

Chế tạo vật liệu composite từ tính CoFe_2O_4 /nano tinh thể cellulose làm xúc tác cho phản ứng phân hủy methylene blue

Vũ Năng An*, Lê Thị Ngọc Hoa, Trần Thị Thanh, Nguyễn Ngọc Vi Khánh, Lê Tiến Khoa, Lê Văn Hiếu



Use your smartphone to scan this QR code and download this article

TÓM TẮT

Trong nghiên cứu này, vật liệu composite CoFe_2O_4 / nano tinh thể cellulose (CoFe_2O_4 /CNC) có từ tính đã được điều chế bằng phương pháp thủy nhiệt đơn giản và được khảo sát để làm chất xúc tác Fenton quang hóa trong phản ứng phân hủy phẩm nhuộm Methylene Blue (MB). Cấu trúc, hình thái bề mặt và tính chất của vật liệu được phân tích bằng các phương pháp như giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD), phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FT-IR), ảnh hiển vi điện tử quét phát xạ trường (FESEM), phổ tán sắc năng lượng tia X (EDX), ảnh EDX mapping, từ kế mẫu rung (VSM) và phổ tử ngoại khả kiến (UV-Vis). Kết quả phân tích cho thấy, trong điều kiện thủy nhiệt, các hạt CoFe_2O_4 có kích thước nanomet (CoFe_2O_4 NPs) được tổng hợp trực tiếp và được CNC gắn kết lên bề mặt. Vật liệu CoFe_2O_4 /CNC có kích thước nhỏ hơn với đường kính trung bình khoảng 22 nm, so với CoFe_2O_4 thuần là 26 nm. Ngoài ra, CoFe_2O_4 /CNC có độ từ hóa bão hòa (M_s) cao hơn và có độ từ dư (M_r) nhỏ hơn so với CoFe_2O_4 . Giá trị M_s và M_r của CoFe_2O_4 /CNC lần lượt là 49,2 và 7,4 emu.g^{-1} so với CoFe_2O_4 là 32,3 và 9,6 emu.g^{-1} . Hoạt tính xúc tác quang hóa Fenton được đánh giá bằng sự phân hủy MB dưới quá trình chiếu sáng của tia UVA cùng sự hiện diện của $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ làm tác nhân tạo ra gốc tự do có hoạt tính. Chất xúc tác CoFe_2O_4 /CNC cho thấy khả năng phân hủy MB ở nhiệt độ phòng cao hơn 20% so với CoFe_2O_4 thuần. Tính ổn định của vật liệu xúc tác được chứng minh thông qua quá trình tái sử dụng trong bốn chu kỳ phản ứng liên tiếp. Nhờ khả năng cô lập được bằng từ tính cùng tính ổn định với môi trường, composite CoFe_2O_4 /CNC được xem như một chất xúc tác có tính kinh tế và thân thiện với môi trường để hướng đến các ứng dụng thực tế trong lĩnh vực xử lý nước thải phẩm nhuộm.

Từ khoá: Hạt nano CoFe_2O_4 từ tính, nano tinh thể cellulose, phân hủy methylene blue, thủy nhiệt, xử lý nước

MỞ ĐẦU

Methylene Blue (MB) là một loại phẩm nhuộm được sử dụng phổ biến và chủ yếu trong bông, len của công nghiệp dệt nhuộm. Trong cấu trúc hóa học, MB có chứa cation ammonium hữu cơ bậc bốn đơn hóa trị. Đây là nhóm ion rất độc hại đối với nguồn nước cũng như hệ thống sinh lý và hô hấp của con người. Đã có rất nhiều phương pháp được đề nghị để xử lý loại phẩm nhuộm hữu cơ này trong nước thải¹⁻⁵. Trong số đó, phương pháp phân hủy MB bằng cách sử dụng các chất xúc tác quang hóa dưới sự kích thích của năng lượng ánh sáng đang được nghiên cứu nhiều do quy trình thực hiện đơn giản, hiệu quả cao cùng chi phí thấp. Trong phương pháp này, các gốc hydroxyl ($\bullet\text{OH}$) hoạt tính cao, có nguồn gốc từ ozone hoặc peroxide (H_2O_2), dưới sự hỗ trợ của chất xúc tác có thể tác kích các phân tử phẩm nhuộm hữu cơ, từ đó trung hòa và phân hủy các hợp chất ô nhiễm này. Nhiều loại chất xúc tác, thí dụ như TiO_2 ⁶, $\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ ⁷, SnO_2 ⁸, ZnO ^{9,10}, CeO_2 ¹¹, Fe_3O_4 ^{12,13}, Fe_2O_3 ¹⁴, MnFe_2O_4 ¹⁵ và MnO_2 ¹⁶, đã được sử dụng để đẩy nhanh quá trình

tạo ra các gốc $\bullet\text{OH}$ hoạt tính. Tuy nhiên, một thách thức đặt ra thêm là khả năng thu hồi và tái sử dụng các loại xúc tác này, vì có như thế, ngoài việc mang lại giá trị về mặt kinh tế, mà còn ngăn chặn sự phát sinh của các nguồn ô nhiễm thứ cấp, tạo ra do sự tồn dư của các chất xúc tác không được thu hồi sau các quá trình xử lý.

Chính vì nguyên nhân này, mà hiện nay rất nhiều vật liệu xúc tác từ tính, có khả năng thu hồi bằng từ trường ngoài và có thể tái sử dụng đang rất được quan tâm nghiên cứu. Trong số đó thì vật liệu ferrite với công thức MFe_2O_4 (trong đó $\text{M} = \text{Zn}, \text{Cu}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn} \dots$) là một lựa chọn thích hợp do có tính chất từ tốt. Trong số này, CoFe_2O_4 cho thấy có hoạt tính xúc tác phân hủy phẩm nhuộm vượt trội hơn so với các oxide kim loại như Fe_3O_4 , Fe_2O_3 và MnO_2 ^{17,18}. Ngoài ra, đây còn là loại vật liệu ổn định hóa học, có thể tổng hợp dễ dàng cùng với tính chất từ tốt. Tuy nhiên, tương tự như các loại vật liệu cấu trúc nano khác, CoFe_2O_4 không bền và dễ dàng kết tụ lại do có diện tích bề mặt lớn và năng lượng bề mặt cao. Quá

Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG-HCM, Việt Nam

Liên hệ

Vũ Năng An, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG-HCM, Việt Nam

Email: vnans@hcmus.edu.vn

Lịch sử

- Ngày nhận: 26-10-2021
- Ngày chấp nhận: 04-4-2022
- Ngày đăng: 30-6-2022

DOI: 10.32508/stdjns.v6i2.1141



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.



Trích dẫn bài báo này: An V N, Hoa L T N, Thanh T T, Khánh N N V, Khoa L T, Hiếu L V. **Chế tạo vật liệu composite từ tính CoFe_2O_4 /nano tinh thể cellulose làm xúc tác cho phản ứng phân hủy methylene blue.** *Sci. Tech. Dev. J. - Nat. Sci.*; 6(2):2064-2075.

trình kết tụ này làm cho xúc tác bị giảm hoạt tính và cũng dẫn đến sự hạn chế trong các lĩnh vực ứng dụng của hạt CoFe_2O_4 thuần. Để giải quyết vấn đề này, phương án đặt ra là tổng hợp CoFe_2O_4 trên một giá mang có diện tích bề mặt lớn, thí dụ các loại polymer. Polymer có phân tử lượng cao, đóng vai trò là giá mang để ngăn chặn sự kết tụ, cố định sự hình thành phát triển của các hạt nano và nâng cao hiệu quả xúc tác. Với hướng tiếp cận này, Kim cùng các cộng sự¹⁹ đã tổng hợp CoFe_2O_4 trên một giá mang polyaniline (PANI) bằng phương pháp electrospinning. Các sợi CoFe_2O_4 /PANI cấu trúc nano thu được cho hiệu quả xúc tác cao, có thể phân hủy 85% phẩm nhuộm methyl orange sau khoảng 2 giờ chiếu xạ dưới ánh sáng khả kiến. Nhóm của Riaz cùng các cộng sự²⁰ đã sử dụng phương pháp hóa siêu âm để tổng hợp poly(*O*-phenylenediamine)/ CoFe_2O_4 với mục đích phân hủy phẩm nhuộm malachite green trong nước. Kết quả cho thấy hoạt tính quang xúc tác của vật liệu trong vùng ánh sáng khả kiến được cải thiện là nhờ sự tạo thành của các lỗ trống trong dải năng lượng vùng cấm hẹp của CoFe_2O_4 dưới sự hỗ trợ của poly(*O*-phenylenediamine). Gần đây nhất có Wu và các cộng sự²¹ đã chế tạo vật liệu nanocomposite trên cơ sở CoFe_2O_4 và carbon có đường kính mao quản trung bình (mesoporous) để làm vật liệu hấp phụ được cả phẩm nhuộm cation và anion trong nước. Tuy nhiên, các nghiên cứu này đòi hỏi giá mang là các loại polymer đắt tiền, không thể tái sinh và các thiết bị phức tạp, chuyên biệt cùng quá trình chế tạo vật liệu qua nhiều giai đoạn. Điều này hạn chế khả năng áp dụng trong việc chế tạo vật liệu với số lượng lớn ở quy mô công nghiệp.

Hiện nay, nano tinh thể cellulose (CNC) đang cho thấy những tiềm năng hứa hẹn trong lĩnh vực xúc tác với vai trò làm giá mang để tổng hợp các hạt kim loại hay oxide kim loại²². Đây là loại polymer có trữ lượng dồi dào, chi phí chế tạo thấp và quan trọng nhất là tính bền vững môi trường. CNC có chứa lượng lớn các nhóm hydroxyl trên bề mặt, có thể đóng vai trò là các vị trí tạo mầm để hình thành các hạt nano trong các quá trình tổng hợp in-situ của oxide sắt²³, vàng²⁴ và bạc²⁵. Ngoài ra, CNC thường có dạng sợi với đặc tính cứng chắc, diện tích bề mặt riêng cao nên có thể ngăn chặn sự kết tụ của các hạt nano, giúp ích cho các ứng dụng trong lĩnh vực xúc tác^{24,26-28}.

Trong nghiên cứu này, chất xúc tác từ tính CoFe_2O_4 /CNC đã được chúng tôi tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt đơn giản, trong đó, CoFe_2O_4 được CNC gắn kết trên bề mặt thông qua quá trình lai hóa trực tiếp cùng hai tiền chất kim loại. Vật liệu tổ hợp CoFe_2O_4 /CNC thu được có hoạt tính xúc tác Fenton quang hóa tốt hơn so với CoFe_2O_4 thuần

trong phản ứng phân hủy phẩm nhuộm MB, với sự có mặt của oxalic acid ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) đóng vai trò tác nhân tạo gốc tự do. Ngoài ra, sự có mặt của CNC đã giúp cho các mầm tinh thể của CoFe_2O_4 phát triển tốt và có trật tự theo định hướng của CNC, làm tăng độ từ hóa bão hòa của vật liệu, từ đó giúp cho CoFe_2O_4 /CNC dễ dàng được tách ra khỏi dung dịch sau quá trình phản ứng.

VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP

Vật liệu

Cellulose (CMC) Avicel–PH101, kích thước hạt khoảng 50 μm , được mua từ hãng Sigma-Aldrich. Phẩm nhuộm Methylene Blue ($\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{SCl}$) được sản xuất bởi hãng XiLong, Trung Quốc, dạng bột, $M = 319,85 \text{ g.mol}^{-1}$, với độ tinh khiết $\geq 99\%$. Hai loại acid sử dụng trong nghiên cứu này là hóa chất thương mại Trung Quốc bao gồm HCl (dung dịch 37–39%, $M = 36,46 \text{ g.mol}^{-1}$, $d = 1,49 \text{ kg.m}^{-3}$) và $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (AO, $M = 126,07 \text{ g.mol}^{-1}$). Hai tiền chất của cobalt và sắt là cobalt (II) nitrate hexahydrate ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2.6\text{H}_2\text{O}$) và iron (III) chloride hexahydrate ($\text{FeCl}_3.6\text{H}_2\text{O}$) cùng NaOH (chất rắn, dạng vảy, $M = 40,00 \text{ g.mol}^{-1}$) loại thương mại, xuất xứ Trung Quốc. Ethanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) là dung môi tinh khiết được cung cấp bởi hãng Chem-sol, Việt Nam. Tất cả hóa chất được sử dụng trực tiếp, không tinh chế lại và nước khử ion (nước DI) được sử dụng để pha các dung dịch trong quá trình thực nghiệm.

Phương pháp phân tích

Phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FT-IR) của mẫu dạng bột được phân tích trong vùng số sóng từ 4000–400 cm^{-1} , ở độ phân giải là 4 cm^{-1} trên thiết bị quang phổ Thermo Fisher SCIENTIFIC (Mỹ). Một lượng nhỏ mẫu (2–3 mg) được ép viên với KBr ở lực nén 250 kN. Tỷ lệ khối lượng mẫu và KBr là 1:100. Giảm nhiễu xạ tia X (XRD) giúp xác định cấu trúc tinh thể và thành phần pha của các mẫu dạng bột trong nghiên cứu này được phân tích trên máy D2 PHARSER (Bruker, Đức), với góc quét 2θ từ 10° đến 80° và bước chuyển 0,02 $^\circ$ /phút. Hình thái bề mặt vật liệu được phân tích bằng ảnh FESEM trên thiết bị S-4800 với thế gia tốc 10kV. Hàm lượng cũng như sự phân bố các nguyên tố hiện diện trên bề mặt được xác định thông qua phổ EDX cùng với ảnh EDX mapping, sử dụng hệ EMAX ENERGY kết hợp trên thiết bị S-4800. Các giá trị độ từ hóa bão hòa (M_s), độ từ dư (M_r), lực kháng từ (H_c) và đường cong từ trễ được phân tích bằng phương pháp từ kế mẫu rung (VSM) trên thiết bị System ID: EV11, SN:2010062. Phép phân tích được thực hiện tại nhiệt độ phòng với

giá trị từ trường ngoài -12000 đến +12000 Oe. Hoạt tính Fenton quang xúc tác của vật liệu được khảo sát dựa trên quá trình phân hủy phẩm nhuộm Methylene Blue (MB). Hàm lượng MB còn lại được xác định bằng phương pháp trắc quang. Phân tích trắc quang được thực hiện trên máy quang phổ Helios Omega UV-Vis (Thermo Fisher Scientific, USA).

Thủy phân tạo CNC từ CMC

Quy trình chế tạo CNC từ cellulose (CMC) Avicel-PH101 được thực hiện qua các giai đoạn tương tự như nghiên cứu trước đây của nhóm chúng tôi^{29,30}. Cellulose được thủy phân bằng cách khuấy hoàn lưu liên tục trong dung dịch HCl 6M (tỷ lệ khối lượng sợi: thể tích acid là 1:25) ở 90 °C trong 90 phút. Hết thời gian phản ứng, hỗn hợp được rót vào beaker có chứa 1000 mL nước cất, thu được huyền phù. Huyền phù được để lắng, phần dung dịch phía trên được lấy ra và thêm nước cất vào vài lần cho đến khi huyền phù trung hòa hết lượng HCl dư sau phản ứng (pH = 7). Sau đó, ly tâm dung dịch thu được bằng nước cất hai lần và ly tâm bằng ethanol ba lần với tốc độ 4000 vòng/phút trong vòng 10 phút. Tiếp đến, phần rắn sau khi cô lập được sấy khô ở 80 °C trong 6 giờ. Sản phẩm sau đó có dạng bột trắng, được ký hiệu là CNC.

Tổng hợp CoFe₂O₄ và CoFe₂O₄/CNC bằng phương pháp thủy nhiệt

Quy trình tổng hợp CoFe₂O₄/CNC được thực hiện tuần tự theo các bước theo mô tả trong Hình 1. Đầu tiên huyền phù CNC được tạo thành bằng cách phân tán 0,030 g CNC vào 10,0 mL nước DI. Tiếp đến, 3,410 g Co(NO₃)₂.6H₂O và 6,320 g FeCl₃.6H₂O được cho vào hệ huyền phù trên. Hỗn hợp được đánh siêu âm cho đến khi hai muối Co(NO₃)₂.6H₂O và FeCl₃.6H₂O tan hết hoàn toàn. Tiếp theo, 100 mL dung dịch NaOH 1M được thêm vào và hỗn hợp được đánh siêu âm trong 1 giờ. Sau đó, hỗn hợp được để lắng và lọc rửa bằng nước DI đến pH = 7. Cuối cùng, hỗn hợp được cho vào bình Teflon-thép không gỉ và tiến hành thủy nhiệt ở 150 °C trong 240 phút. Kết thúc thời gian phản ứng, hệ thủy nhiệt được làm nguội đến nhiệt độ phòng. Chất rắn sau phản ứng được lọc, rửa nhiều lần bằng nước DI và ethanol; sau đó được mang đi sấy khô ở 90 °C, thu được mẫu bột màu đen. Vật liệu CoFe₂O₄ không có CNC cũng được điều chế theo điều kiện tương tự để sử dụng làm mẫu so sánh đối chứng.

Khảo sát hoạt tính xúc tác phân hủy MB

Hoạt tính Fenton quang xúc tác của vật liệu CoFe₂O₄ và CoFe₂O₄/CNC được đánh giá thông qua sự phân

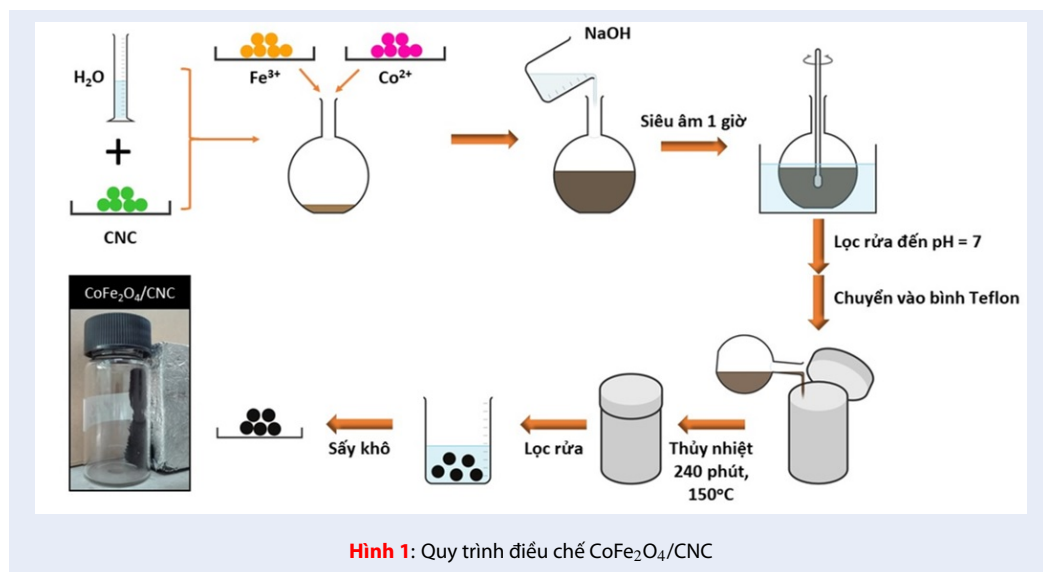
hủy MB dưới nguồn sáng UVA (320 < λ < 400 nm). Trong quá trình này, H₂C₂O₄ (10⁻³ mol.L⁻¹) luôn được sử dụng với vai trò là tác nhân tạo gốc tự do cho phản ứng. Toàn bộ quá trình được khảo sát trong một buồng kín với tuân tự các bước thực hiện như sau: Đầu tiên, 0,050 g chất xúc tác được thêm vào 250 mL dung dịch có chứa MB (5 × 10⁻⁵ mol.L⁻¹) và H₂C₂O₄ (10⁻³ mol.L⁻¹). Hỗn hợp phản ứng có giá trị pH ở khoảng 7 và được khuấy liên tục bằng máy khuấy trục IKA RW 20 digital. Hỗn hợp được khuấy đều trong bóng tối suốt 25 phút để đảm bảo quá trình hấp phụ phẩm nhuộm lên bề mặt xúc tác đạt trạng thái cân bằng (thời gian cân bằng hấp phụ 25 phút được xác định thông qua các khảo sát sơ bộ trước đó, khi theo dõi nồng độ MB ban đầu gần như không thay đổi trong hệ xúc tác dưới điều kiện không chiếu sáng). Sau đó, hệ phản ứng được chiếu xạ dưới nguồn sáng UVA. Bóng đèn UVA (9 W Radium 78) được đặt cách bề mặt hỗn hợp phản ứng 17 cm với mục đích giúp ánh sáng phân bố đều đến toàn hệ khảo sát. Nhiệt độ phản ứng luôn được duy trì ở 29–31 °C bằng cách sử dụng bể điều nhiệt Memmert (Đức) trong suốt quá trình khảo sát. Sau mỗi 5 phút, 10 mL dung dịch được rút ra khỏi hệ, xúc tác được tách ra khỏi dung dịch này bằng nam châm đất hiếm. Nồng độ MB còn lại trong dung dịch được xác định bằng phương pháp phổ hấp thụ UV-Vis ở bước sóng 664 nm trên thiết bị Helios Omega UV-VIS (Thermo Fisher Scientific, USA). Từ giá trị độ hấp thụ và dựa vào đường chuẩn của MB để xác định nồng độ MB còn lại trong dung dịch. Khả năng phân hủy MB được tính theo công thức (1):

$$\text{Khả năng phân hủy} = \frac{C_t}{C_0} \times 100 \quad (1)$$
 Trong đó C_t và C₀ lần lượt là nồng độ tại thời điểm t và nồng độ ban đầu của MB.

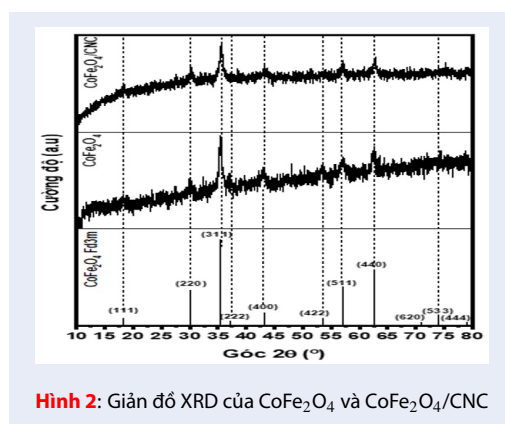
KẾT QUẢ THẢO LUẬN

Giản đồ XRD

Giản đồ XRD của mẫu CoFe₂O₄ ở Hình 2 cho thấy các đỉnh nhiễu xạ tại vị trí góc 2θ = 18,3°, 30,1°, 35,5°, 37,1°, 43,1°, 53,5°, 57,0°, 62,6° và 74,0° tương ứng với các mặt mạng (111), (220), (311), (222), (400), (422), (511), (440) và (533), đặc trưng cho cấu trúc spinel ferrite của CoFe₂O₄ (JCPDS no. 01-1121)³¹. Tuy nhiên, hình dạng các đỉnh nhiễu xạ của mẫu CoFe₂O₄ không rõ ràng, cường độ yếu và bề rộng của đỉnh lớn. Kết quả XRD cho thấy, đối với mẫu CoFe₂O₄/CNC thì chỉ thấy xuất hiện các đỉnh nhiễu xạ của CoFe₂O₄, mà không phát hiện thấy các đỉnh nhiễu xạ tại vị trí các góc 2θ là 14,5°, 16,5°, 22,5° và 34,1° tương ứng với các mặt mạng (), (110), (200) và (004) của CNC^{32,33}. Điều này cho thấy quá trình tổng hợp CoFe₂O₄/CNC được thực hiện trong môi



trường kiểm mạnh, tiếp đến là thủy nhiệt ở nhiệt độ và áp suất cao đã phá vỡ cấu trúc tinh thể của CNC. Kích thước tinh thể của CoFe₂O₄ và CoFe₂O₄/CNC được tính toán từ giản đồ XRD theo công thức Debye-Scherrer: $D = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos \theta}$. Trong đó D là kích thước tinh thể, λ là bước sóng của bức xạ tia X (1,5406 Å), β là độ bán rộng của đỉnh nhiễu xạ (FWHM) và θ là góc nhiễu xạ Bragg đo bằng radian. Kết quả xác định CoFe₂O₄ trong CoFe₂O₄/CNC có kích thước tinh thể là 11,20 nm, nhỏ hơn so với CoFe₂O₄ là 12,25 nm.



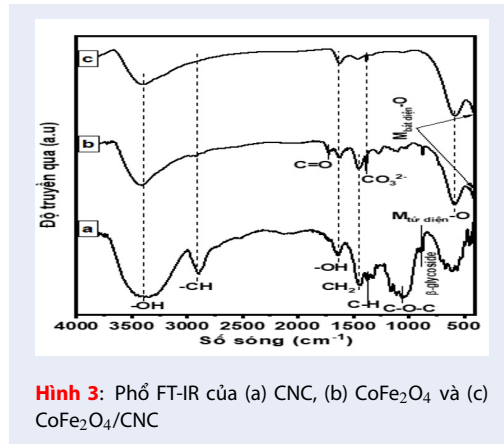
Phổ FT-IR

Phổ FT-IR của CNC, CoFe₂O₄ và CoFe₂O₄/CNC được thể hiện trên Hình 3. Kết quả FT-IR cho thấy CNC có hai vùng hấp thụ chính là vùng ở số sóng thấp 1800–500 cm⁻¹ và vùng ở số sóng cao 4000–2700 cm⁻¹. Mũi hấp thụ có dạng bầu và chân mũi

rộng tại số sóng 3400 cm⁻¹ là dao động kéo dãn của O-H, đặc trưng cho liên kết hydrogen liên phân tử của các chuỗi mạch cellulose. Mũi hấp thụ tại vùng 2900–2850 cm⁻¹ đặc trưng cho dao động kéo dãn liên kết C-H (trong CH₂) của hầu hết các phân tử hữu cơ³⁴. Mũi hấp thụ tại số sóng 1638 cm⁻¹ là dao động biến dạng O-H của nước bị hấp phụ trong mẫu. Mũi hấp thụ tại 1450 cm⁻¹, 1384 cm⁻¹, 1337 cm⁻¹, 1318 cm⁻¹, 713 cm⁻¹ và trong vùng 650–550 cm⁻¹ lần lượt đặc trưng cho dao động cắt kéo CH₂ trong cellulose, biến dạng C-H, biến dạng O-H trong mặt phẳng, biến dạng lác ngoài mặt phẳng của CH₂, biến dạng lác trong mặt phẳng của C-H và biến dạng O-H ngoài mặt phẳng^{33,35}. Các mũi hấp thụ tại số sóng 1167 cm⁻¹, 1112 cm⁻¹ và 1057 cm⁻¹ lần lượt đặc trưng cho dao động kéo dãn C-C trong vòng, kéo dãn C-O-C của liên kết β -glycoside và kéo dãn C-O-C của vòng pyranose. Tại số sóng 895 cm⁻¹ có một vai hấp thụ đặc trưng cho dao động biến dạng của liên kết β -glycoside giữa các đơn vị glucose³³.

Kết quả phổ FT-IR của CoFe₂O₄ và CoFe₂O₄/CNC cũng cho thấy có một mũi bầu rộng trong vùng 3500–3400 cm⁻¹ và mũi tại 1640 cm⁻¹ đặc trưng cho dao động kéo dãn và biến dạng liên kết O-H của phân tử H₂O hấp phụ trong vật liệu. Cả hai vật liệu này đều cho thấy có mũi hấp thụ tại số sóng 1384 cm⁻¹ và mũi hấp thụ này trong CoFe₂O₄/CNC có cường độ mạnh hơn trong CoFe₂O₄. Đây là dao động kéo dãn của nhóm CO₃²⁻. Nguyên nhân có mũi hấp thụ trên là do các oxide sắt (III) hoặc sắt (III) hydroxide dễ bị carbon hóa bởi CO₂ trong khí quyển³⁶. Mẫu CoFe₂O₄/CNC còn có mũi vai yếu tại 1750 cm⁻¹, đặc trưng cho dao động kéo dãn của liên kết C=O

trong nhóm CO_3^{2-} . Mũi hấp thụ tại 1140 cm^{-1} và 1099 cm^{-1} đặc trưng cho dao động kéo dãn của Fe-Co³⁷. Mũi trong vùng $587\text{--}577\text{ cm}^{-1}$ đặc trưng cho dao động kéo dãn của liên kết kim loại–oxygen trong cấu trúc tứ diện ($M_{Td}\text{--O}$), trong khi đó mũi có số sóng dao động trong vùng $419\text{--}401\text{ cm}^{-1}$ đặc trưng cho dao động kéo dãn của liên kết kim loại–oxygen trong cấu trúc bát diện ($M_{Bd}\text{--O}$)³⁸. $M_{Td}\text{--O}$ có số sóng cao hơn số sóng của $M_{Bd}\text{--O}$, do giá trị độ dài liên kết của $M_{Td}\text{--O}$ nhỏ hơn của $M_{Bd}\text{--O}$.



Hình 3: Phổ FT-IR của (a) CNC, (b) CoFe_2O_4 và (c) $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{CNC}$

Phổ EDX và ảnh FESEM

Thành phần và hàm lượng các nguyên tố trên bề mặt của CoFe_2O_4 và $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{CNC}$ được phân tích bằng phổ EDX (Hình 4). Kết quả phổ EDX của CoFe_2O_4 cho thấy sự hiện diện của các nguyên tố chính trong cấu trúc vật liệu, bao gồm Co, Fe và O. Tỷ lệ giữa nguyên tố Co, Fe và O vào khoảng 1:2:4, đồng thời không phát hiện các nguyên tố khác ngoài ba nguyên tố kể trên. Điều này cho thấy CoFe_2O_4 tổng hợp được sau quá trình thủy nhiệt là hoàn toàn tinh khiết. Vật liệu $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{CNC}$ cho thấy ngoài ba nguyên tố Co, Fe và O, còn có C. Như vậy từ các kết quả XRD, FT-IR và EDX đã xác định được sự có mặt của cả hai thành phần là CNC và CoFe_2O_4 trong cấu trúc vật liệu composite $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{CNC}$.

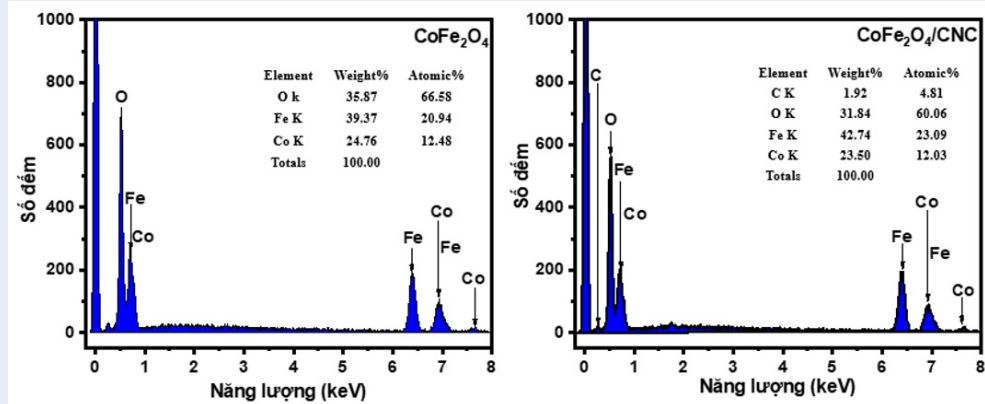
Hình 5 là ảnh FESEM thể hiện hình thái cấu trúc bề mặt cùng giảm độ phân bố kích thước của CoFe_2O_4 và $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{CNC}$. Vật liệu CoFe_2O_4 chế tạo bằng phương pháp thủy nhiệt có dạng hạt, đa phân tán với kích thước trung bình khoảng 26 nm. Khi có CNC thì hạt $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{CNC}$ tạo thành có kích thước nhỏ hơn với đường kính trung bình khoảng 22 nm. Như vậy, có thể thấy sự có mặt của CNC đã giúp ngăn chặn các hạt CoFe_2O_4 thuận kết tụ lại với nhau để tạo thành những khối hạt lớn hơn. Ngoài ra ảnh EDX mapping

(Hình 6) còn cho thấy sự phân bố đều của các nguyên tố trong cấu trúc vật liệu. Các kết quả trên đã góp phần xác định sự hiện diện của cả hai hợp phần là CoFe_2O_4 và CNC trong cấu trúc của $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{CNC}$. Trên cơ sở các kết quả thu được ở trên, có thể giải thích sự hình thành của composite $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{CNC}$ trong quá trình thủy nhiệt thông qua cơ chế hình thành vật liệu được trình bày trong Hình 7.

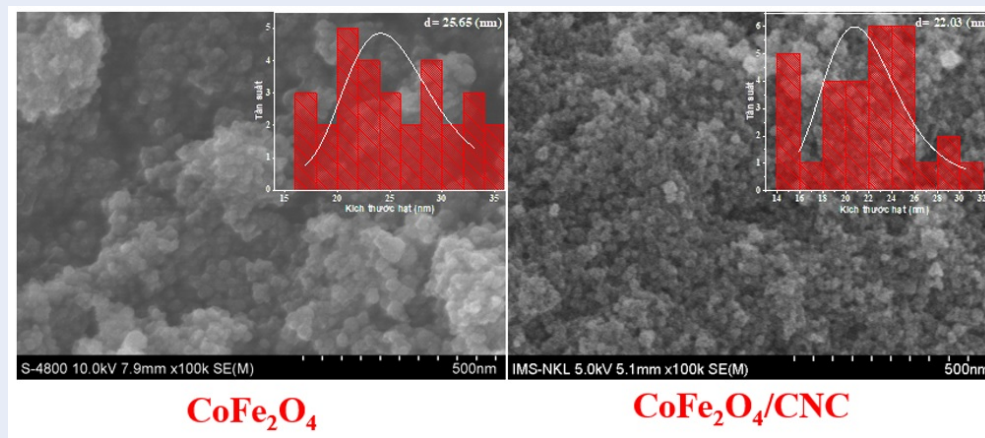
Đầu tiên, hệ huyền phù của CNC có chứa các cation hòa tan là Co^{2+} và Fe^{3+} được trộn lẫn trong dung môi là nước dưới sự hỗ trợ của siêu âm. Khi đó, các cation Co^{2+} và Fe^{3+} được hấp phụ trên bề mặt của CNC thông qua tương tác tĩnh điện giữa các cation mang điện tích dương này và các nhóm hydroxyl mang điện tích âm của CNC. Tiếp đến, dung dịch NaOH được thêm vào và hỗn hợp được đánh siêu âm trong 1 giờ. Ở giai đoạn này có sự hình thành của các hợp chất hydroxide của Co và Fe, được cố định trên bề mặt CNC. Hỗn hợp sau đó được lắng, lọc rửa bằng nước DI đến pH = 7 và cuối cùng được tiến hành thủy nhiệt ở $150\text{ }^\circ\text{C}$ trong 240 phút. Trong điều kiện thủy nhiệt, các hợp chất hydroxide của Co và Fe đóng vai trò các mầm kết tinh và phát triển thành các tinh thể CoFe_2O_4 . Dưới điều kiện thủy nhiệt ở nhiệt độ và áp suất cao đã làm cho cấu trúc tinh thể của CNC bị phá vỡ. CNC bị bung ra thành từng vi sợi cellulose và được gắn kết trên bề mặt của CoFe_2O_4 (Hình 7). Chính do sự gắn kết này mà CNC đóng vai trò chất bảo vệ, giúp ngăn cản các hạt CoFe_2O_4 kết tụ lại thành kích thước lớn. Các hạt $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{CNC}$ có kích thước nhỏ và đồng đều hơn như được quan sát thấy trên ảnh FESEM. Như vậy, phương pháp thủy nhiệt đã tạo ra CoFe_2O_4 được CNC gắn kết trên bề mặt thông qua quá trình lai hóa trực tiếp giữa CNC cùng hai tiền chất kim loại.

Kết quả VSM

Kết quả đo từ tính của CoFe_2O_4 và $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{CNC}$ bằng phương pháp VSM được thể hiện qua đường cong từ trễ cùng các giá trị độ từ hóa bão hòa (M_s), độ từ dư (M_r) và lực kháng từ (H_c) được cho trong bảng trên Hình 8. Kết quả thu được xác minh cả hai mẫu đều có từ tính và $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{CNC}$ có giá trị M_s cao hơn so với mẫu CoFe_2O_4 . Như vậy có thể thấy CNC đã giúp cho các mầm tinh thể của CoFe_2O_4 phát triển tốt và có trật tự theo định hướng của CNC, từ đó tính chất từ của vật liệu $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{CNC}$ được cải thiện. Điều này góp phần giúp cho xúc tác $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{CNC}$ dễ thu hồi từ dung dịch phản ứng hơn so với CoFe_2O_4 thuần. Kết quả khảo sát hoạt tính xúc tác của mẫu CoFe_2O_4 trong các điều kiện khác nhau được thể hiện trong Hình 9a. Thông qua sự thay đổi nồng độ của MB, có thể thấy quá trình Fenton quang xúc tác chỉ xảy ra khi

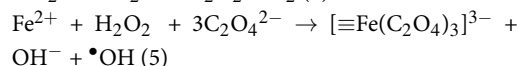
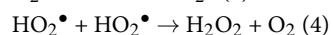
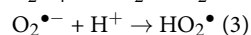
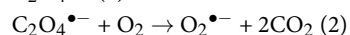
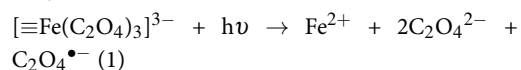


Hình 4: Phổ EDX của CoFe₂O₄ và CoFe₂O₄/CNC



Hình 5: Ảnh FESEM của CoFe₂O₄ và CoFe₂O₄/CNC

có mặt đầy đủ các yếu tố gồm CoFe₂O₄, dung dịch AO cùng sự kích thích của bức xạ UVA. Kết quả này chứng tỏ trong quá trình phản ứng, tâm Fe hoạt tính trên bề mặt của CoFe₂O₄ đã tương tác với H₂C₂O₄ để tạo ra phức chất trung gian [≡Fe(C₂O₄)₃]³⁻. Dưới sự kích thích của bức xạ UVA, các phức chất bị kích thích và sản sinh ra gốc tự do •OH, O₂•⁻ (phương trình 1-5^{39,40}), giúp phân hủy hiệu quả phẩm nhuộm MB.

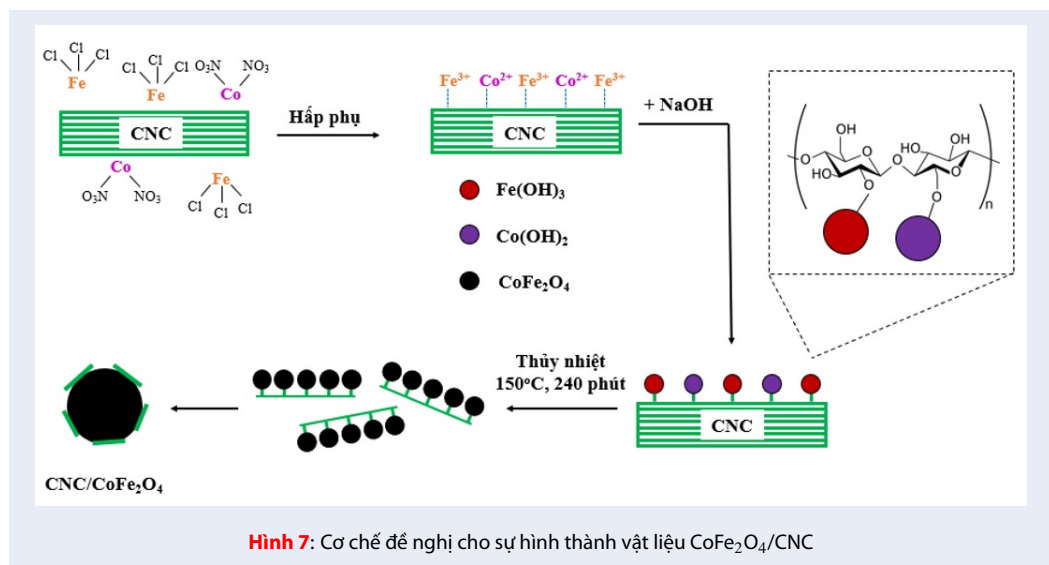
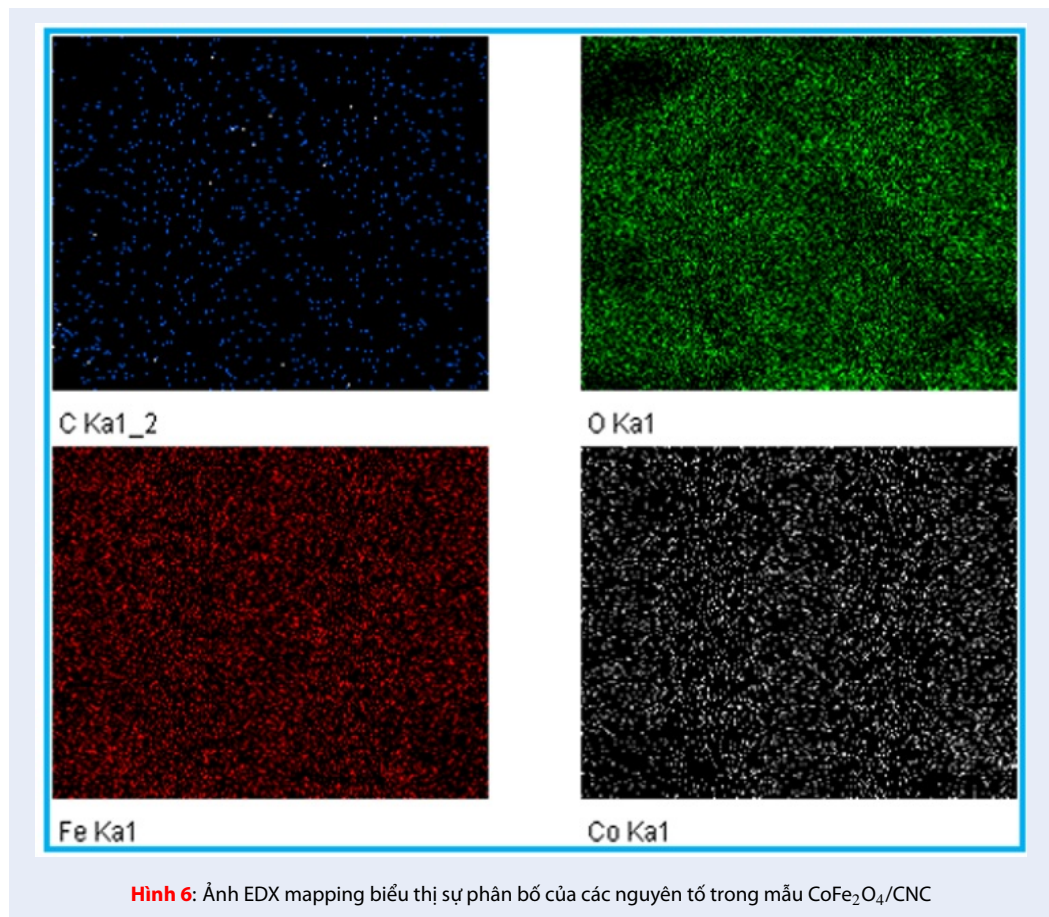


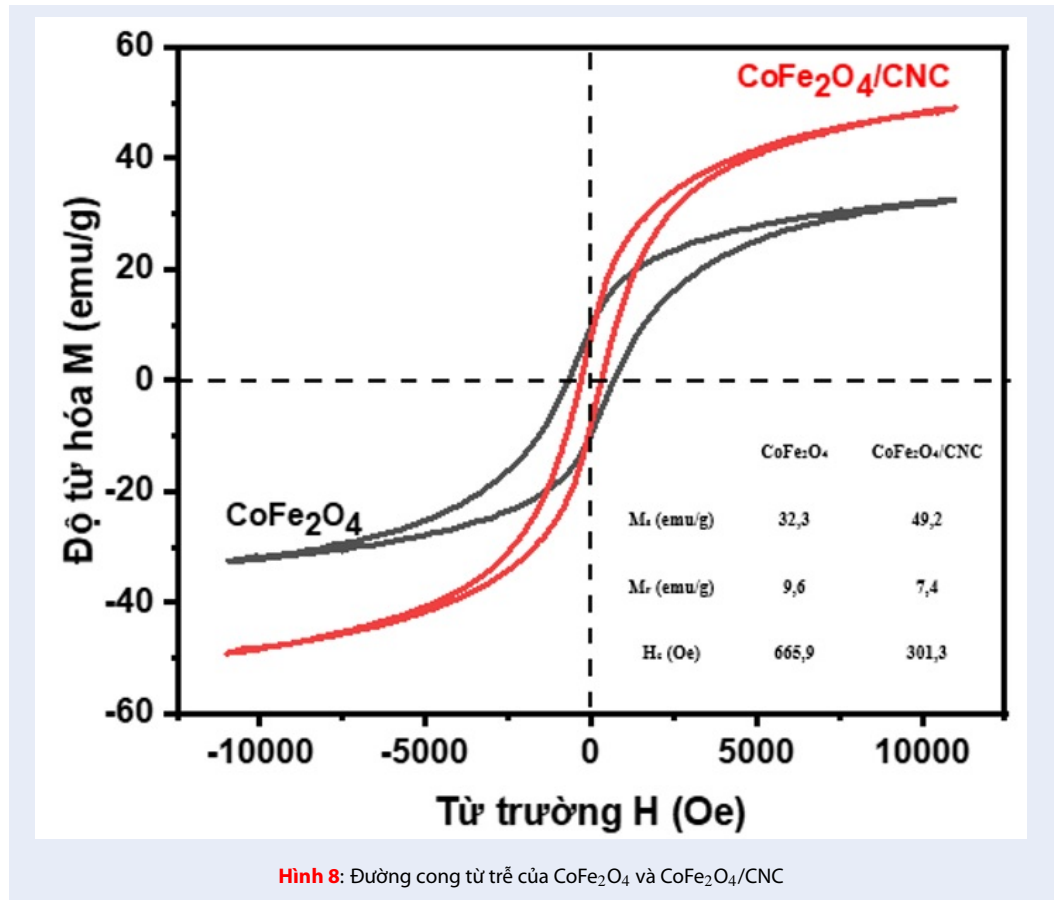
Kết quả trên Hình 9b cho thấy hiệu suất phân hủy MB sau 25 phút chiếu xạ UVA của CoFe₂O₄/CNC là 88%,

tốt hơn so với CoFe₂O₄ có hiệu suất 72%. Như vậy, sự hiện diện của CNC đã giúp cải thiện hoạt tính xúc tác của vật liệu. Theo kết quả FESEM đã đề cập ở trên, khi có CNC, hạt CoFe₂O₄/CNC tạo thành có kích thước giảm nên đã có diện tích bề mặt riêng tăng. Chính nguyên nhân này đã giúp cho Fe trên bề mặt dễ dàng tham gia tạo phức với H₂C₂O₄, từ đó hoạt tính xúc tác của CoFe₂O₄/CNC cao hơn so với CoFe₂O₄ thuần.

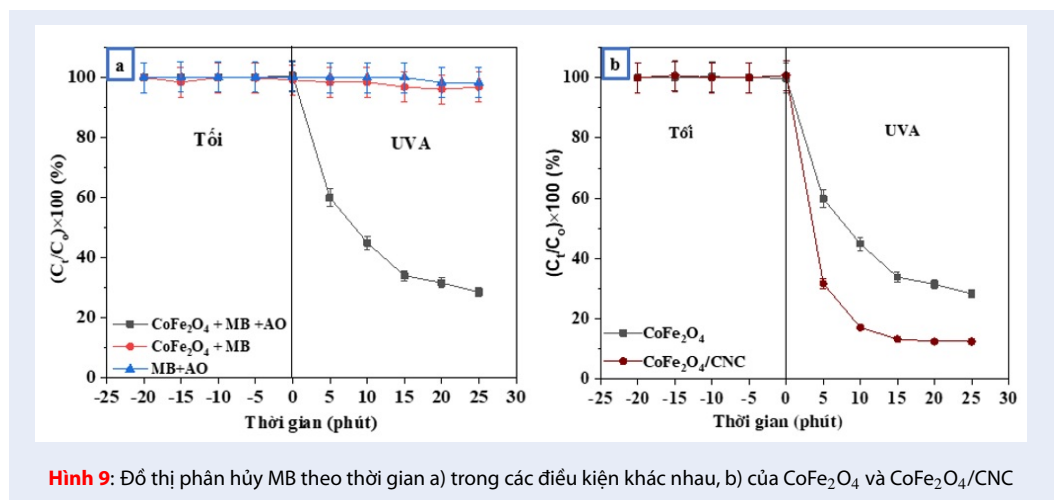
Khả năng tái sử dụng

Khả năng tái sử dụng của vật liệu trong quá trình Fenton quang xúc tác được đánh giá thông qua khả năng phân hủy MB ở ba lần tái sử dụng liên tiếp nhau. Vật liệu CoFe₂O₄/CNC sau quá trình khảo sát đầu tiên đã được thu hồi bằng nam châm đất hiếm và rửa lại ba lần với ethanol. Tiếp đến, sản phẩm rắn được cô lập, sấy khô ở 90 °C trong 12 giờ và thực hiện lại quá trình xúc tác trong điều kiện tương tự như ban đầu.

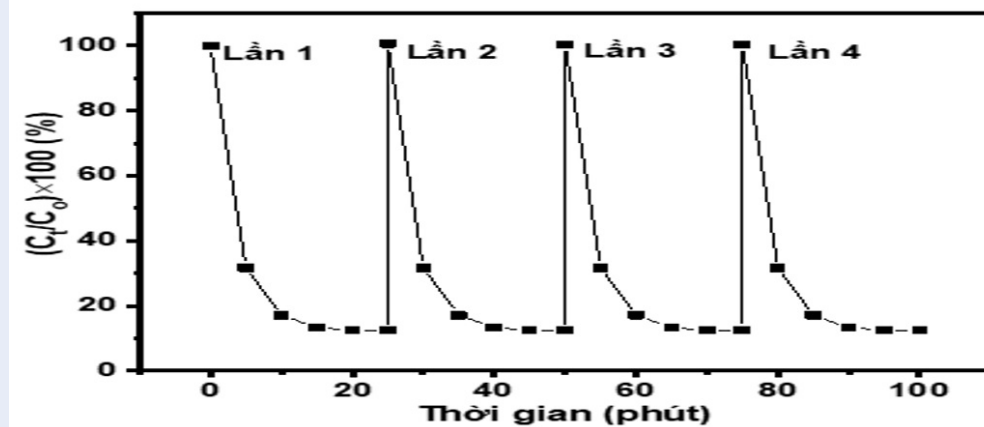




Hình 8: Đường cong từ trễ của CoFe₂O₄ và CoFe₂O₄/CNC



Hình 9: Độ thị phân hủy MB theo thời gian a) trong các điều kiện khác nhau, b) của CoFe₂O₄ và CoFe₂O₄/CNC



Hình 10: Khả năng phân hủy MB của CoFe₂O₄/CNC ở ba lần tái sử dụng liên tiếp nhau

Hoạt tính xúc tác của vật liệu sau ba lần tái sử dụng được thể hiện trên Hình 10. Kết quả cho thấy sau bốn lần sử dụng liên tiếp, hoạt tính xúc tác của vật liệu CoFe₂O₄/CNC không thay đổi. Như vậy, xúc tác được chế tạo có độ ổn định cao trong điều kiện phản ứng. Điều này hứa hẹn mang lại hiệu quả về mặt kinh tế khi đưa vật liệu ứng dụng vào thực tế.

KẾT LUẬN

Hệ xúc tác quang Fenton dị thể CoFe₂O₄/CNC có từ tính đã được điều chế thành công bằng quá trình thủy nhiệt một giai đoạn đơn giản nhằm làm xúc tác cho phản ứng phân hủy phẩm nhuộm Methylene Blue. Kết quả thực nghiệm cho thấy sự có mặt của CNC đã giúp cho CoFe₂O₄ trong quá trình hình thành và phát triển tránh kết tụ lại. Qua đó, hạt có kích thước nhỏ nên diện tích bề mặt riêng tăng. Vì vậy, hoạt tính xúc tác của vật liệu composite CoFe₂O₄/CNC khi kết hợp với tác nhân H₂C₂O₄ trong vùng bức xạ UVA được tăng cường hơn so với CoFe₂O₄ thuần. Ngoài ra, sự hiện diện của CNC còn giúp cho từ tính của vật liệu CoFe₂O₄/CNC được cải thiện hơn so với CoFe₂O₄. Điều này cho phép dễ dàng thu hồi xúc tác bằng nam châm sau quá trình xử lý. Như vậy composite CoFe₂O₄/CNC không chỉ có hoạt tính xúc tác được cải thiện mà từ tính của vật liệu cũng tốt hơn. Hoạt tính xúc tác của vật liệu không thay đổi qua ba lần tái sử dụng.

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu được tài trợ bởi Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG-HCM trong khuôn khổ Đề tài mã số T2021-26. Nhóm tác giả xin chân thành cảm ơn.

DANH MỤC TỪ VIẾT TẮT

CNC Nano tinh thể cellulose

EDX Phổ tán sắc năng lượng tia X
FESEM Kính hiển vi điện tử quét phát xạ trường
FT-IR Phổ hồng ngoại biến đổi Fourier
MB Methylene Blue
UV-Vis Phổ tử ngoại-khả kiến
VSM Phương pháp từ kế mẫu rung
XRD Nhiễu xạ tia X

XUNG ĐỘT LỢI ÍCH

Nhóm tác giả cam kết không có xung đột lợi ích

ĐÓNG GÓP CỦA CÁC TÁC GIẢ

Nguyễn Ngọc Vi Khánh, Trần Thị Thanh thực hiện quá trình tổng hợp và phân tích vật liệu dưới sự hướng dẫn, thiết kế thực nghiệm của Vũ Năng An và Lê Văn Hiếu.

Lê Thị Ngọc Hoa và Lê Tiến Khoa thực hiện quá trình khảo sát hoạt tính xúc tác.

Ngoài ra, các tác giả còn chung sức trong việc chuẩn bị bản thảo, chỉnh sửa và phản hồi phản biện để hoàn chỉnh bản thảo.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- Sun M, Han X, Chen S. Synthesis and photocatalytic activity of nano-cobalt ferrite catalyst for the photo-degradation various dyes under simulated sunlight irradiation. *Materials Science in Semiconductor Processing*. 2019;91:367-76; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2018.12.005>.
- Guo X, Wang D. Photo-Fenton degradation of methylene blue by synergistic action of oxalic acid and hydrogen peroxide with NiFe₂O₄ hollow nanospheres catalyst. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2019;7(1):102814; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.102814>.
- Balcha A, Yadav OP, Dey T. Photocatalytic degradation of methylene blue dye by zinc oxide nanoparticles obtained from precipitation and sol-gel methods. *Environmental Science and Pollution Research*. 2016;23(24):25485-93; PMID: 27704379. Available from: <https://doi.org/10.1007/s11356-016-7750-6>.

4. Elfeky AS, Salem SS, Elzeref AS, Owda ME, Eladawy HA, Saeed AM, et al. Multifunctional cellulose nanocrystal /metal oxide hybrid, photo-degradation, antibacterial and larvicidal activities. *Carbohydrate Polymers*. 2020;230:115711;PMID: 31887890. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.115711>.
5. Torlopov MA, Martakov IS, Mikhaylov VI, Golubev YA, Sitnikov PA, Udoratina EV. A Fenton-like system (Cu(II)/H₂O₂) for the preparation of cellulose nanocrystals with a slightly modified surface. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2019;58(44):20282-90; Available from: <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b03226>.
6. Zhang X, Sun H, Tan S, Gao J, Fu Y, Liu Z. Hydrothermal synthesis of Ag nanoparticles on the nanocellulose and their antibacterial study. *Inorganic Chemistry Communications*. 2019;100:44-50; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2018.12.012>.
7. Dhiman P, Naushad M, Batoov KM, Kumar A, Sharma G, Ghfar AA. Nano Fe_xZn_{1-x}O as a tuneable and efficient photocatalyst for solar powered degradation of bisphenol A from aqueous environment. *Journal of Cleaner Production*. 2017;165:1542-56; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.07.245>.
8. Gupta VK, Saravanan R, Agarwal S, Gracia F, Khan MM, Qin J. Degradation of azo dyes under different wavelengths of UV light with chitosan-SnO₂ nanocomposites. *Journal of Molecular Liquids*. 2017;232:423-30; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.02.095>.
9. Li X, Zhang L, Wang Z, Wu S, Ma J. Cellulose controlled zinc oxide nanoparticles with adjustable morphology and their photocatalytic performances. *Carbohydrate Polymers*. 2021;259:117752;PMID: 33674006. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2021.117752>.
10. Hou X, Liu Z, Wei Y, Zhao Q, Dong J, Liu B. Proton conducting nanocomposite membranes of nanocellulose reinforced poly (arylene ether ketone) s containing sulfonic/carboxylic groups. *Solid State Ionics*. 2017;311:31-40; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2017.08.019>.
11. Saravanan R, Agarwal S, Gupta VK, Khan MM, Gracia F, Mosquera E. Line defect Ce³⁺ induced Ag/CeO₂/ZnO nanostructure for visible-light photocatalytic activity. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2018;353:499-506; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2017.12.011>.
12. Yang Y, Jiang K, Guo J, Li J, Peng X, Hong B. Facile fabrication of Au/Fe₃O₄ nanocomposites as excellent nanocatalyst for ultrafast recyclable reduction of 4-nitrophenol. *Chemical Engineering Journal*. 2020;381:122596; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122596>.
13. Wang G, Li F, Li L, Zhao J, Ruan X, Ding W. In situ synthesis of Ag-Fe₃O₄ nanoparticles immobilized on pure cellulose microspheres as recyclable and biodegradable catalysts. *ACS Omega*. 2020;5(15):8839-46;PMID: 32337446. Available from: <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c00437>.
14. Liu J, Wang B, Li Z, Wu Z, Zhu K, Zhuang J. Photo-Fenton reaction and H₂O₂ enhanced photocatalytic activity of α-Fe₂O₃ nanoparticles obtained by a simple decomposition route. *Journal of Alloys and Compounds*. 2019;771:398-405; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.08.305>.
15. Zhan Y, Meng Y, Li W, Chen Z, Yan N, Li Y. Magnetic recoverable MnFe₂O₄/cellulose nanocrystal composites as an efficient catalyst for decomposition of methylene blue. *Industrial Crops and Products*. 2018;122:422-9; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2018.06.043>.
16. Shayesteh H, Ashrafi A, Rahbar-Kelishami A. Evaluation of Fe₃O₄@MnO₂ core-shell magnetic nanoparticles as an adsorbent for decolorization of methylene blue dye in contaminated water: Synthesis and characterization, kinetic, equilibrium, and thermodynamic studies. *Journal of Molecular Structure*. 2017;1149:199-205; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2017.07.100>.
17. Xiong P, Chen Q, He M, Sun X, Wang X. Cobalt ferrite-polyaniline heteroarchitecture: a magnetically recyclable photocatalyst with highly enhanced performances. *Journal of Materials Chemistry*. 2012;22(34):17485-93; Available from: <https://doi.org/10.1039/c2jm31522j>.
18. Chen L, He F, Zhao N, Guo R. Fabrication of 3D quasi-hierarchical Z-scheme RGO-Fe₂O₃-MoS₂ nanoheterostructures for highly enhanced visible-light-driven photocatalytic degradation. *Applied Surface Science*. 2017;420:669-80; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.05.099>.
19. Kim KN, Jung H-R, Lee W-J. Hollow cobalt ferrite-polyaniline nanofibers as magnetically separable visible-light photocatalyst for photodegradation of methyl orange. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2016;321:257-65; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2016.02.007>.
20. Riaz U, Ashraf SM, Raza R, Kohli K, Kashyap J. Sonochemical facile synthesis of self-assembled poly(o-phenylenediamine)/cobalt ferrite nanohybrid with enhanced photocatalytic activity. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2016;55(22):6300-9; Available from: <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5b04596>.
21. Wu C, Dong D, Yu X, He P, Zhang W. Mesoporous carbon/cobalt ferrite nanocomposite: A charge and pH independent magnetic adsorbent for dye pollutant treatment. *Diamond and Related Materials*. 2020;105:107796; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2020.107796>.
22. Kaushik M, Moores A. nanocelluloses as versatile supports for metal nanoparticles and their applications in catalysis. *Green Chemistry*. 2016;18(3):622-37; Available from: <https://doi.org/10.1039/C5GC02500A>.
23. Xiong R, Wang Y, Zhang X, Lu C, Lan L. In situ growth of gold nanoparticles on magnetic γ-Fe₂O₃@cellulose nanocomposites: a highly active and recyclable catalyst for reduction of 4-nitrophenol. *Rsc Advances*. 2014;4(13):6454-62; Available from: <https://doi.org/10.1039/c3ra46761a>.
24. Yan W, Chen C, Wang L, Zhang D, Li A-J, Yao Z. Facile and green synthesis of cellulose nanocrystal-supported gold nanoparticles with superior catalytic activity. *Carbohydrate Polymers*. 2016;140:66-73;PMID: 26876829. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.12.049>.
25. Han Y, Wu X, Zhang X, Zhou Z, Lu C. Reductant-free synthesis of silver nanoparticles-doped cellulose microgels for catalyzing and product separation. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. 2016;4(12):6322-31; Available from: <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.6b00889>.
26. Chook SW, Yau SX, Chia CH, Chin SX, Zakaria S. Carboxylated-nanocellulose as a template for the synthesis of silver nanoprisms. *Applied Surface Science*. 2017;422:32-8; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.05.242>.
27. Kaushik M, Li AY, Hudson R, Masnadi M, Li C-J, Moores A. Reversing aggregation: direct synthesis of nanocatalysts from bulk metal. Cellulose nanocrystals as active support to access efficient hydrogenation silver nanocatalysts. *Green Chemistry*. 2016;18(1):129-33; Available from: <https://doi.org/10.1039/C5GC01281C>.
28. Wu X, Lu C, Zhang W, Yuan G, Xiong R, Zhang X. A novel reagentless approach for synthesizing cellulose nanocrystal-supported palladium nanoparticles with enhanced catalytic performance. *Journal of Materials Chemistry A*. 2013;1(30):8645-52; Available from: <https://doi.org/10.1039/c3ta11236e>.
29. Vu AN, Van Nguyen H, Nguyen UTN, Thuc NCH, Van Le H. Preparation of magnetic iron Oxide coated on the surface of Cellulose nanocrystals by in-situ coprecipitation process. *Science and Technology Development Journal-Natural Sciences*. 2019;3(4):271-8; Available from: <https://doi.org/10.32508/stdjns.v3i4.660>.
30. Vu AN, Le HTN, Nguyen DH, Phan TB, Van Le H. Photocatalytic activity of α-Fe₂O₃ synthesized by sol-gel method using cellulose

- lose nanocrystals as sacrificial template. *Science and Technology Development Journal-Natural Sciences*. 2021;5(3):1429-42; Available from: <https://doi.org/10.32508/stdjns.v5i3.924>.
31. Feng X, Huang Y, Chen X, Wei C, Zhang X, Chen M. Hierarchical CoFe₂O₄/NiFe₂O₄ nanocomposites with enhanced electrochemical capacitive properties. *Journal of Materials Science*. 2018;53(4):2648-57; Available from: <https://doi.org/10.1007/s10853-017-1735-9>.
 32. Gong J, Li J, Xu J, Xiang Z, Mo L. Research on cellulose nanocrystals produced from cellulose sources with various polymorphs. *RSC Adv*. 2017;7:33486-93; Available from: <https://doi.org/10.1039/C7RA06222B>.
 33. Kumar A, Negi YS, Choudhary V, Bhardwaj N. Characterization of Cellulose Nanocrystals Produced by Acid-Hydrolysis from Sugarcane Bagasse as Agro-Waste. *Journal of Materials Physics and Chemistry*. 2014;2:1-8; Available from: <https://doi.org/10.12691/jmpc-2-1-1>.
 34. Vu AN, Le HTN, Nguyen DH, Phan TB, Van Le H. Tổng hợp hạt oxide sắt từ trên bề mặt nano tinh thể cellulose bằng phương pháp đồng kết tủa. *Science and Technology Development Journal - Natural Sciences*. 2020;3(4):271-8;.
 35. Boukir A. The effect of natural degradation process on the cellulose structure of Moroccan hardwood fiber: a survey on spectroscopy and structural properties. *Mediterranean Journal of Chemistry*. 2019;8(3):179-90; Available from: <https://doi.org/10.13171/mjc8319050801ab>.
 36. Oulego P, Villa-García MA, Laca A, Diaz M. The effect of the synthetic route on the structural, textural, morphological and catalytic properties of iron(III) oxides and oxyhydroxides. *Dalton Transactions*. 2016;45(23):9446-59; PMID: 27187786. Available from: <https://doi.org/10.1039/C6DT00247A>.
 37. Rana S, Philip J, Raj B. Micelle based synthesis of cobalt ferrite nanoparticles and its characterization using Fourier Transform Infrared Transmission Spectrometry and Thermogravimetry. *Materials Chemistry and Physics*. 2010;124(1):264-9; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2010.06.029>.
 38. Ngo Tuong, Le Tien Khoa. Polyethylene glycol-assisted sol-gel synthesis of magnetic CoFe₂O₄ powder as photo-Fenton catalysts in the presence of oxalic acid. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 2018;88; Available from: <https://doi.org/10.1007/s10971-018-4783-y>.
 39. Mulazzani QG, D'Angelantonio M, Venturi M, Hoffman MZ, Rodgers MA. Interaction of formate and oxalate ions with radiation-generated radicals in aqueous solution. Methylviologen as a mechanistic probe. *The Journal of Physical Chemistry*. 1986;90(21):5347-52; Available from: <https://doi.org/10.1021/j100412a090>.
 40. Liu S-Q, Feng L-R, Xu N, Chen Z-G, Wang X-M. Magnetic nickel ferrite as a heterogeneous photo-Fenton catalyst for the degradation of rhodamine B in the presence of oxalic acid. *Chemical Engineering Journal*. 2012;203:432-9; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.07.071>.

Preparation of magnetic CoFe_2O_4 /Cellulose nanocrystals composite as an catalyst for the methylene blue degradation

Vu Nang An*, Le Thi Ngoc Hoa, Tran Thi Thanh, Nguyen Ngoc Vi Khanh, Le Tien Khoa, Le Van Hieu



Use your smartphone to scan this QR code and download this article

ABSTRACT

A magnetic CoFe_2O_4 /cellulose nanocrystal (CoFe_2O_4 /CNCs) composite was successfully prepared by a facile hydrothermal method and characterized as a Fenton-like catalyst for the methylene blue (MB) degradation. The structure and properties of this composite were characterized by X-ray diffraction (XRD), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR), Field Emission Scanning Electron Microscope (FESEM), Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX), EDX mapping, Vibrating-sample magnetometer (VSM), and Ultraviolet-visible spectroscopy (UV-Vis). Magnetic CoFe_2O_4 nanoparticles (CoFe_2O_4 NPs) were firstly synthesized and CNCs were then immobilized on the CoFe_2O_4 surface under hydrothermal conditions. The CoFe_2O_4 /CNCs material had a smaller size with an average diameter of about 22 nm compared to the bare CoFe_2O_4 of 26 nm. In addition, CoFe_2O_4 /CNCs possessed higher saturation magnetization (M_s) and smaller residual magnetization (M_r) than those of CoFe_2O_4 . The M_s and M_r values of CoFe_2O_4 /CNCs were 49.2 and 7.4 $\text{emu}\cdot\text{g}^{-1}$, respectively compared to those of CoFe_2O_4 (32.3 and 9.6 $\text{emu}\cdot\text{g}^{-1}$, respectively). The photo-Fenton catalytic activities were measured by the degradation of MB under UVA light illumination with the presence of $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ as a radical-producing source. The CoFe_2O_4 /CNCs catalyst showed the ability to decompose MB at room temperature by 20% higher than that of the bare CoFe_2O_4 . The stability of the catalyst was confirmed by its reuse in four consecutive cycles. Based on the environmental sustainability and magnetic separability, CoFe_2O_4 /CNCs composite would be a relatively economical and environmentally friendly catalyst for practical applications in dye wastewater treatments.

Key words: Cellulose nanocrystals, hydrothermal, magnetic CoFe_2O_4 nanoparticles, methylene blue degradation, wastewater treatment

University of Science, VNU-HCM, Vietnam

Correspondence

Vu Nang An, University of Science, VNU-HCM, Vietnam

Email: vnan@hcmus.edu.vn

History

- Received: 26-10-2021
- Accepted: 04-4-2022
- Published: 30-6-2022

DOI : 10.32508/stdjns.v6i2.1141



Copyright

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



Cite this article : An V N, Hoa L T N, Thanh T T, Khanh N N V, Khoa L T, Hieu L V. Preparation of magnetic CoFe_2O_4 /Cellulose nanocrystals composite as an catalyst for the methylene blue degradation. *Sci. Tech. Dev. J. - Nat. Sci.*; 2022, 6(2):2064-2075.