Tạp chí Phát triển Khoa học và Công nghệ – Natural Sciences 2025, ():1-10

Open Access Full Text Article

Tổng hợp chất xúc tác quang Fe_3O_4/than sinh học có thể thu hồi bằng từ tính để loại bỏ xanh metylen trong môi trường nước

Trần Quốc Toàn[1,*], Nguyễn Đoan Trang[1], Trần Minh Phương[1], Chu Mạnh Nhương[1], Lê Thị Thanh Hoa[2]

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

TÓM TẮT

Trong nghiên cứu này, phương pháp hóa siêu âm đã được sử dụng để tổng hợp chất xúc tác quang Fe_3O_4/than sinh học (BCF) có thể thu hồi bằng từ tính và ứng dụng để xử lý xanh metylen (MB) trong môi trường nước. Các đặc trưng về vật liệu của BCF được nghiên cứu bởi phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD), kính hiển vi điện tử quét (SEM), kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM), phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FT-IR), diện tích bề mặt riêng (BET), từ độ bão hòa (VSM). Kết quả thu được cho thấy, BCF được tổ hợp thành công từ các hạt Fe_3O_4 có kích thước nano và than sinh học (BC) chế tạo từ vỏ trấu với cấu trúc xốp, rỗng lớn. Trong quá trình chế tạo BCF, các hạt nano Fe_3O_4 đã được đưa vào các lỗ xốp và bám trên bề mặt của BC làm giảm độ xốp của BC. BC làm giảm sự kết tụ của các hạt nano Fe_3O_4, và gia tăng các tâm xúc tác của vật liệu. BCF có diện tích bề mặt riêng 210,9492 m^2/g, từ độ bão hòa là 13,06 emu/g, có nhiều tiềm năng trong xử lí các chất ô nhiễm trong môi trường nước. Các yếu tố ảnh hưởng đến khả năng xử lí xanh metylen trong nước như pH, khối lượng vật liệu BCF, nồng độ xanh metylen đã được khảo sát. Ngoài ra, các chất bắt gốc (scavenger) như ethylene diamine tetraacetic acid (EDTA), ascorbic acid (AA), isopropyl alcohol (IPA) đã được nghiên cứu nhằm xác định vai trò của các gốc tự do trong quá trình phân hủy MB của vật liệu BCF. Với 200 mg vật liệu BCF, ở pH=3 và nồng độ MB là 10 ppm, khi chiếu sáng bằng đèn UVA đã tạo ra các tác nhân lỗ trống h^+ và gốc tự do (• O^-_2, • OH) có hoạt tính cao để phân hủy MB, cho hiệu suất xử lí MB đạt 99,57% sau thời gian 180 phút,. Vật liệu BCF có khả năng thu hồi và tái sử dụng cao, sau 3 lần sử dụng cho hiệu suất xử lí MB đạt 80,32%. Kết quả nghiên cứu này đã mở ra tiềm năng ứng dụng lớn của vật liệu từ tính BCF trong xử lí các chất màu hữu cơ, chất kháng sinh…trong nước thải.

Từ khoá: biochar, Fe3O4, từ tính, tái chế, xanh methylen

[1]*Trường Đại học Sư phạm, Đại học Thái Nguyên, Việt Nam*

[2]*Trường Đại học Y Dược, Đại học Thái Nguyên, Việt Nam*

Liên hệ

Trần Quốc Toàn, Trường Đại học Sư phạm, Đại học Thái Nguyên, Việt Nam

Email: toantq@tnue.edu.vn

Lịch sử

- Ngày nhận: 14-3-2024
- Ngày sửa đổi: 3-6-2024
- Ngày chấp nhận: 27-11-2024
- Ngày đăng:

DOI :

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

MỞ ĐẦU

Xanh metylen (MB) là một hợp chất màu hữu cơ lâu đời nhất thuộc họ thiozin, được sử dụng rộng rãi trong ngành công nghiệp dệt nhuộm, sản xuất giấy, mực in và điều trị các bệnh về vi khuẩn, nấm, kĩ sinh trùng. Sự phát thải MB ra môi trường nếu không được xử lý sẽ gây hại đến sự phát triển của động thực vật trong nước, tác động xấu đến môi trường sinh thái và sức khỏe con người[1,2]. Đã có nhiều phương pháp, kỹ thuật được phát triển và sử dụng để loại bỏ các chất màu gây ô nhiễm này, như phương pháp hấp phụ, màng sinh học, oxi hóa nâng cao v.v.. Trong đó, quang xúc tác đã được chứng minh là phương pháp oxi hóa tiên tiến, cho hiệu quả trong xử lí nước bị ô nhiễm chất hữu cơ nói chung và MB nói riêng; phương pháp này cho hiệu quả xử lý nhanh, thân thiện với môi trường, có thể chuyển hóa các chất ô nhiễm hữu cơ thành chất ít độc hại hơn[3,4]. Nhiều vật liệu quang xúc tác đã được nghiên cứu để loại bỏ các chất ô nhiễm hữu cơ như vật liệu CeO_2/TiO_2, Au-TiO_2 , Ag/TiO_2 pha tạp biochar, Cu_2O pha tạp Zn v.v.[5–9]. Tuy nhiên, các vật liệu này đều khó thu hồi sau xử lí và chi phí phí cao. Li tâm và lọc là hai giải pháp thường được áp dụng ở qui mô phòng thí nghiệm nhưng khó có thể thực hiện được trong các hệ xử lí nước thải công nghiệp. Để mở rộng phạm vi ứng dụng, các nhà khoa học đã quan tâm đến các vật liệu quang xúc tác có từ tính như Fe_3O_4[10]. Các hạt từ tính Fe_3O_4 có khả năng phục hồi và làm sạch môi trường một cách đơn giản, dễ tách ra khỏi hệ sau phản ứng bằng từ trường bên ngoài. Tuy nhiên, các hạt từ tính Fe_3O_4 dễ bị oxi hóa trong không khí và dễ bị kết tụ, co cụm theo thời gian nên làm cho diện tích bề mặt riêng giảm, không mang lại hiệu quả kinh tế. Để khắc phục hạn chế này, các nhà khoa học tìm cách tổ hợp các hạt từ tính Fe_3O_4 với các vật liệu carbon để tạo thành các vật liệu lai như Fe_3O_4/graphen, graphene oxit/Fe_3O_4, Fe_3O_4/biochar[10–14]. Đặc biệt, Biochar với độ xốp cao, diện tích bề mặt lớn, giá thành rẻ được tạo ra từ quá trình nhiệt phân nguyên liệu có nguồn gốc từ sinh khối thực vật hoặc phụ phẩm nông nghiệp trong môi trường yếm khí thu hút được sự quan tâm rất lớn

Trích dẫn bài báo này: Toàn T Q, Trang N D, Phương T M, Nhương C M, Hoa L T T. **Tổng hợp chất xúc tác quang Fe_3O_4/than sinh học có thể thu hồi bằng từ tính để loại bỏ xanh metylen trong môi trường nước**. *Sci. Tech. Dev. J. - Nat. Sci.* 2025; ():1-10.

khi được tổ hợp với các chất xúc tác quang[12,15]. Tuy nhiên, đa số các nghiên cứu trước khi chế tạo vật liệu thu hồi từ đều yêu cầu các thiết bị phức tạp, quy trình nhiều bước, yêu cầu điều kiện nghiêm ngặt để khống chế tạo thành hạt Fe_3O_4 dẫn đến rất khó triển khai ứng dụng thực tế. Do đó, nghiên cứu tìm ra phương pháp chế tạo trực tiếp Fe_3O_4/biochar thân thiện môi trường, dễ thực hiện, sử dụng thiết bị đơn giản ứng dụng làm chất xúc tác quang vẫn là thách thức. Trong nghiên cứu này, chúng tôi sử dụng phương pháp hóa siêu âm để chế tạo trực tiếp vật liệu Fe_3O_4/biochar ngay ở nhiệt độ phòng và ứng dụng làm chất xúc tác quang để loại bỏ MB trong dung dịch.

VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP

Vật liệu thí ngh iệm

Vỏ trấu được thu mẫu tại tỉnh Thái Nguyên (chứa khoảng 40% cellulose, 30% lignin, 20% silica). Xanh metylen, $FeSO_4$, $Fe_2(SO_4)_3$, NaOH, của hãng Merck.

Phương pháp nghiên cứu

Đặc điểm hình thái học bề mặt của vật liệu được xác định bằng phương pháp hiển vi điện tử truyền qua (TEM) trên máy JEOL JEM 1010, hiển vi điện sử quét (SEM), thành phần hóa học vật liệu được xác định bằng phổ tán sắc năng lượng (EDX) trên máy FESEM Hitachi S-4800. Cấu trúc vật liệu được xác định bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD) ghi trên máy D8 Advanced Brucker, phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FTIR) được đo trên máy Irprestige 21. Tính chất từ của vật liệu được xác định bằng từ kế mẫu rung (VSM) trên thiết bị MicroSence EZ9. Diện tích bề mặt riêng của vật liệu được xác định bằng phương pháp đẳng nhiệt hấp phụ-giải hấp phụ N_2 (BET) trên máy MicroActive TriStar II Plus 2.03

Chế tạo than sinh học

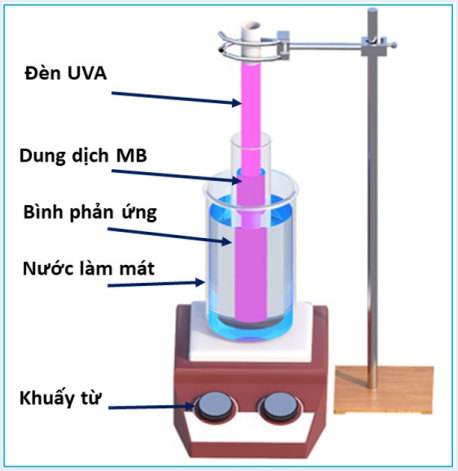
Vỏ trấu được rửa sạch bằng nước cất 2 lần, sấy khô, đem đốt ở 800°C trong 5 phút ở môi trường yếm khí, sau đó đổ nhanh vào nước lạnh trước khi nghiền, lọc và sấy ở 80°C trong 24 giờ thu được than sinh học khô, kí hiệu là BC.

Chế tạo vật liệu Fe_3O_4/than sinh học

Cân 5 gam BC cho vào cốc thủy tinh 1000 mL (đặt trong bể siêu âm), thêm 400 mL dung dịch hỗn hợp $FeSO_4$:$Fe_2(SO_4)_3$ có cùng nồng độ là 0,05 M vào cốc, trộn đều sau đó nhỏ từ từ 320 mL dung dịch NaOH 0,5 M vào hỗn hợp trên và rung siêu âm trong thời gian 180 phút. Kết tủa thu được sau phản ứng được lọc, rửa nhiều lần bằng nước cất cho tới môi trường trung tính, sau đó sấy khô trong chân không ở 80°C trong 48 giờ thu được vật liệu, kí hiệu là BCF. Vật liệu Fe_3O_4 chế tạo được chế tạo tương tự quy trình trên nhưng không có than sinh học.

Khảo sát hoạt tính quang xúc tác của vật liệu

Hoạt tính quang xúc tác của vật liệu BCF được đánh giá bằng sự phân hủy dung dịch MB dưới sự chiếu sáng của tia UVA (phát từ bóng Philip-8W). Hệ thí nghiệm được đặt trong phòng tối, mô hình thí nghiệm được mô tả ở Hình 2.

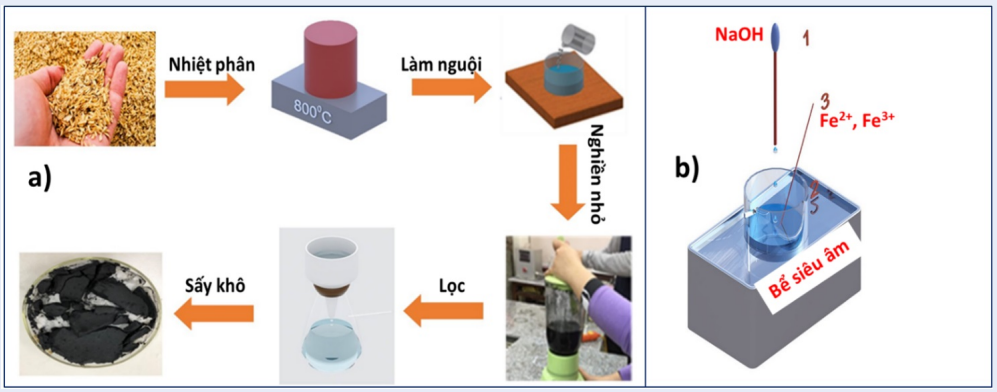


Hình 2: Mô hình thí nghiệm quang xúc tác xử lý MB

Các yếu tố ảnh hưởng đến khả năng xử lí MB của vật liệu BCF được tiến hành khảo sát là: pH, khối lượng vật liệu BCF, nồng độ MB ban đầu.

Thí nghiệm được tiến hành như sau: Cân một lượng vật liệu BCF (50÷200 mg) cho vào ống đong chứa MB (thể tích 500 mL, nồng độ 10 ÷40 ppm). Điều chỉnh pH của dung dịch đến các giá trị 3, 5, 7 và 9. Trộn đều dung dịch, sau đó khuấy từ trong bóng tối 60 phút để đạt cân bằng hấp phụ. Sau đó dung dịch trên đồng thời được khuấy từ và chiếu bằng bức xạ của đèn UVA trong thời gian 180 phút, với thời gian lấy mẫu lần lượt 30 phút, 60 phút, 90 phút, 120 phút, 150 phút, 180 phút, thể tích mỗi lần lấy là 1,5 mL. Dung dịch lấy ra được li tâm với tốc độ 6000 vòng/phút trong 20 phút để lọc bỏ kết tủa. Nồng độ MB trước và sau quá trình xử lí được xác định bằng máy quang phổ hấp thụ phân tử (UV-Vis Hitachi UH5300) tại bước sóng l = 664 nm theo phương pháp đường chuẩn. Lượng chất MB bị xử lí được đánh giá qua hiệu suất theo công thức:

$$H = (C_0 - C_{cb})X100\%/C_0$$



Hình 1: Sơ đồ điều chế than sinh học (a) và mô hình chế tạo vật liệu BCF (b).

Trong đó, C_0 là nồng độ của MB tại thời điểm ban đầu (ppm), C_{cb} là nồng độ của MB tại thời điểm sau khi phản ứng quang xúc tác (ppm).

Nghiên cứu hoạt tính kháng khuẩn

Phương pháp đo đường kính vòng kháng khuẩn *Bacillus subtilis* (*BS*) được sử dụng để đánh giá độc tính của sản phẩm sau khi xử lí MB bằng vật liệu BCF.

Cách tiến hành như sau: chuẩn bị đĩa thạch chứa môi trường sinh vật đã được phân tán đều vi khuẩn *B. subtilis* trên bề mặt với mật độ vi khuẩn khoảng 10^6 vi khuẩn/mL, sau đó đục 04 lỗ tạo giếng thạch (với đường kính 8 mm) và nhỏ vào mỗi giếng thạch 50 μL dung dịch cần thử hoạt tính kháng khuẩn (MB 10 ppm, và các dung dịch MB sau 120, 180, 240 phút xử lí). Khuẩn được nuôi cấy trong 24 giờ, ở nhiệt độ 30°C trước khi đo đường kính của vòng kháng khuẩn [16].

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Hình thái học bề mặt

Quan sát ảnh SEM cho thấy, BC (Hình 3a) có cấu trúc xốp, với nhiều lỗ xốp lớn trên bề mặt được tạo ra trong quá trình nhiệt phân, còn Fe_3O_4 (Hình 3b) là các đám đa giác ở dạng hạt nhỏ với cấu trúc nano.

Quan sát kích thước các hạt Fe_3O_4 rõ hơn bằng ảnh TEM (Hình 3d) cho thấy, các hạt Fe_3O_4 chế tạo được có kích thước khá đồng đều, với kích thước hạt nhỏ khoảng 20 nm. Trong quá trình tổ hợp thành vật liệu BCF, các hạt nano Fe_3O_4 được đưa vào các lỗ xốp và bám trên bề mặt của BC làm hình thái học của BCF (Hình 3c) thay đổi, độ xốp giảm đáng kể so với BC ban đầu. Sự có mặt của BC đã làm giảm sự kết tụ của các hạt Fe_3O_4.

Phổ tán sắc năng lượng tia X (EDX)

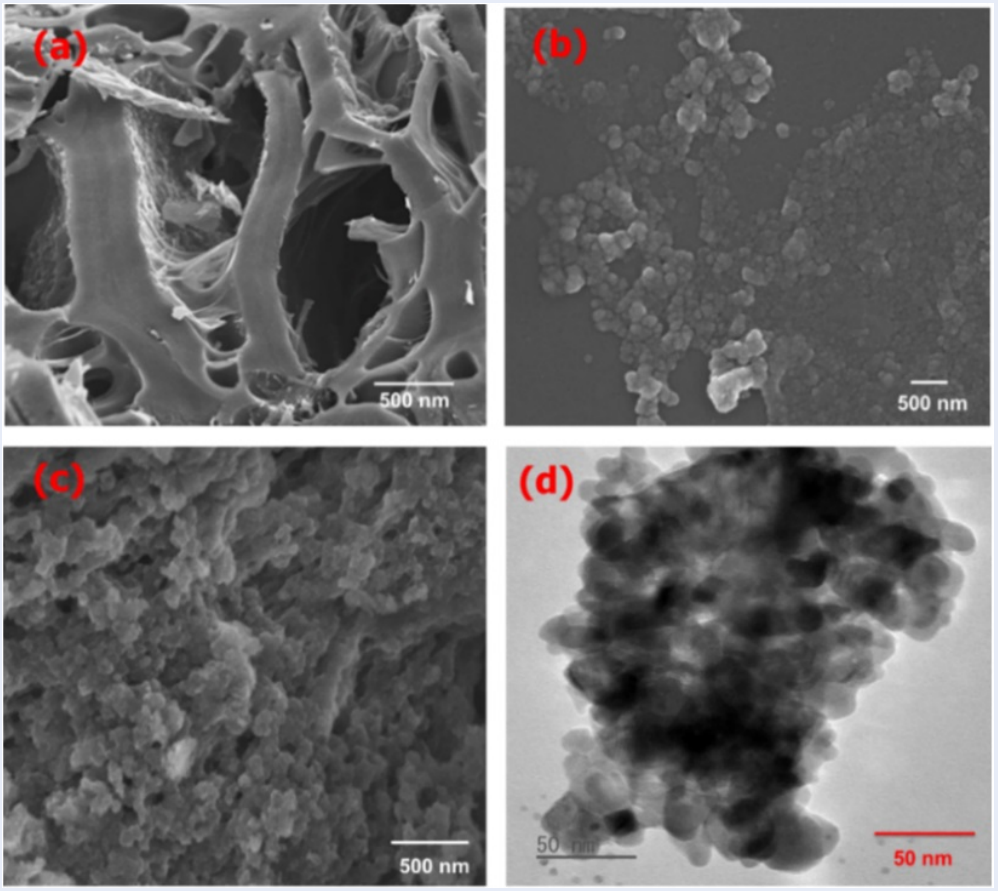
Kết quả phân tích EDX cho thấy, trên phổ EDX của BC xuất hiện các peak đặc trưng của các nguyên tố C, O và Si (Hình 4a) chứng tỏ BC tạo ra từ vỏ trấu có thành phần chính là C, O, Si, trong đó C, O có hàm lượng cao nhất. Phổ EDX của BCF (Hình 4b) xuất hiện các peak đặc trưng của các nguyên tố C, O, Si, S, Fe, trong đó C, O, Fe có hàm lượng cao nhất. Điều này chứng tỏ BCF có thành phần chính là C, O, Si, Fe. Như vậy, khi tham gia tổ hợp, Fe_3O_4 đã phân tán vào BC làm xuất hiện các peak đặc trưng cho nguyên tố Fe và thay đổi thành phần O trong BCF so với BC.

Giản đồ nhiễu xạ tia X

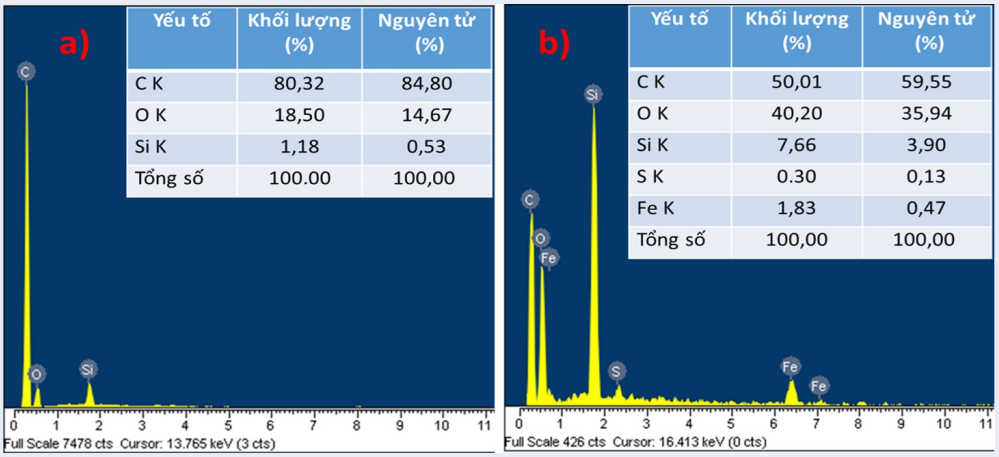
Cấu trúc vật liệu được xác định bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD), kết quả phân tích được trình bày ở Hình 5a. Trên giản đồ XRD của Fe_3O_4 có các peak đặc trưng ở góc 2θ = 30,04^o; 35,32^o; 43,07^o; 57,05^o và 62,61^o tương ứng với các mặt mạng (220), (311), (400), (511) và (440) theo thẻ chuẩn JCPDS 00-019-0629 [11,12]. Các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng của BC xuất hiện ở góc 2θ = 22,13^o; 29,41^o và 43,60^o tương ứng với các mặt mạng (002), (220) và (100) của carbon vô định hình [12,17]. Vật liệu tổ hợp BCF chứa các đỉnh đặc trưng của cả hai vật liệu, ở góc 2θ = 30,04^o ; 35,32^o; 43,08^o tương ứng với các mặt mạng (220); (311) và (400). Điều này có thể được giải thích là Fe_3O_4 và BC đã tổ hợp với nhau thành công tạo BCF, các hạt nano Fe_3O_4 với kích thước nhỏ đã xen vào các lỗ xốp hay phân tán trên bề mặt tấm BC trong quá trình tạo BCF [11,12]. Kết quả này cũng phù hợp với các kết quả phân tích EDX.

Phổ hồng ngoại (FT-IR)

Phổ hồng ngoại các mẫu BC, Fe_3O_4 và BCF ở Hình 5b cho thấy, mẫu BC xuất hiện vân phổ ở số sóng 3417 cm^{-1} đặc trưng cho liên kết –OH của nước (hấp phụ trên bề mặt vật liệu), vân phổ ở số sóng 1141, 671 cm^{-1} đặc trưng cho dao động kéo dài của liên kết Si-O-Si, vân phổ ở số sóng 1566 cm^{-1} đặc trưng cho dạo



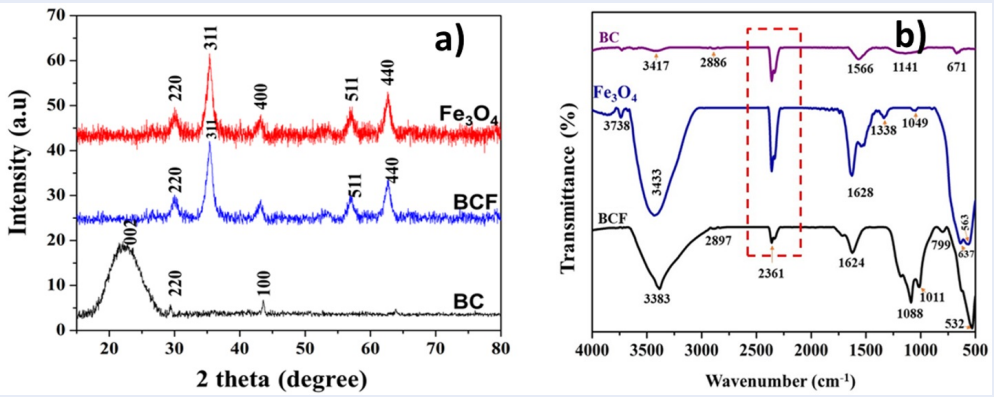
Hình 3: Ảnh SEM của BC (a), Fe_3O_4 (b), BCF (c) và ảnh TEM của Fe_3O_4 (d).



Yếu tố	Khối lượng (%)	Nguyên tử (%)
C K	80,32	84,80
O K	18,50	14,67
Si K	1,18	0,53
Tổng số	100.00	100,00

Yếu tố	Khối lượng (%)	Nguyên tử (%)
C K	50,01	59,55
O K	40,20	35,94
Si K	7,66	3,90
S K	0.30	0,13
Fe K	1,83	0,47
Tổng số	100,00	100,00

Hình 4: Phổ EDX của BC (a) và BCF (b).



Hình 5: Giản đồ XRD (a), phổ FT-IR của BC, Fe_3O_4 và BCF (b).

động của liên kết C=C (trong vòng thơm của lignin tạo BC). Mẫu Fe_3O_4 có các vân phổ đặc trưng ở số sóng 637 cm^{-1}, 563 cm^{-1} ứng với dao động kéo dài của các liên kết Fe-O trong mạng tinh thể iron oxide. Vân phổ ở số sóng 1628 cm^{-1} và một vân phổ rộng ở số sóng 3433 cm^{-1} đặc trưng cho dao động của các nhóm hydroxy (-OH) uốn cong và kéo dài. Với BCF, xuất hiện các vân phổ đặc trưng của cả BC và Fe_3O_4: vân phổ ở số sóng 532 cm^{-1} đặc trưng cho liên kết Fe-O trong mạng tinh thể, vân phổ ở số sóng 1088 cm^{-1}, 1011 cm^{-1} và 799 cm^{-1} đặc trưng cho dao động kéo dài của liên kết Si-O-Si trong[11,12]. Sự dịch chuyển các dải phổ đặc trưng và thay đổi cường độ của các dải phổ này, do tương tác giữa giữa các nhóm đặc trưng có trong BC và Fe_3O_4 khi chúng tiếp xúc với nhau. Như vậy, BCF được tổ hợp thành công từ BC và Fe_3O_4, kết quả này phù hợp với các phép đo XRD, SEM, EDX[11,14].

Diện tích bề mặt riêng của vật liệu

Diện tích bề mặt riêng của vật liệu được xác định bằng phương pháp đẳng nhiệt hấp phụ -giải hấp phụ N_2 (BET). Hình 6 cho thấy, đường đẳng nhiệt hấp phụ và giải hấp phụ của Fe_3O_4 và BCF thuộc loại IV (theo IUPAC) đặc trưng cho vật liệu mao quản trung bình, được đánh dấu bằng sự trễ của nhánh giải hấp phụ. Kết quả phân tích cho thấy BCF có diện tích bề mặt riêng là 210,9 m^2/g, nhỏ hơn nhiều so với BC (521,3 m^2/g) bởi sự có mặt của các hạt nano Fe_3O_4 (70,3 m^2/g) đã lấp vào các lỗ xốp của BC, tạo điều kiện thuận lợi cho quá trình quang xúc tác xử lí các chất ô nhiễm của của vật liệu BCF[15].

Độ từ bão hoà của vật liệu

Hình 7 là đường cong từ trễ hóa của các mẫu Fe_3O_4, BCF (điều chế có rung siêu âm) và BCFN (điều chế không rung siêu âm).

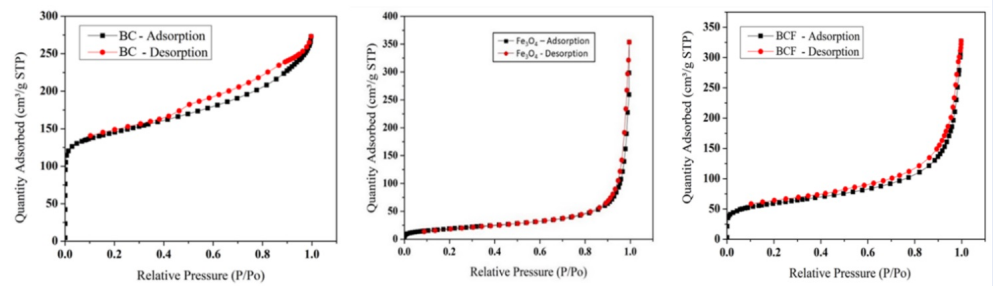
Kết quả đo từ tính bằng phương pháp VSM cho thấy, các mẫu đều nhanh chóng đạt tới từ độ bão hòa. Mẫu vật liệu tổ hợp điều chế có sự hỗ trợ của sóng siêu âm cho từ độ bão hòa cao hơn khi mẫu điều chế không có sự hỗ trợ của sóng siêu âm. Từ độ bão hòa của BCF (13,06 emu/g), BCFN (8,99 emu/g), nhỏ hơn nhiều so với mẫu Fe_3O_4 (45,05 emu/g), điều này được giải thích là khi tổ hợp có sự bổ sung carbon trong vật liệu, nên làm giảm độ từ bão hòa của vật liệu[11,14]. Từ độ bão hòa của BCF đủ cao nên có thể thu hồi chúng bằng từ tính, góp phần giảm ô nhiễm thứ cấp bởi chính vật liệu xúc tác.

Ảnh hưởng của pH đến khả năng xử lí MB của vật liệu

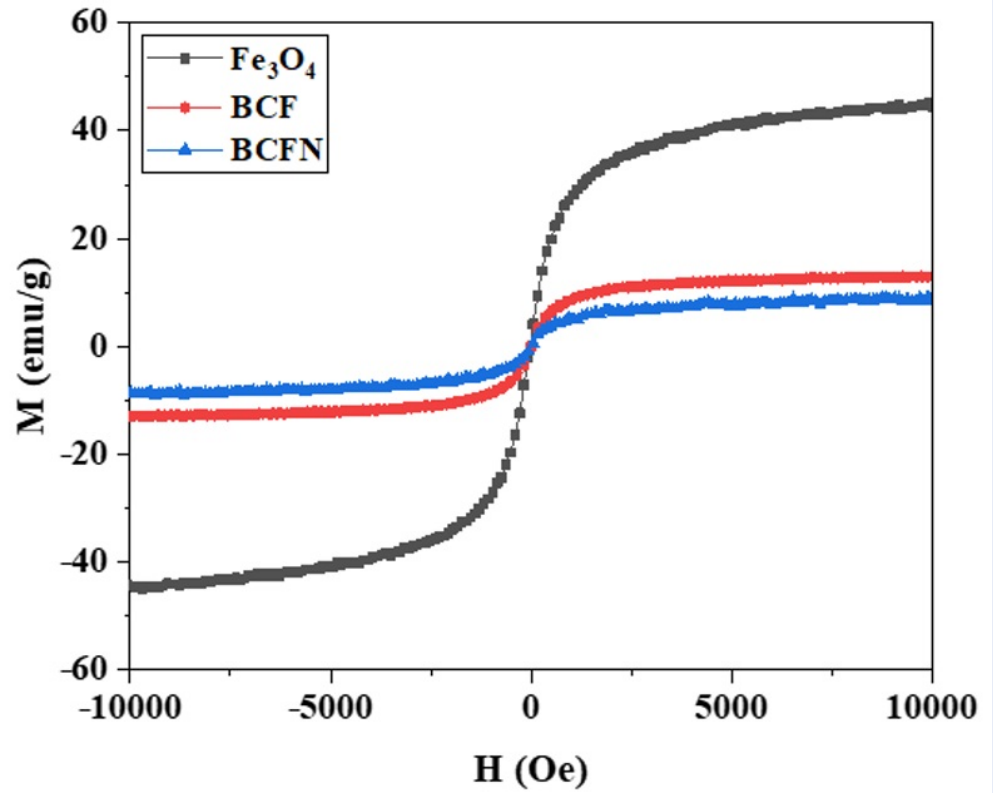
Hình 8a cho thấy ở pH=3 thì MB được xử lí lớn nhất với hiệu suất đạt 99,57% sau 180 phút quang xúc tác. Khi pH tăng từ 5 đến 9 hiệu suất xử lý MB giảm mạnh, đạt 65,14% ở pH=9. Điều này là do khi pH>4 hình thành các tâm sắt thụ động (FeO^{2+}) làm giảm hoạt tính xúc tác[14,17]. Từ phân tích trên, pH=3 được chọn là tối ưu cho các nghiên cứu tiếp theo.

Ảnh hưởng của khối lượng vật liệu BCF đến khả năng xử lí MB

Kết quả ở Hình 8b cho thấy, khi khối lượng của BCF tăng từ 50 – 200 mg thì hiệu suất xử lí MB tăng khá nhanh từ 80,52% lên đến 99,57% sau 180 phút quang xúc tác. Kết quả này được giải thích là, khi tăng khối lượng vật liệu BCF số tâm xúc tác hoạt động tăng lên. Dưới tác dụng của ánh sáng tử ngoại chiếu từ đèn UVA, các phân tử BCF được hoạt hóa trở thành chất xúc tác hoạt động, tạo ra càng nhiều các gốc tự do như superoxide, hydroxyl. Các gốc tự do này sẽ oxi hóa các chất màu ô nhiễm hấp phụ trên bề mặt của chất xúc tác nên hiệu xuất xử lí MB tăng. Khi tăng quá



Hình 6: Đường đẳng nhiệt hấp phụ và giải hấp phụ của BC, Fe_3O_4 và BCF.

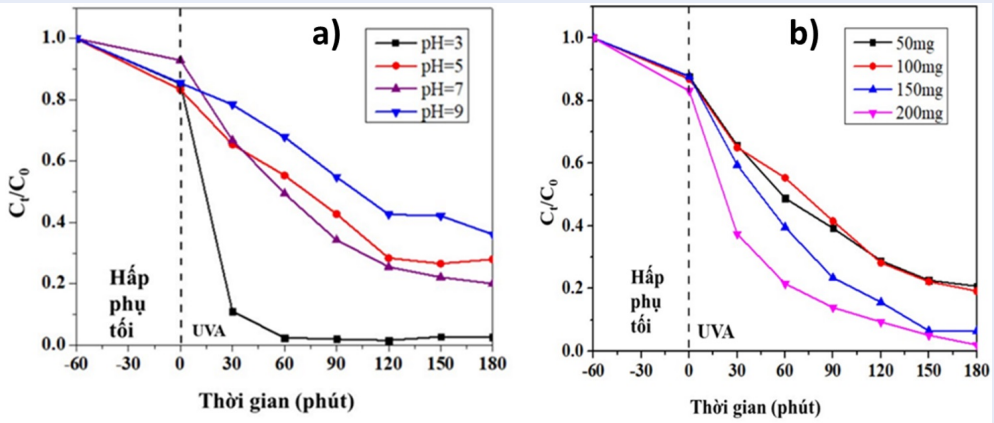


Hình 7: Đường cong từ trễ của vật liệu Fe_3O_4, BCF (điều chế có rung siêu âm) và BCFN (điều chế không rung siêu âm).

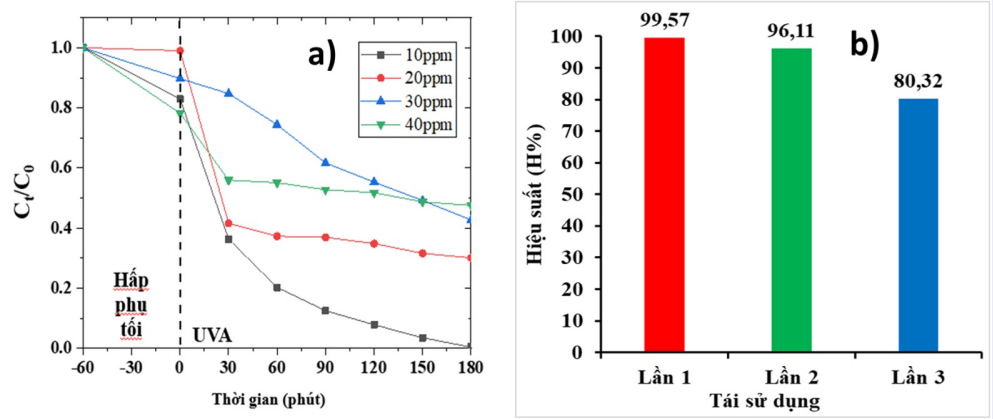
mức khối lượng chất xúc tác sẽ làm giảm sự hấp thụ ánh sáng của hỗn hợp nên hiệu suất phân hủy các chất màu ô nhiễm giảm[3,15]. Qua nghiên cứu này, chúng tôi chọn khối lượng BCF tối ưu là 200 mg.

Ảnh hưởng của nồng độ đầu MB đến hiệu suất xử lí

Kết quả ở Hình 9a cho thấy, với cùng khối lượng BCF là 200 mg khi nồng độ ban đầu của MB tăng thì hiệu xuất xử lí MB giảm. Ở khoảng nồng độ 10 ppm đến 20 ppm, hiệu suất xử lí MB cao, đạt khoảng 85,15 - 99,57%, khi nồng độ MB tăng đến 40 ppm thì hiệu xuất xử lí chỉ đạt 51,87% sau 180 phút quang xúc tác. Bởi cùng một lượng vật liệu BCF thí nghiệm sẽ tạo ra cùng lượng gốc tự do nên sẽ xử lý được cùng lượng MB; khi tăng nồng độ MB nhưng giữ nguyên khối lượng vật liệu BCF nên hiệu suất xử lí MB giảm[15].



Hình 8: Ảnh hưởng của pH (a), khối lượng BCF (b) đến khả năng xử lí MB



Hình 9: Ảnh hưởng của nồng độ đến khả năng xử lí MB (a) và hiệu suất xử lí MB của vật liệu BCF sau 3 lần sử dụng (b).

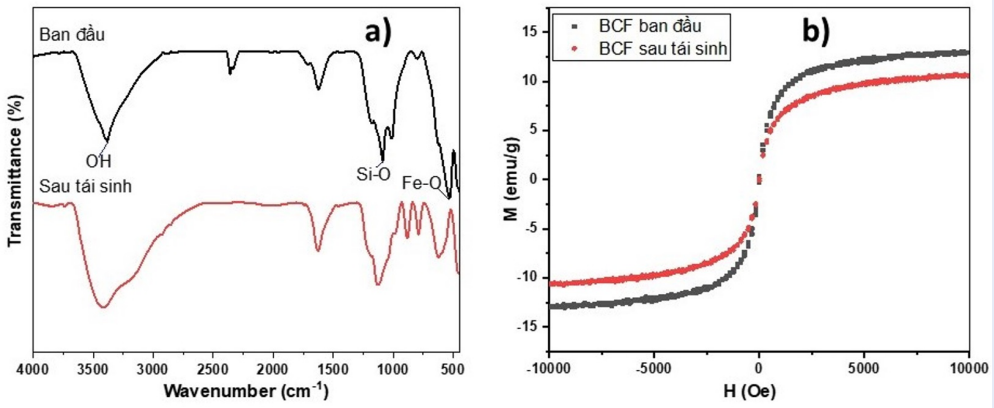
Khả năng tái sử dụng của vật liệu BCF

Khả năng tái sử dụng của vật liệu BCF được đánh giá thông qua khả năng xử lí MB ở 3 lần sử dụng liên tiếp. Các vật liệu BCF sau khi đem xử lý MB bằng quang xúc tác ở điều kiện tối ưu, được thu hồi lại bằng nam châm, sau đó rửa nhiều lần bằng nước cất và ethanol để loại bỏ MB, sấy khô vật liệu ở 80°C. Kết quả khảo sát ở Hình 9b cho thấy, hiệu suất xử lí MB giảm sau các lần tái sinh vật liệu; trong đó lần tái sinh vật liệu thứ 3 hiệu suất giảm khá nhanh so với lần tái sinh vật liệu thứ 2. Tuy nhiên sau 3 lần sử dụng BCF, hiệu xuất xử lí MB cao, đạt 80,32%. Điều này có thể giải thích là hoạt tính xử lí của vật liệu giảm có thể do mất đi một lượng nhỏ chất xúc tác quang thông qua việc thu hồi, rửa giải.

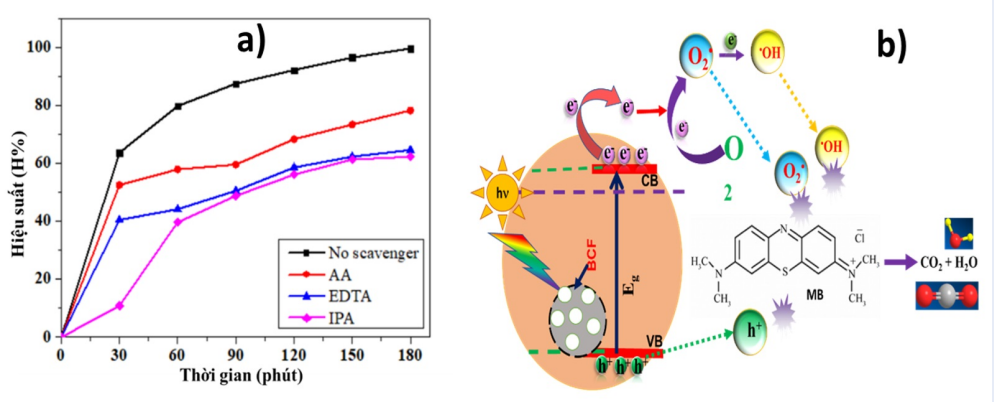
Kết quả phân tích ở Hình 10b cho thấy, từ độ bão hòa của BCF sau khi tái sinh lần 3 (10,68 emu/g) nhỏ hơn mẫu BCF ban đầu (13,06 emu/g) nhưng vẫn duy trì ở giá trị đủ cao để có dễ dàng thu hồi bằng từ tính. Phổ FT-IR của mẫu BCF sau khi tái sinh lần 3 (Hình 10a) xuất hiện các vân phổ đặc trưng cho các liên kết -O-H, Si-O và Fe-O tương tự như trong mẫu BCF ban đầu, chứng tỏ vật liệu BCF có cấu trúc khá ổn định sau khi tái sinh. Như vậy, khả năng quang xúc tác của BCF tương đối ổn định, vật liệu BCF dễ dàng được thu hồi và tái sử dụng nhiều lần, khi áp dụng vào thực tế sẽ mang lại lợi ích kinh tế cao.

Xác định cơ chế của phản ứng quang xúc tác phân hủy MB bằng các chất bắt

Để xác định vai trò của các gốc tự do trong quá trình phân hủy MB của vật liệu BCF chúng tôi sử dụng 1 mL các chất bắt gốc (scavenger) 0,1M: ethylene diamine tetraacetic acid (EDTA), ascorbic acid (AA), isopropyl alcohol (IPA) ở điều kiện thí nghiệm tối ưu như trên.



Hình 10: Phổ FT-IR (a) và đường cong từ trễ của vật liệu BCF ban đầu và sau khi tái sinh lần 3 (b).



Hình 11: Ảnh hưởng của chất bắt đến hiệu suất phân hủy quang hóa MB (a) vàcơ chế đề nghị xử lí MB bằng vật liệu BCF (b).

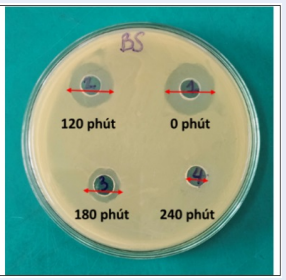
Hình 11a cho thấy, khi không có chất ức chế, hiệu suất xử lí MB đạt 99,57% sau 180 phút quang xúc tác. Khi có mặt chất bắt hiệu suất xử lí MB giảm rõ rệt theo thứ tự sau: không có chất bắt (99,57%)> có AA (78,22%)> có EDTA (64,54%)> có IPA (62,21%). Kết quả này chứng tỏ, các tác nhân như lỗ trống h^+ và gốc tự do • O_2^- và • OH đều đóng vai trò chính trong quá trình phân hủy MB, trong đó • O_2^- là tác nhân chủ yếu. Vai trò của lỗ trống hay gốc tự do • OH trong quá trình oxi hóa phân hủy quang hóa chất màu MB đã được các tác giả [7,8 chỉ ra trong nghiên cứu của mình. Tốc độ tạo thành gốc • OH càng lớn thì khả năng phân hủy quang hóa chất màu càng mạnh.

Cơ chế phân hủy MB của vật liệu BCF có thể được đề xuất như Hình 11b. Khi chùm tia UVA được chiếu vào vật liệu BCF thì vật liệu BCF sẽ giải phóng các cặp electron và lỗ trống, sau đó hình thành các gốc hoạt động • O_2^-, • OH. Các gốc này sẽ oxi hóa chất ô nhiễm MB hấp phụ trên bề mặt vật liệu BCF tạo thành sản phẩm cuối cùng là CO_2 và H_2O.

Xác định hoạt tính kháng khuẩn

Xác định độc tính của các chất gây ô nhiễm sau khi phân hủy là cơ sở để đánh giá mức độ ảnh hưởng đến môi trường. Độc tính của sản phẩm sau khi xử lí MB được đánh giá thông qua mức độ kháng khuẩn *Bacillus subtilis* (BS). BS là chủng khuẩn Gram dương nhạy cảm với MB, tồn tại phổ biến trong nhiều môi trường kể cả pH thấp và điều kiện môi trường khắc nhiệt[18]. Sự suy giảm nồng độ của MB và các sản phẩm sau khi xử lí ở các khoảng thời gian khác nhau được sử dụng để đánh giá sự sinh trưởng, phát triển của khuẩn *B. subtilis* và thể hiện qua vòng kháng khuẩn. Kết quả Hình 12 cho thấy, theo thời gian xử lí MB, đường kính vòng kháng khuẩn BS giảm dần chứng tỏ dung dịch có độc tính sinh học giảm dần; sau 240 phút xử lí MB, dung dịch không gây độc tính sinh học. Như vậy, khi xử lí hoàn toàn MB bằng vật liệu BCF, các sản phẩm

Vi khuẩn	Đường kính vòng kháng khuẩn (mm)			
	1) MB ban đầu (10ppm)	2) MB sau 120 phút xử lí	3) MB sau 180 phút xử lí	4) MB sau 240 phút xử lí
Bacillus subtilis	14,1 ± 0,2	11,8 ± 0,1	6,8 ± 0,2	0,0



Hình 12: Khả năng kháng khuẩn của dung dịch MB theo thời gian xử lí

thu được có tính an toàn sinh thái cao, không gây độc tính sinh học[16].

KẾT LUẬN

Chúng tôi đã chế tạo thành công vật liệu composite Fe_3O_4/than sinh học có từ tính bằng phương pháp đồng kết tủa với sự hỗ trợ của siêu âm. Các kết quả phân tích SEM, XRD, EDX, FTIR cho thấy sự tổ hợp của Fe_3O_4 với than sinh học. Ảnh TEM cho thấy các hạt nano Fe_3O_4 với kích thước khoảng 20 nm phân tán đều trên bề mặt BC. BCF có diện tích bề mặt riêng 210,9492 m^2/g, từ độ bão hòa là 13,06 emu/g có nhiều tiềm năng trong xử lí các chất ô nhiễm trong môi trường nước. Với 200 mg vật liệu BCF, ở pH=3 và nồng độ MB = 10 ppm, khi chiếu sáng bằng đèn UVA đã tạo ra các tác nhân lỗ trống h^+ và gốc tự do ($\bullet O_2^-$, $\bullet OH$) có hoạt tính cao để phân hủy MB, cho hiệu suất xử lí MB đạt 99,57% sau thời gian 180 phút. Vật liệu BCF có khả năng thu hồi và tái sử dụng cao, sau 3 lần sử dụng cho hiệu suất xử lí MB đạt 80,32%, sản phẩm sau khi xử lí không gây độc tính sinh học. Kết quả này mở ra tiềm năng ứng dụng vật liệu BCF trong thực tế, có khả năng tự làm sạch, dễ dàng tái sinh nhằm thu hồi và tái sử dụng vật liệu để xử lí các chất ô nhiễm trong môi trường nước.

DANH MỤC CÁC TỪ VIẾT TẮT

BC: Than sinh học

BCF: Fe_3O_4/than sinh học, điều chế có rung siêu âm

BCFN: Fe_3O_4/than sinh học, điều chế không rung siêu âm

BS: *Bacillus subtilis*

MB: Xanh metylen

TEM: Hiển vi điện tử truyền qua

SEM: Hiển vi điện sử quét

EDX: Phổ tán sắc năng lượng tia X

FT-IR: Phổ hồng ngoại biến đổi Fourier

UV-Vis: Phổ tử ngoại khả kiến

VSM: Từ kế mẫu rung

BET: Đẳng nhiệt hấp phụ-giải hấp phụ N_2

EDTA: Ethylene diamine tetraacetic acid

AA: ascorbic acid

IPA: isopropyl alcohol

Scavenger: chất bắt gốc

XUNG ĐỘT LỢI ÍCH

Các tác giả đồng ý không có bất kỳ xung đột lợi ích nào liên quan đến các kết quả đã công bố.

ĐÓNG GÓP CỦA TÁC GIẢ

Trần Quốc Toàn: định hướng, thu thập, xử lý các dữ liệu và viết bản thảo.

Nguyễn Đoan Trang: thực hiện các thí nghiệm, hỗ trợ xử lý các dữ liệu thực nghiệm.

Trần Minh Phương: thực hiện các thí nghiệm.

Chu Mạnh Nhương: góp phần thảo luận các kết quả nghiên cứu, hỗ trợ hoàn chỉnh bản thảo.

Lê Thị Thanh Hoa: thực hiện thí nghiệm.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Tran QT, Do TH, Ha XL, Duong TTA, Chu MN, Vu VN, Chau HD, Tran TKN, Phomthavongsy S. Experimental design, equilibrium modeling and kinetic studies on the adsorption of methylene blue by adsorbent: activated carbon from durian shell waste. Materials. 2022;15(23):8566;.
2. Tran DT, Nguyen THP. Synthesis of magnetic biochar and their application for the treatment of methylene blue in water. VNU J Sci Nat Sci Technol. 2020;36(1):9-19;.
3. Nguyen TTL, Nguyen TY, Nguyen QH, Nguyen TTH. Tổng hợp, nghiên cứu đặc trưng cấu trúc và hoạt tính quang xúc tác phân hủy metylen xanh của hệ nano spinel ZnxNi1-xFe2O4 (x = 0÷0,5). Tap chi Phan tich Hoa, Ly va Sinh hoc. 2020;25(1):6-11;.
4. Nguyen LT, Tran QT, Nguyen BH, Nguyen ND, Do DB, Dang VT, Nguyen VT. Simultaneous precipitation and discharge plasma processing for one-step synthesis of α-Fe2O3-Fe3O4/graphene visible light magnetically separable photocatalysts. RSC Adv. 2023;13:7372-9;.
5. Arias MC, Aguilar C, Piza M, Zarazua E, Anguebes F, Cordova V. Removal of the methylene blue dye (MB) with catalysts of Au-TiO2: kinetic and degradation pathway. Mod Res Catal. 2021;10:1-14;.
6. Malakootian M, Nasiri A, Gharaghani MA. Photocatalytic degradation of ciprofloxacin antibiotic by TiO2 nanoparticles immobilized on a glass plate. Chem Eng Commun. 2020;207(1):56-72;.

7. Le TTT, Dao AQ, Tran TTT, Truong QT, Tran TH, Tran XM, Dinh QK. Synthesis of CeO2/TiO2 nanotubes and heterogeneous photocatalytic degradation of methylene blue. J Environ Chem Eng. 2018;6:5999-6011;.
8. Chakhtouna H, Ouhssain A, Kadmiri IM, Benzeid H, Zari N, Qaiss AE, Bouhfid R. Photocatalytic and bactericidal behaviors of Ag/TiO2 doped biochar through ball-milling approach. J Photochem Photobiol A Chem. 2023;444:114971;.
9. Zhao C, Wang B, Theng BKG, Wu P, Liu F, Wang S, Lee X, Chen M, Li L, Zhang X. Formation and mechanisms of nano-metal oxide-biochar composites for pollutants removal: a review. Sci Total Environ. 2021;767:145305;.
10. Reyes VA, De Leon Ramirez JI, Hernandez Guevara E, Perez Sicairos S, Hurtado Ayala LA, Landeros Sanchez B. Synthesis and characterization of magnetite nanoparticles for photocatalysis of nitrobenzene. J Saudi Chem Soc. 2020;24:223-35;.
11. Kataria N, Garg VK. Green synthesis of Fe3O4 nanoparticles loaded sawdust carbon for cadmium(II) removal from water: regeneration and mechanism. Chemosphere. 2018;208:818-28;.
12. Chen M, Tao X, Wang D, Xu Z, Xu X, Hu X, Xu N, Cao X. Facilitated transport of cadmium by biochar-Fe3O4 nanocomposites in water-saturated natural soils. Sci Total Environ. 2019;684:265-75;.
13. Du C, Song Y, Shi S, Jiang B, Yang J, Xiao S. Preparation and characterization of a novel Fe3O4-graphene-biochar composite for crystal violet adsorption. Sci Total Environ. 2020;711:134662;.
14. Vu TA, et al. Synthesis, characterization and ability of arsenic removal by graphene oxide and Fe3O4/GO nanocomposite. J Chem. 2014;6A:143-8;.
15. Tran QT, Tong TL. Nghiên cứu tổng hợp vật liệu ZnO-Biochar bằng phương pháp hóa siêu âm, ứng dụng để thử nghiệm xử lý kháng sinh ciprofloxacin trong nước. Tap chi Phan tich Hoa, Ly va Sinh hoc. 2023;28(4):104-8;.
16. Nguyen TCT, Trinh TBH, Nguyen TT, Dang VT, Nguyen TT, Nguyen NH. Degradation of enrofloxacin by photocatalysis using titanium dioxide nanomaterials. IOP Conf Ser Earth Environ Sci. 2021;799:012033;.
17. Ngo TQ, Le HG, Nguyen KQ, Nguyen TT, Nguyen TK, Dang TP, Tran TKH, Vu AT. Tổng hợp, đặc trưng và ứng dụng của vật liệu mới nano compozit CuFe2O4/GO trong phân hủy quang xúc tác phenol. Tap chi Hoa hoc. 2016;54(6e2):89-93;.
18. Rohmah AA, Purnomo AS, Safitri WN. Biodecolorization of methylene blue by using Bacillus subtilis immobilized into SA-PVA-bentonite matrix in mineral salt medium and non-nutritious medium. Indones J Chem. 2022;22(6):1637-50;.

Science & Technology Development Journal – Natural Sciences 2025, ():1-1

Open Access Full Text Article

Research Article

Synthesis of magnetic recoverable Fe_3O_4/biochar photocatalyst for removal of methylene blue in water

Tran Quoc Toan[1,*], Nguyen Doan Trang[1], Tran Minh Phuong[1], Chu Manh Nhuong[1], Le Thi Thanh Hoa[2]

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

ABSTRACT

In this study, the sonochemical method was employed to synthesize a magnetic recoverable Fe_3O_4/biochar (BCF) photocatalyst and apply it to remove methylene blue (MB) from an aqueous solution. The characteristics of BCF were investigated by X-ray diffraction (XRD), Scanning Electron Microscope (SEM), Transmission Electron Microscope (TEM), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR), Brunauer-Emmett-Teller (BET), and Vibrating sample magnetometer (VSM). The obtained results show that BCF was synthesized from Fe_3O_4 nanoparticles and biochar (BC) originating from rice husks with a highly porous structure. In the synthesizing process, the Fe_3O_4 nanoparticles were infiltrated into the pores and attached to the surface of the BC, reducing its porosity. The BC reduced the agglomeration of Fe_3O_4 nanoparticles and increased the catalytic centers of the BCF. The BCF has a specific surface area of 210.9 m^2/g, a magnetic saturation of 13.06 emu/g and great potential for treating pollutants in the aquatic environment. The factors affecting the methylene blue (MB) removal efficiency, including pH, mass of BCF, initial concentration of MB, were investigated. In addition, many scavengers, such as ethylene diamine tetraacetic acid (EDTA), ascorbic acid (AA), isopropyl alcohol (IPA) were studied to identify the role of free radicals in the degradation of MB by the BCF. With 200 mg of BCF material, at a pH of 3 and MB concentration of 10 ppm, hole agents and free radicals (● OH,● O_2^-) created when illuminated with a UVA lamp had high activity in decomposing MB, resulting in an MB treatment efficiency of 99.57% after 180 minutes. The BCF material has a high recovery and reuse ability, with the MB treatment efficiency reaching 80.32% after three cycles. These results present the great application potential of the BCF material to treat many organic dyes, antibiotics, etc. in wastewater.

Key words: biochar, Fe3O4, magnetic, recyclable, methylene blue

[1]*TNU-Thai Nguyen University of Education*

[2]*TNU-University of Medicine and Phamrmacy.*

Correspondence

Tran Quoc Toan, TNU-Thai Nguyen University of Education

Email: toantq@tnue.edu.vn

History

- Received: 14-3-2024
- Revised: 3-6-2024
- Accepted: 27-11-2024
- Published Online:

DOI :

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 : Toan T Q, Trang N D, Phuong T M, Nhuong C M, Hoa L T T. **Synthesis of magnetic recoverable Fe_3O_4/biochar photocatalyst for removal of methylene blue in water**. *Sci. Tech. Dev. J. - Nat. Sci.* 2025; ():1-1.