không chiếu sáng dung dịch.

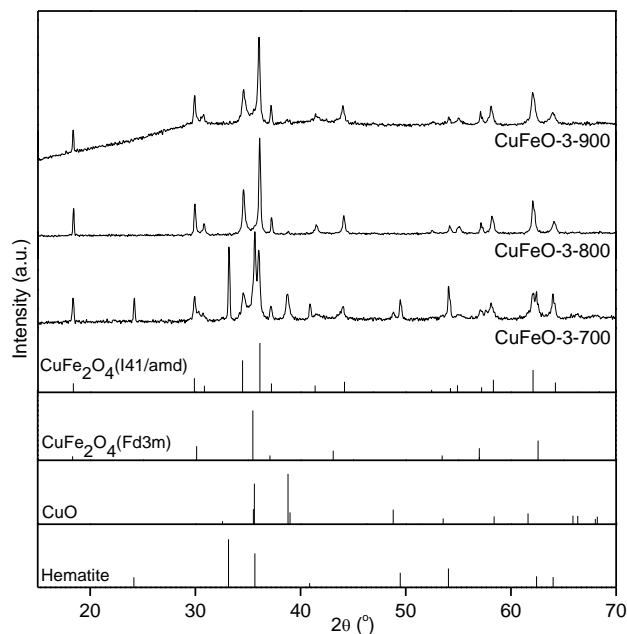
KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Cấu trúc và hình thái

Hình 1 trình bày phổ XRD của các mẫu xúc tác điều chế so với các phổ tham chiếu. Mẫu CuFeO-700 có sự xuất hiện các mũi tín hiệu đặc trưng của pha CuFe_2O_4 ở cả hai dạng là lập phương (Fd3m, JCPDS No. 77-0010) tại $2\theta = 30,22^\circ$; $35,60^\circ$ và tứ phương

(I41/amd, JCPDS No. 34-0425) tại $2\theta = 34,55^\circ$; $36,00^\circ$; $54,07^\circ$. Đồng thời mẫu xúc tác này chứa hai pha tạp: hematite với $2\theta = 24,15^\circ$, $33,16^\circ$ (JCPDS No. 05-0661) và CuO với $2\theta=37,05^\circ$, $38,71^\circ$ (JCPDS No. 86-0550). Thành phần pha của các mẫu cũng được tính toán và thể hiện trong Bảng 1. Ở nhiệt độ nung

800 và 900 °C, các mẫu vật liệu gần như chỉ còn chứa một pha spinel tứ phương CuFe_2O_4 (I41/amd) với 1 lượng nhỏ CuO (1–3 %), chúng tỏ ở nhiệt độ nung cao, phản ứng tổng hợp CuFe_2O_4 diễn ra hoàn toàn hơn.



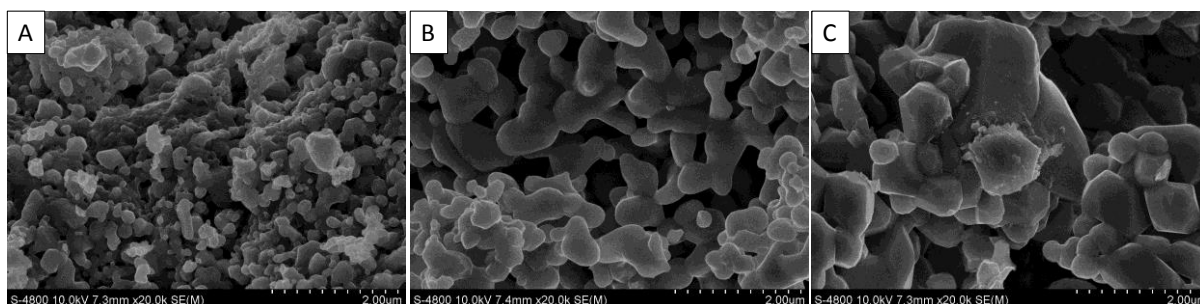
Hình 1. XRD của các mẫu xúc tác CuFeO-700, CuFeO-800, CuFeO-900

Bảng 1. Thành phần pha của các mẫu CuFeO-700, CuFeO-800, CuFeO-900

Pha	Thành phần %		
	CuFeO-700	CuFeO-800	CuFeO-900
CuFe_2O_4 (I41/amd)	41,13	98,56	97,65
CuFe_2O_4 (Fd3m)	4,86		
Hematite (R-3c)	38,85		
CuO (C2/c)	15,17	1,44	2,35

Kết quả ảnh kính hiển vi điện tử SEM được thể hiện ở Hình 2. Các mẫu xúc tác thu được đều ở trạng thái đa phân tán, có sự kết dính các hạt với nhau, hạt xúc tác có bề mặt nhẵn, ít gồ ghề. Khi nhiệt độ nung tăng, kích thước hạt cũng tăng, từ khoảng 100–200

nm (CuFeO-700) đến CuFeO-900 (300–500 nm). Điều này có thể được giải thích do khi tăng nhiệt độ nung, quá trình thiêu kết tăng nên kích thước hạt tăng.



Hình 2. Ảnh kính hiển vi điện tử quét (SEM) của các mẫu xúc tác: (A) CuFeO-700, (B) CuFeO-800, (C) CuFeO-900

Từ tính

Bảng 2 trình bày các giá trị từ độ bão hòa (M_S), độ từ dư (M_R) và lực kháng từ (H_C) của các mẫu đo bằng phương pháp từ kế mẫu rung. Các giá trị cho thấy cả ba mẫu đều thể hiện đặc tính sắt từ đặc trưng. Khi nhiệt độ nung tăng, giá trị M_R và M_S tăng trong khi H_C giảm. Sự biến thiên của các thông số từ tính này có thể được giải thích thông qua kết quả thành phần pha và hình thái bề mặt của các mẫu. Mẫu CuFeO-700 có hàm lượng pha CuFe_2O_4 tứ phương chỉ chiếm 41,13 %, còn lại là các pha tạp chất không có từ tính (Hematite và CuO) hoặc từ tính yếu (CuFe_2O_4 lập phương) khiến cho M_S và M_R của mẫu này nhỏ nhất. Các mẫu điều chế ở nhiệt độ nung cao

hơn có hàm lượng pha CuFe_2O_4 tứ phương gần như tuyệt đối, đồng thời có kích thước hạt lớn, làm cho kích thước các domain từ tăng lên, từ đó gia tăng từ tính của vật liệu. Ngoài ra, khi tăng nhiệt độ nung, độ tinh thể hóa của mẫu xúc tác tăng lên, làm vật liệu có ít khuyết tật nên từ tính dễ chuyển động theo từ trường bên ngoài, khiến độ kháng từ giảm dần. Từ các kết quả này nhận thấy rằng, mẫu CuFeO-800 và CuFeO-900 có lực kháng từ H_C nhỏ, từ độ bão hòa M_S lớn nên thích hợp để làm vật liệu xúc tác từ tính, có thể thu hồi bằng nam châm. Vì vậy chọn sẽ nghiên cứu nhóm chức bề mặt và hoạt tính xúc tác Fenton cũng như photo-Fenton của hai mẫu xúc tác này.

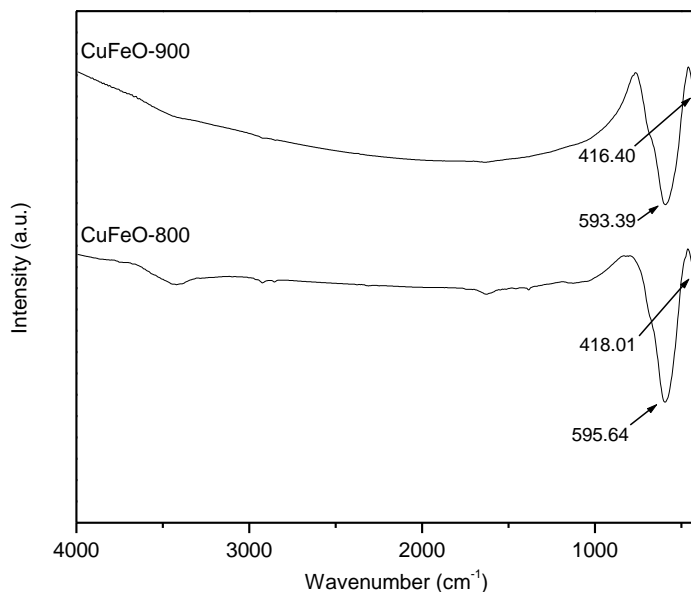
Bảng 2. Thông số từ tính của các mẫu CuFeO-700, CuFeO-800, CuFeO-900

Sample	Độ kháng từ H_C (Oe)	Độ từ dư M_R (emu/g)	Từ độ bão hòa M_S (emu/g)
CuFeO-700	1096,57	9,371	18,211
CuFeO-800	1010,23	13,353	25,836
CuFeO-900	684,26	15,027	29,016

Nhóm chức trên bề mặt

Các nhóm chức trên bề mặt của 2 mẫu xúc tác CuFeO-800 và CuFeO-900 được khảo sát bằng FTIR (Hình 3). Trong vùng $400\text{--}600\text{ cm}^{-1}$, cả hai mẫu đều thể hiện 2 peak độc lập với cường độ lớn, trong đó peak tại khoảng 600 cm^{-1} là dao động của liên kết $M_{\text{tứ điện}}\text{--O}$, peak tại khoảng 400 cm^{-1} là dao động của liên kết $M_{\text{bát điện}}\text{--O}$ [11, 12]. Đặc biệt, khi nhiệt độ nung tăng từ $800\text{--}900\text{ }^\circ\text{C}$, số sóng của peak dao động $M_{\text{tứ}}$

điện --O giảm từ 595 cm^{-1} đến 593 cm^{-1} , đồng thời peak của dao động $M_{\text{bát điện}}\text{--O}$ cũng giảm từ 418 cm^{-1} đến 416 cm^{-1} . Một cách tổng quát, khi nguyên tử khối của một nguyên tố tăng thì hằng số lực dao động giảm, dẫn đến tần số hấp thụ dao động giảm. Điều này cho thấy khi tăng nhiệt độ nung mẫu từ $800\text{ }^\circ\text{C}$ lên $900\text{ }^\circ\text{C}$ thì cũng làm gia tăng sự xuất hiện của ion Cu^{2+} trong lỗ trống bát diện và lỗ trống tứ diện vì Cu nặng hơn Fe.

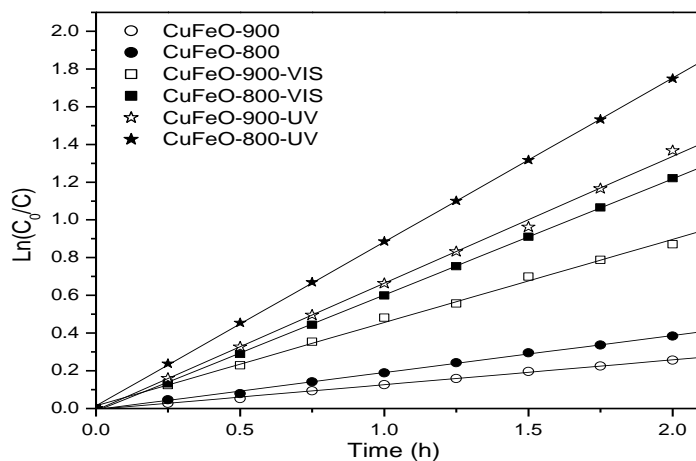


Hình 3. Phổ FTIR của các mẫu xúc tác CuFeO-800, CuFeO-900

Hoạt tính xúc tác

Hai mẫu xúc tác CuFeO-800 và CuFeO-900 lần lượt được khảo sát hoạt tính thông qua phản ứng phân hủy MB với H₂O₂ dưới bức xạ UV, bức xạ khả kiến (photo-Fenton) và trong bóng tối (Fenton). Đồ thị biểu diễn đường ln(C/C₀) theo thời gian (C là nồng độ MB tại thời điểm t và C₀ là nồng độ ban đầu của MB)

cho thấy quá trình phân hủy MB trên các mẫu xúc tác tuân theo động học giả bậc 1 (Hình 4). Vì vậy hoạt tính các mẫu có thể được so sánh thông qua giá trị hằng số tốc độ phản ứng k (h⁻¹). Bảng 3 trình bày giá trị k của các mẫu xúc tác ở các điều kiện thí nghiệm khác nhau cũng như % MB hấp phụ cực đại trên bề mặt xúc tác.



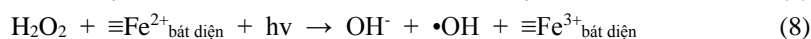
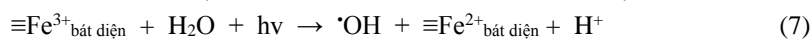
Hình 4. Đường biểu diễn hoạt tính xúc tác giảm cấp MB: ln(C₀/C) theo thời gian trên 2 mẫu xúc tác CuFeO-800 và CuFeO-900 ở các điều kiện không chiếu sáng, chiếu ánh sáng khả kiến (VIS) và chiếu ánh sáng tử ngoại (UV)

Bảng 3. So sánh % MB hấp phụ ở thời điểm cân bằng và hằng số tốc độ phản ứng giảm cấp MB ở các điều kiện không chiếu sáng, chiếu ánh sáng khả kiến và chiếu ánh sáng tử ngoại UV trên 2 mẫu xúc tác CuFeO-800 và CuFeO-900

Mẫu	% MB hấp phụ	Hằng số tốc độ giảm cấp MB (h^{-1})		
		Không chiếu sáng	Bức xạ khả kiến	Bức xạ UV
CuFeO-800	2,95	0,196	0,615	0,869
CuFeO-900	1,86	0,131	0,441	0,673

Theo nghiên cứu của nhóm tác giả Ramankutty và Sugunan [13], hoạt tính xúc tác của vật liệu spinel phụ thuộc vào loại ion chiếm vị trí lỗ trống bát diện, vì lỗ trống bát diện thường chiếm ưu thế trên bề mặt của cấu trúc spinel. Mặt khác theo Melero [14], CuO có hoạt tính xúc tác mạnh hơn Fe_2O_3 . Kết quả FTIR cho thấy khi thay đổi nhiệt độ nung từ 800 °C lên 900 °C, hàm lượng ion Cu^{2+} trong cả hai loại lỗ trống tăng, làm gia tăng lượng ion Cu^{2+} trên bề mặt vật liệu, đúng ra sẽ khiến cho hoạt tính xúc tác của mẫu CuFeO-900 lớn hơn CuFeO-800. Tuy nhiên, trong tất cả các điều kiện, mẫu CuFeO-800 luôn thể hiện hoạt tính cao hơn mẫu CuFeO-900. Một điều cần lưu ý là thành phần pha của hai mẫu tương đồng nhau. Như vậy, sự vượt trội về hoạt tính của mẫu CuFeO-800 có thể được giải thích thông qua kích thước hạt xúc tác. Ảnh chụp SEM cho thấy mẫu CuFeO-900 (300–500 nm) có kích thước hạt lớn gấp đôi so với mẫu CuFeO-800 (200–300 nm). Nhiệt độ nung càng cao, quá trình thiêu kết diễn ra càng mạnh, khiến kích thước hạt càng lớn, do đó làm giảm diện tích bề mặt riêng, kéo theo việc giảm số tâm hoạt tính trên bề mặt xúc tác, dẫn đến làm giảm hoạt tính xúc tác.

Sharma [15] từng đề nghị quá trình xúc tác phân hủy chất hữu cơ bằng $CuFe_2O_4$ có thể thông qua 1 trong 2 con đường: (i) $CuFe_2O_4$ được kích thích dưới ánh sáng tử ngoại, sinh ra điện tử và lỗ trống quang sinh, lỗ trống sẽ phản ứng với nhóm HO^- trên bề mặt xúc tác để tạo ra gốc tự do HO^\bullet , còn điện tử quang sinh cũng sẽ tác dụng với H_2O_2 để tạo ra gốc tự do



HO^\bullet , (ii) H_2O_2 phản ứng với thành phần Fe(III) trên bề mặt để sinh ra gốc tự do HO^\bullet theo cơ chế của xúc tác Fenton dị thể. Zhang cũng cho rằng ngoài Fe(III), thành phần Cu(I/II) trên bề mặt $CuFeO_2$ có thể phản ứng với H_2O_2 để sinh ra gốc tự do HO^\bullet [16]. Trong nghiên cứu này, chúng tôi nhận thấy các mẫu CuFeO-800 và 900 vẫn có hoạt tính xúc tác phân hủy MB trong bóng tối, điều này có thể được giải thích thông qua cơ chế Fenton dị thể (không chiếu bức xạ) mà ở đó hàm lượng Cu^{2+} và Fe^{3+} trên bề mặt sẽ tương tác với H_2O_2 để sinh ra HO^\bullet . Khi chiếu bức xạ kích thích, hoạt tính của các mẫu xúc tác được tăng cường (từ 3–4,5 lần), trong đó bức xạ UV gia tăng hoạt tính mạnh hơn ánh sáng khả kiến, chứng tỏ tồn tại một cơ chế khác giúp đẩy mạnh hoạt tính xúc tác. Mặc dù vậy, cả hai mẫu xúc tác đều không thể hiện hoạt tính phân hủy MB dưới ánh sáng kích thích khi không có sự hiện diện của H_2O_2 , cho thấy vai trò quan trọng của H_2O_2 như một chất kích thích sinh ra gốc tự do HO^\bullet cũng như chứng tỏ cơ chế đầu tiên mà Sharma đề nghị không phù hợp với các mẫu xúc tác của chúng tôi. Bên cạnh đó, cả hai mẫu xúc tác CuFeO-800 và CuFeO-900 đều hấp phụ không đáng kể MB, giúp cho H_2O_2 có thể tiếp xúc với bề mặt xúc tác $CuFe_2O_4$ dễ dàng. Từ những kết quả trên, chúng tôi cho rằng cơ chế của quá trình photo-Fenton trên $CuFe_2O_4$ có thể xảy ra tương tự như xúc tác photo-Fenton đồng thể, chỉ khác là các quá trình phản ứng oxy hóa khử xảy ra trên bề mặt rắn của xúc tác dị thể (5–8).

Như vậy, CuFe_2O_4 hoàn toàn có thể là một xúc tác photo-Fenton dị thể mới, vừa có hoạt tính xúc tác cao, vừa có thể dễ dàng thu hồi bằng nam châm.

KẾT LUẬN

Trong nghiên cứu này, chúng tôi đã tổng hợp xúc tác photo-Fenton dị thể mới, dựa trên vật liệu từ tính CuFe_2O_4 bằng phương pháp sol-gel có sự hỗ trợ của hồ tinh bột. Nhiệt độ nung mẫu trong phương pháp điều chế được nhận thấy có ảnh hưởng lớn đến thành phần, tính chất và hoạt tính xúc tác. Khi nhiệt độ

nung mẫu tăng từ 700–900 °C, thành phần pha spinel tứ phương CuFe_2O_4 tăng, dẫn đến sự gia tăng từ tính của các mẫu. Tuy nhiên nhiệt độ nung quá cao sẽ làm gia tăng kích thước hạt, khiến diện tích bề mặt hạt giảm, kết quả là hoạt tính xúc tác giảm. Vì vậy, mẫu xúc tác điều chế ở 800 °C thể hiện hoạt tính Fenton và photo-Fenton cao nhất đối với phản ứng phân hủy methylene xanh trong bóng tối, dưới ánh sáng khả kiến và dưới ánh sáng tử ngoại.

Preparation of magnetic photo-Fenton catalysts based on CuFe_2O_4 by the starch-assisted sol–gel method

- Quan Gia Co
- Le Tien Khoa

University of Science, VNU-HCM

ABSTRACT

In this study, CuFe_2O_4 was prepared by the starch-assisted sol–gel method at various annealing temperatures in order to create new photo-Fenton catalysts which present high catalytic activity and are easy to be separated from the reaction solution owing to their high magnetic properties. The phase composition, morphology, surface groups and magnetic properties of CuFe_2O_4 -based catalysts were characterized by XRD, SEM, FTIR and VSM, respectively. Their photo-Fenton activity was evaluated via the degradation of methylene blue under UV and visible irradiation with H_2O_2 as an

oxidizing agent. The results indicated the increase of CuFe_2O_4 tetragonal spinel content with the enhanced particle size and magnetic properties when the annealing temperature was increased from 700–900°C. We also observed the evolution of surface Cu^{2+} content with the modification of annealing temperatures. Among prepared catalysts, the sample annealed at 800 °C showed both high magnetic properties, which allows us to easily separate the catalysts from the reaction solution by a magnet, and high photo-Fenton catalytic performance under both UV and visible light.

Key words: CuFe_2O_4 , sol-gel method, starch, photo-Fenton catalysis

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. H.J.H. Fenton, Oxidation of tartaric acid in presence of iron, *J. Chem. Soc.* 65, 899–910 (1894).
- [2]. F. Haber, J. Weiss J., The catalytic decomposition of hydrogen peroxide by iron salts, *Proc. Roy. Soc. A* 147, 332–343 (1934).
- [31]. R.G. Zepp, B.C. Faust, J. Hoigne, Hydroxyl radical formation in aqueous reactions (pH 3–8) of iron (II) with hydrogen peroxide: the photo-Fenton reaction, *J. Environ. Sci. Technol.* 26, 313–319 (1992).

- [32]. Y.Y. Zhang, J.H. Deng, C. He, S.S. Huang, S.H. Tian, Y. Xiong, Applications of $\text{Fe}_2\text{V}_4\text{O}_{13}$ as a new multi-metal heterogeneous Fenton-like catalyst for the degradation of organic pollutants. *Environ. Technol.* 31, 145–154 (2010).
- [33]. E. Expósito, C.M. Sánchez-Sánchez, V. Montiel, Mineral iron oxides as iron source in electro-fenton and photoelectro-fenton mineralization processes, *J. Electrochem. Soc.* 154, E116–E122 (2007).
- [34]. A.S. Albuquerque, M.V.C. Tolentino, J.D. Ardisson, F.C.C. Moura, R. Mendonca, W.A.A. Macedo, Nanostructured ferrites: Structural analysis and catalytic activity, *Ceram. Int.* 38, 2225–2231 (2012).
- [35]. K. Yan, X. Wu, X. An, X. Xie, Facile synthesis and catalytic property of spinel ferrites by a template method, *J. Alloys Compd.* 552, 405–408 (2013).
- [36]. Y. Wang, H. Zhao, M. Li, J. Fan, G. Zhao, Magnetic ordered mesoporous copper ferrite as a heterogeneous Fenton catalyst for the degradation of imidacloprid, *Appl. Catal. B* 147, 534–545 (2014).
- [37]. H.T. Dang, T.M.T. Nguyen, T.T. Nguyen, S.Q. Thi, H.T. Tran, H.Q. Tran T.K. Le, Magnetic CuFe_2O_4 prepared by polymeric precursor method as a reusable heterogeneous Fenton-like catalyst for the efficient removal of methylene blue, *Chem. Eng. Commun.* 203, 1260–1268 (2016).
- [38]. D. Visinescu, C. Paraschiv, A. Ianculescu, B. Jurca, B. Vasile, O. Carp, The environmentally benign synthesis of nanosized $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$ blue pigments, *Dyes and Pigments* 87, 125–131 (2010).
- [39]. R.K. Selvan, C.O. Augustin, L.J. Berchmans, R. Saraswathi, Combustion synthesis of CuFe_2O_4 . *Mater. Res. Bull.* 38, 41–54 (2003).
- [40]. P. Laokul, V. Amornkitbamrung, S. Seraphin, S. Maensiri, Characterization and magnetic properties of nanocrystalline CuFe_2O_4 , NiFe_2O_4 , ZnFe_2O_4 powders prepared by the *Aloe vera* extract solution. *Curr. Appl. Phys.* 11, 101–108 (2011).
- [41]. C.G. Ramankutty, S. Sugunan, Surface properties and catalytic activity of ferrosinels of nickel, cobalt and copper, prepared by soft chemical methods, *Appl. Catal. A* 218, 39–51 (2001).
- [42]. J.A. Melero, G. Calleja, F. Martínez, R. Molina, Nanocomposite of crystalline Fe_2O_3 and CuO particles and mesostructured SBA-15 silica as an active catalyst for wet peroxide oxidation processes, *Catal. Commun.* 7, 478–483 (2006).
- [43]. R. Sharma, S. Bansal, S. Singhal, Tailoring the photo-Fenton activity of spinel ferrites (MFe_2O_4) by incorporating different cations ($\text{M}=\text{Cu, Zn, Ni}$ and Co) in the structure. *RSC. Adv.* 5, 6006–6018 (2015).
- [44]. X. Zhang, Y. Ding, H. Tang, X. Han, L. Zhu, N. Wang, Degradation of bisphenol A by hydrogen peroxide activated with CuFeO_2 microparticles as a heterogeneous Fenton-like catalyst: Efficiency, stability and mechanism, *Chem. Engineer. J.* 236, 251–262 (2014).