

# Tổng hợp xúc tác quang-Fenton $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ có từ tính bằng phương pháp sol-gel có sự hỗ trợ của dung dịch chiết từ quả me

Đinh Thị Tuyết Sương<sup>1,2</sup>, Trần Thị Trinh Thi<sup>1,2</sup>, Hoàng Châu Ngọc<sup>1,2</sup>, Nguyễn Quốc Thiết<sup>3</sup>, Lê Tiến Khoa<sup>1,2,\*</sup>



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

<sup>1</sup>Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, TP.HCM, Việt Nam

<sup>2</sup>Đại học Quốc gia Thành phố Hồ Chí Minh, Việt Nam

<sup>3</sup>Viện Khoa học Vật liệu Ứng dụng - Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, Việt Nam

## Liên hệ

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

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

Email: ltkhoa@hcmus.edu.vn

## Lịch sử

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

## DOI:



## 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.



## TÓM TẮT

Phát triển những phương pháp tổng hợp thân thiện với môi trường ngày càng trở thành một nhu cầu cấp thiết trong lĩnh vực vật liệu xúc tác. Bài báo trình bày việc tổng hợp bột nano xúc tác quang-Fenton  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  có từ tính bằng phương pháp sol-gel với sự hỗ trợ của dung dịch chiết từ quả me, một tác nhân tạo gel vừa rẻ tiền, vừa có nguồn gốc thiên nhiên. Sau quá trình tạo gel, các mẫu được nung ở nhiều nhiệt độ khác nhau (700, 800, 900°C) và được phân tích bằng các kỹ thuật XRD, FE-SEM, EDS, FTIR, VSM và thí nghiệm hấp phụ đẳng nhiệt khí  $\text{N}_2$ . Hoạt tính xúc tác quang-Fenton của các mẫu được đánh giá bằng phản ứng phân hủy phẩm nhuộm methylene xanh và methyl cam dưới ánh sáng UVA hoặc ánh sáng khả kiến. Kết quả cho thấy sự kết hợp giữa việc sử dụng dung dịch chiết từ quả me trong giai đoạn tạo gel và quá trình nung sau đó đã giúp hình thành các hạt nano  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  với cấu trúc đơn pha spinel lập phương. Những mẫu xúc tác này vừa thể hiện hoạt tính quang-Fenton hiệu quả cho cả phản ứng phân hủy phẩm nhuộm cation và phẩm nhuộm anion, vừa có từ tính mạnh mẽ, giúp dễ dàng thu hồi sau quá trình sử dụng. Đặc biệt, nhiệt độ nung mẫu được nhận thấy là một yếu tố quan trọng trong việc điều khiển sự phân bố ion kim loại trên bề mặt vật liệu cũng như kích thước hạt và diện tích bề mặt riêng, từ đó có tác động đáng kể đến hoạt tính của xúc tác.

**Từ khóa:** xúc tác quang-Fenton,  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , hạt từ tính, sol-gel, sản phẩm điều chế từ dung dịch chiết từ quả me

## 1. GIỚI THIỆU

Vài năm gần đây, vật liệu ferrite với công thức  $\text{MFe}_2\text{O}_4$  (M = Mg, Cu, Ni, Co...) đã liên tục thu hút sự chú ý của cộng đồng khoa học khi đem đến triển vọng ứng dụng trong nhiều lĩnh vực vật liệu khác nhau, bao gồm vật liệu lưu trữ thông tin<sup>1</sup>, chất mang vận chuyển thuốc<sup>2</sup>, đầu dò từ tính<sup>3</sup>, chất tương phản trong ảnh cộng hưởng từ<sup>4</sup>... Trong số nhiều vật liệu ferrite với thành phần hóa học khác nhau, bột cobalt ferrite ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) được nhận định là vật liệu tiềm năng cho mục tiêu xử lý môi trường nhờ sở hữu thành phần kim loại đa hóa trị, cấu trúc tinh thể spinel bền vững cùng đặc tính bán dẫn loại n với năng lượng vùng cấm hẹp (1.76 eV<sup>5</sup>). Những đặc điểm này đã giúp  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  có thể hoạt động như một hợp chất xúc tác vừa hiệu quả dưới nhiều nguồn ánh sáng, vừa ổn định, ít bị hòa tan bởi môi trường phản ứng<sup>6</sup>. Đặc biệt, bột  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  còn thể hiện từ tính mạnh, giúp vật liệu này có thể được tách khỏi dung dịch phản ứng một cách dễ dàng sau quá trình sử dụng. Do đó,  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  đã được ứng dụng làm xúc tác cho các quá trình khác nhau, bao gồm ozone hóa<sup>7</sup>, quang xúc tác<sup>8</sup>, electro-Fenton<sup>9</sup> và quang-Fenton<sup>10</sup>. Theo Cechinel và các cộng sự<sup>6</sup>,  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  có thể chuyển hóa

hiệu quả  $\text{H}_2\text{O}_2$  thành gốc tự do hydroxyl nhằm thúc đẩy quá trình khoáng hóa phẩm nhuộm remazol red trong nước]. Đồng thời, nhờ có từ tính, bột xúc tác này có thể được thu hồi bằng nam châm và tái sử dụng ít nhất ba lần. Ngoài ra, các hạt nano  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  còn thể hiện khả năng kích hoạt  $\text{H}_2\text{O}_2$  tăng cường dưới ánh sáng mặt trời giả lập<sup>10</sup> hoặc kích thích  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  dưới bức xạ UV<sup>11,12</sup> nhằm phân hủy hiệu quả phẩm nhuộm xanh methylene. Những nghiên cứu này cho thấy các nhà khoa học rất quan tâm đến vật liệu bột xúc tác từ tính  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ .

Trong hầu hết các công bố,  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  thường được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt<sup>13</sup>, phương pháp đốt cháy gel<sup>6</sup>, phương pháp sol-gel có sự hỗ trợ của polymer<sup>11</sup>, hoặc phương pháp đồng kết tủa<sup>14</sup>. Mỗi phương pháp đều có ưu và nhược điểm riêng, thí dụ quy trình đồng kết tủa thường đơn giản, cho phép thực hiện ở nhiệt độ phòng nhưng đòi hỏi cần tìm được tác nhân tạo kết tủa đồng thời phù hợp; phương pháp thủy nhiệt có thể giúp tạo ra các sản phẩm có độ tinh khiết cao, giúp điều khiển hình thái và kích thước hạt nhưng cần trang thiết bị phức tạp, áp suất cao; phương pháp tạo gel dù đơn giản và dễ điều khiển nhưng vẫn cần thời gian để tạo gel và cần nhiệt độ cao để phân hủy thành phần hữu cơ tiền chất. Do đó, mỗi

**Trích dẫn bài báo này:** Sương D T T, Thi T T T, Ngọc H C, Thiết N Q, Khoa L T. Tổng hợp xúc tác quang-Fenton  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  có từ tính bằng phương pháp sol-gel có sự hỗ trợ của dung dịch chiết từ quả me. *Sci. Tech. Dev. J. - Nat. Sci.* 2025; (0):1-11.

phương pháp đều có phạm vi ứng dụng khác nhau. Tuy nhiên, điểm chung của những quy trình tổng hợp này là thường xuyên sử dụng hóa chất công nghiệp tốn kém, ít thân thiện với môi trường. Vì vậy, việc phát triển một quy trình tổng hợp xanh hơn, sử dụng nguyên liệu đến từ thiên nhiên để điều chế các vật liệu ferrite đang dần trở thành một xu hướng nghiên cứu mới trên thế giới<sup>15</sup>. Theo đó, nhiều nghiên cứu đã đề nghị sử dụng chiết xuất đến từ các sản phẩm thiên nhiên như dịch chiết cây bạch quả<sup>16</sup>, dịch chiết lá olive<sup>17</sup> hoặc lòng trắng trứng<sup>18</sup> với vai trò vừa là tác nhân tạo phức, vừa là tác nhân khử, cũng như nhiên liệu để tổng hợp một loạt vật liệu ferrite như ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> và CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Gần đây, chúng tôi cũng đã thử nghiệm sử dụng dịch chiết từ quả me làm môi trường tạo gel để tổng hợp vật liệu CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> thông qua kỹ thuật sol-gel<sup>19</sup>. Vốn là sản phẩm nông sản quen thuộc ở Việt Nam, có giá thành thấp và thành phần chứa nhiều polyphenol và tartaric acid<sup>20</sup>, dịch chiết từ quả me có thể tạo phức tốt với các ion kim loại khác nhau, tạo thuận lợi cho quá trình tạo sol và tạo gel ở mức độ phân tán đồng thể tốt. Tuy nhiên, do hiệu ứng Jahn-Teller đặc biệt của ion Cu<sup>2+</sup>, sản phẩm CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> tạo thành chỉ đạt cấu trúc spinel tứ phương<sup>21</sup>, thay vì spinel lập phương, khiến từ tính của vật liệu bị hạn chế. Sự suy giảm tính đối xứng của cấu trúc tinh thể cũng khiến một phần ion Cu<sup>2+</sup> không thể đi vào cấu trúc spinel mà tồn tại ở dạng pha tạp chất CuO, khiến hoạt tính xúc tác bị ảnh hưởng. Khác với Cu<sup>2+</sup>, ion Co<sup>2+</sup> không có hiệu ứng Jahn-Teller, điều này nhiều khả năng giúp cho việc tổng hợp CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> với cấu trúc spinel lập phương từ dung dịch chiết từ quả me sẽ thuận lợi hơn và dễ thành công hơn. Bài báo này trình bày việc tổng hợp bột xúc tác quang-Fenton có từ tính CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> bằng phương pháp sol-gel với sự hỗ trợ của dung dịch chiết từ quả me. Trong quá trình tổng hợp, gel được nung ở nhiều nhiệt độ khác nhau (700, 800 và 900°C) nhằm khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ nung đến cấu trúc tinh thể, thành phần pha, hình thái, nhóm chức bề mặt, từ tính cũng như hoạt tính xúc tác của vật liệu trong phản ứng phân hủy phẩm nhuộm hữu cơ.

## PHƯƠNG PHÁP THỰC NGHIỆM

### Nguyên liệu và hóa chất

Thịt của quả me được mua trực tiếp từ công ty Đức Vinh (Việt Nam), đã được bóc vỏ và hạt trước đó. Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O, Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.9H<sub>2</sub>O chuẩn hóa chất phân tích, oxalic acid (H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> > 99,5%), xanh methylene (C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>ClN<sub>3</sub>S.3H<sub>2</sub>O > 98,5%) được mua từ Xilong Scientific Co. (Trung Quốc); methyl cam (C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>N<sub>3</sub>NaO<sub>3</sub>S > 95,0%) được mua từ Shanghai

Yuming Inc. Co. (Trung Quốc) hợp chất chuẩn gallic acid (C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>O<sub>5</sub> > 99,0%) từ BioBasic (Canada), thuốc thử Folin-Ciocalteu (1,9–2,1 N) từ Sigma-Aldrich (Hoa Kỳ). Những hóa chất này được sử dụng trực tiếp mà không cần tinh chế lại.

### Tổng hợp xúc tác

Để tổng hợp bột từ tính CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> bằng phương pháp sol-gel với sự hỗ trợ của dịch chiết từ quả me, thực nghiệm tương tự như quy trình được báo cáo<sup>19</sup>, đi kèm với một số thay đổi nhỏ. Thịt quả me (18 g) được trộn với nước cất (300 mL), hỗn hợp được đun hoàn lưu trong 1 giờ. Sau đó, hỗn hợp được để nguội đến nhiệt độ phòng và lọc bỏ toàn bộ phần rắn, chỉ giữ lại phần dung dịch qua lọc chứa chiết xuất từ quả me. Phần nước qua lọc có màu nâu này được gọi là dung dịch chiết quả me và được kiểm tra giá trị pH, đồng thời tổng hàm lượng polyphenol trong dung dịch được xác định bằng phương pháp Folin-Ciocalteu với hợp chất chuẩn là gallic acid theo quy trình<sup>22,23</sup>. Toàn bộ lượng dung dịch chiết được khuấy trộn với 30 mL dung dịch có chứa đồng thời 0,5 mol Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> và 1,0 mol Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> ở nhiệt độ phòng trong 2 giờ rồi tiếp tục khuấy trong bể ủ nhiệt ở 80°C trong 5 giờ. Kết quả thu được là một hỗn hợp dung dịch nhớt. Dung dịch nhớt này được cho vào trong tủ sấy ở 150°C trong 7 giờ để thu được một khối gel khô trương phồng. Cuối cùng, khối gel trương phồng được nghiền mịn và nung trong lò nung ở các nhiệt độ khác nhau (700, 800 và 900°C) trong 2 giờ để thu được bột thành phẩm, ký hiệu lần lượt là CoFeO-700, CoFeO-800 và CoFeO-900. Lưu ý rằng trước đây chúng tôi đã thử nghiệm tổng hợp<sup>11</sup> CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> bằng phương pháp sol-gel có sự hỗ trợ của polyethylene glycol và nung ở 600°C; tuy nhiên, sản phẩm hình thành chỉ chứa 40,75% pha tinh thể spinel lập phương CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, còn lại là pha hematite (59,25% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Kết quả này cho thấy khối gel cần được nung ở nhiệt độ cao hơn để đảm bảo phản ứng tổng hợp xảy ra hoàn toàn; vì thế, trong phần thực nghiệm này, nhiệt độ nung cần phải cao hơn 600°C.

### Phân tích vật liệu xúc tác

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

151 tán sắc năng lượng tia X (EDS) của các mẫu nhằm  
 152 nghiên cứu thành phần nguyên tố trên bề mặt. Nhóm  
 153 chức hóa học và liên kết trên bề mặt của các mẫu  
 154 xúc tác được đánh giá thông qua phổ hồng ngoại  
 155 chuyển hóa Fourier (FTIR), sử dụng máy VERTEX  
 156 70 (Bruker) trong số sóng 400–4000  $\text{cm}^{-1}$ . Diện  
 157 tích bề mặt riêng của các mẫu được xác định theo  
 158 mô hình Brunauer–Emmett–Teller (BET) thông qua  
 159 quá trình hấp phụ đẳng nhiệt khí  $\text{N}_2$  ở 77 K trong  
 160 thiết bị NOVA 1000e (Quantachrome Instruments).  
 161 Từ tính được khảo sát ở nhiệt độ phòng bằng phương  
 162 pháp từ kế mẫu rung (VSM), thực hiện trên hệ thống  
 163 DMS 880 (ADE Technologies) với từ trường dao động  
 164 từ  $-16000$  Oe đến  $+16000$  Oe.

### 165 **Khảo sát hoạt tính xúc tác**

166 Để đánh giá và so sánh hoạt tính xúc tác quang-  
 167 Fenton của các mẫu bột từ tính được điều chế, phẩm  
 168 nhuộm xanh methylene (MB) được lựa chọn như một  
 169 chất thải hữu cơ điển hình và là đại diện cho các phân  
 170 tử phẩm nhuộm cation. Các điều kiện thực nghiệm  
 171 được thực hiện tương tự như nghiên cứu<sup>11</sup>. Đầu tiên,  
 172 bột MB và oxalic acid cùng được hòa tan vào nước cất  
 173 để thu được 250 mL dung dịch có chứa đồng thời MB  
 174 ( $2 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ) và  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  ( $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ), có giá  
 175 trị pH 2,70–2,72. Tiếp theo 0,5 gam bột xúc tác được  
 176 cho vào dung dịch trên, khuấy trong bóng tối trong  
 177 vòng 60 phút để quá trình hấp phụ MB lên bề mặt xúc  
 178 tác đạt trạng thái cân bằng. Đến thời điểm đạt cân  
 179 bằng hấp phụ, toàn bộ hệ phản ứng được chiếu sáng  
 180 bởi bóng đèn UVA (9W Radium 78) hoặc bóng đèn  
 181 khả kiến (9W Osram Dulux S) dưới điều kiện khuấy  
 182 trộn liên tục. Sau mỗi khoảng thời gian nhất định, 5  
 183 mL dung dịch được rút ra khỏi hệ. Nhờ có từ tính, bột  
 184 xúc tác được trộn lẫn trong 5 mL dung dịch để dàng  
 185 được tách ra bằng nam châm và nồng độ MB trong  
 186 phần nước trong được theo dõi thông qua giá trị mật  
 187 độ hấp thụ quang ở bước sóng 664 nm, đo được trên  
 188 quang phổ kế Helios Omega UV–VIS (Thermo Fisher  
 189 Scientific). Đối với mỗi mẫu xúc tác, quá trình khảo  
 190 sát được thực hiện ít nhất 3 lần để có thể đảm bảo độ  
 191 lặp lại của kết quả nghiên cứu.

192 Ngoài ra, hoạt tính xúc tác quang-Fenton của các mẫu  
 193 còn được đánh giá thông qua phản ứng phân hủy  
 194 phẩm nhuộm methyl cam (MO, là một phẩm nhuộm  
 195 anion) dưới bức xạ UVA và bức xạ khả kiến. Điều kiện  
 196 thực nghiệm tương tự như quá trình khảo sát phân  
 197 hủy phẩm nhuộm MB, chỉ khác ở bước sóng sử dụng  
 198 trong quá trình đo mật độ quang là 464 nm thay vì  
 199 664 nm.

## KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

### Đặc trưng của dung dịch chiết từ quả me

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

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

225 Hình 1 trình bày giản đồ XRD của các mẫu bột  
 226  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  được điều chế bằng phương pháp sol–gel  
 227 với sự hỗ trợ của dung dịch chiết từ quả me ở các  
 228 nhiệt độ nung khác nhau. Theo đó, tất cả các mẫu  
 229 đều thể hiện một dãy vạch nhiễu xạ ở vị trí  $2\theta$  là 18,4;  
 230 30,1; 35,6; 37,2; 43,2; 53,5; 57,1; 62,8; và 74,2°, lần lượt  
 231 tương ứng với các mặt mạng (111); (220); (311); (222);  
 232 (400); (422); (511); (440); và (533) của pha tinh thể  
 233 spinel lập phương  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (nhóm không gian  $\text{Fd}\bar{3}m$ ,  
 234 JCPDS No. 86-0550). Ngoài ra, không có bất cứ pha  
 235 tinh thể tạp nào được quan sát thấy trong tất cả giản  
 236 đồ XRD. Kết quả này chứng minh phương pháp sol-  
 237 gel sử dụng dung dịch chiết từ quả me đã thành công  
 238 trong việc tổng hợp vật liệu spinel đơn pha. Đồng  
 239 thời, đúng như định hướng của nghiên cứu, việc sử  
 240 dụng ion  $\text{Co}^{2+}$  trong tổng hợp đã giúp tránh được  
 241 hiệu ứng Jahn–Teller, đảm bảo các mẫu đều có cấu  
 242 trúc spinel lập phương ổn định với độ đối xứng cao.  
 243 Từ các giản đồ XRD, kích thước tinh thể trung bình  
 244 (D) của các mẫu (Bảng 2) được tính toán theo công  
 245 thức Scherrer (phương trình 1) như sau:

$$D = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

246 với  $\lambda$  là bước sóng tia X (1,5406 Å),  $\theta$  là góc nhiễu xạ  
 247 và  $\beta$  là bề rộng ở một nửa chiều cao của 3 vạch nhiễu  
 248 xạ có cường độ cao nhất.  
 249

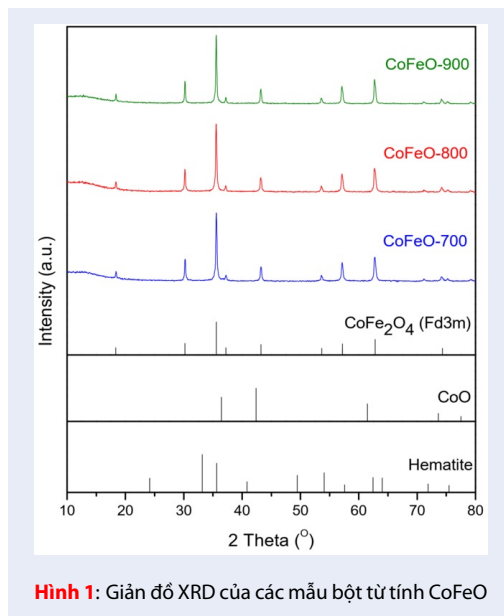
**Bảng 1:** Giá trị pH và hàm lượng polyphenol trong các mẫu dung dịch chiết từ quả me

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

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

**256 Hình thái và diện tích bề mặt riêng**

257 Để khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ nung đến hình  
 258 thái của các mẫu xúc tác CoFeO, ảnh FESEM được  
 259 chụp và thể hiện ở Hình 2. Cả 3 mẫu đều được  
 260 cấu thành bởi các hạt nano, cho thấy phương pháp  
 261 sol-gel với sự hỗ trợ của dung dịch chiết từ quả me  
 262 đã phần nào ngăn cản quá trình thiêu kết của các  
 263 hạt ở nhiệt độ cao. Theo đó, khi nung ở 700°C, các  
 264 hạt CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> có hình dạng đa diện, gắn với khối lập  
 265 phương, với kích thước hạt 20–70 nm. Khi nhiệt độ  
 266 nung tăng lên 800 và 900°C, hình dáng hạt gần như  
 267 không thay đổi, tuy nhiên, các hạt có khuynh hướng  
 268 tăng độ kết tụ và tăng kích thước hạt, 50–100 nm. Sự  
 269 thay đổi hình thái hạt này phù hợp với sự gia tăng kích  
 270 thước tinh thể cũng như phù hợp với sự biến đổi về  
 271 diện tích bề mặt riêng của các mẫu, được trình bày  
 272 trong Bảng 2. Thật vậy, mẫu CoFeO-700 thể hiện  
 273 giá trị diện tích bề mặt riêng đạt 20,27 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, còn  
 274 các mẫu nung ở nhiệt độ cao hơn có diện tích bề mặt  
 275 riêng giảm dần, trong đó, mẫu CoFeO-900 có diện  
 276 tích bề mặt riêng thấp nhất, chỉ đạt 8,71 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>. Các  
 277 giá trị kích thước tinh thể và diện tích bề mặt riêng  
 278 của những mẫu xúc tác này cũng được so sánh với  
 279 các mẫu CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> được điều chế bằng một số phương  
 280 pháp tổng hợp khác (Bảng 3). Có thể nhận thấy,  
 281 phương pháp sol-gel với sự hỗ trợ của dung dịch chiết  
 282 từ quả me không phải là phương pháp đặc hiệu cho  
 283 việc tổng hợp vật liệu ferrite với diện tích bề mặt riêng  
 284 lớn, tuy nhiên những thông số về kích thước tinh thể  
 285 cùng diện tích bề mặt riêng được ghi nhận ở các mẫu  
 286 CoFeO trong khảo sát này vẫn ở mức độ trung bình,  
 287 hoàn toàn có thể đem lại những kết quả hoạt tính xúc  
 288 tác tốt cho mục tiêu phân hủy phẩm nhuộm hữu cơ  
 289 cũng như khả năng dễ thu hồi nhờ nam châm.



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

**Thành phần nguyên tố và nhóm chức trên bề mặt**

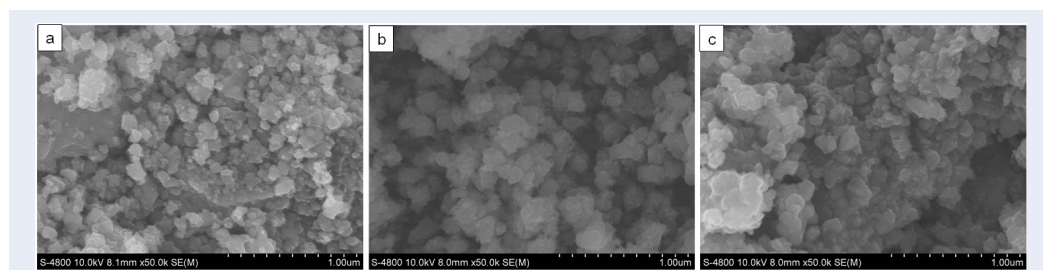
292 Hình 3 thể hiện phổ FTIR của các mẫu xúc tác, với  
 293 một vùng hấp thụ rộng ở khoảng 3435 cm<sup>-1</sup> và một  
 294 mũi hấp thụ ở 1620 cm<sup>-1</sup>, lần lượt tương ứng với dao  
 295 động hóa trị và dao động biến dạng của các nhóm hy-  
 296 droxyl trên bề mặt xúc tác<sup>24,25</sup>. Ngoài ra, hai mũi hấp  
 297 thụ đặc trưng cho cấu trúc pha spinel cũng được quan  
 298 sát thấy ở vùng dấu vân tay của các phổ. Trong đó,  
 299 mũi hấp thụ có cường độ cao ở 593–594 cm<sup>-1</sup> được  
 300 quy cho dao động của liên kết kim loại–oxygen với  
 301 kim loại nằm trong các lỗ trống tứ diện trên bề mặt  
 302 ( $M_t\text{--}O$ ) [26] trong khi mũi hấp thụ có cường độ  
 303 thấp ở 418–419 cm<sup>-1</sup> vốn thuộc về dao động của liên  
 304 kết kim loại–oxygen với kim loại nằm trong lỗ trống  
 305 bát diện trên bề mặt ( $M_{bt}\text{--}O$ )<sup>26</sup>. Kết quả này một  
 306 lần nữa xác định phương pháp sol-gel sử dụng tác  
 307 nhân tạo gel là dung dịch chiết từ quả me đã thành  
 308 công trong việc hình thành cấu trúc tinh thể spinel  
 309 cho các mẫu xúc tác.

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



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

Mẫu	D (nm)	$S_{BET}$ ( $m^2 g^{-1}$ )	Thành phần nguyên tử (% mol)				
			C	O	K	Fe	Co
CoFeO-700	36,78	20,26	9,94	53,99	1,61	27,55	6,90
CoFeO-800	37,38	14,75	4,03	49,59	1,97	33,08	11,34
CoFeO-900	41,06	8,71	3,90	56,32	0,74	28,40	10,63



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

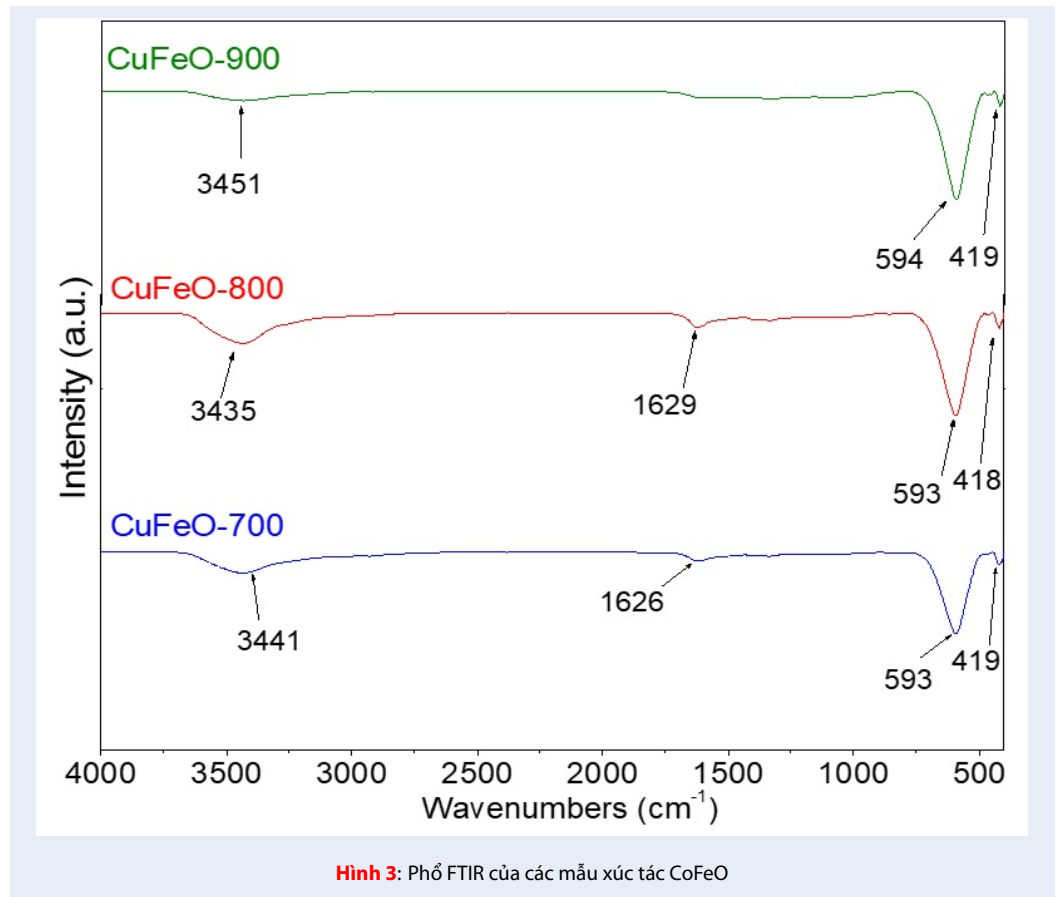
**Bảng 3:** So sánh kích thước tinh thể trung bình (D) và diện tích bề mặt riêng ( $S_{BET}$ ) của các mẫu CoFeO với các mẫu  $CoFe_2O_4$  được điều chế bằng một số phương pháp khác

Mẫu	CoFeO-700	CoFeO-800	CoFeO-900	CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>			
Phương pháp điều chế	Sol-gel với sự hỗ trợ của dịch chiết từ quả me			Thiêu đốt dung dịch	Đồng kết tủa	Thiêu đốt gel	Thủy nhiệt
D (nm)	36,78	37,38	41,06	25	31	35	12,25
$S_{BET}$ ( $m^2 g^{-1}$ )	20,26	14,75	8,71	2,72	24	59	99,21
Nguồn	Nghiên cứu này			10	8	6	12

313 4). Có thể thấy, mẫu CoFeO-700 có hàm lượng Fe  
 314 và Co khá hạn chế trên bề mặt, lần lượt là 27,55 và  
 315 6,90%mol. Ngược lại, mẫu CoFeO-800 có hàm lượng  
 316 Fe và Co trên bề mặt tăng đáng kể, lên đến 33,08 và  
 317 11,34%mol. Chỉ khi nhiệt độ nung tăng tới 900°C,  
 318 những giá trị hàm lượng này bắt đầu giảm trở lại. Sự  
 319 thay đổi hàm lượng nguyên tố này dường như gợi ý  
 320 rằng quá trình nung khối gel từ chiết xuất của quả me  
 321 có thể điều khiển sự phân bố các nguyên tố trên bề  
 322 mặt vật liệu. Ngoài ra, nguyên tố K cũng được phát  
 323 hiện ở cả 3 mẫu xúc tác, với hàm lượng nhỏ, 0,74–  
 324 1,97%mol. Theo nghiên cứu của Okello và các cộng  
 325 sự<sup>23</sup>, thịt quả me thường có chứa một lượng nhỏ K.  
 326 Vì vậy, khi tổng hợp  $CoFe_2O_4$  với sự hỗ trợ của dung  
 327 dịch chiết từ me, các ion  $K^+$  nhiều khả năng đã đi vào  
 328 dung dịch chiết và sau đó ở lại trong thành phần xúc  
 329 tác khảo sát.

### Từ tính của vật liệu

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



Hình 3: Phổ FTIR của các mẫu xúc tác CoFeO

346 sự biến đổi kích thước tinh thể cũng như kích thước  
347 hạt của vật liệu. Khi nhiệt độ nung tăng, kích thước  
348 tinh thể cùng kích thước hạt tăng, làm cho các vùng  
349 domain từ trong các hạt  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  lớn dần. Hệ quả là  
350 số lượng moment từ trong mỗi domain tăng và những  
351 moment từ của vật liệu có thể xoay theo từ trường  
352 ngoài một cách tốt hơn, giúp tăng giá trị  $M_S$  và giảm  
353 giá trị  $H_C$ .

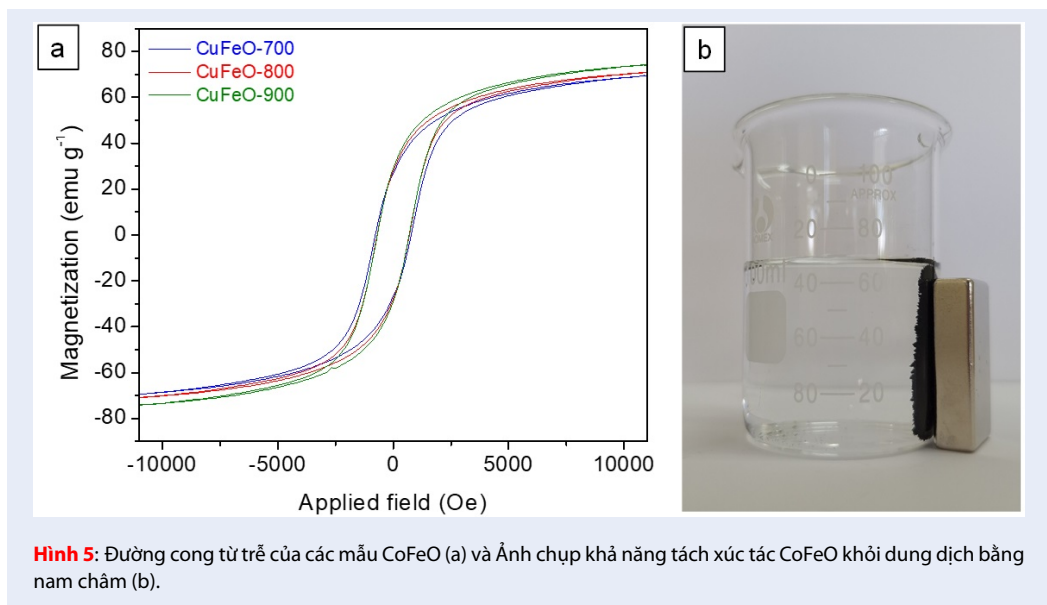
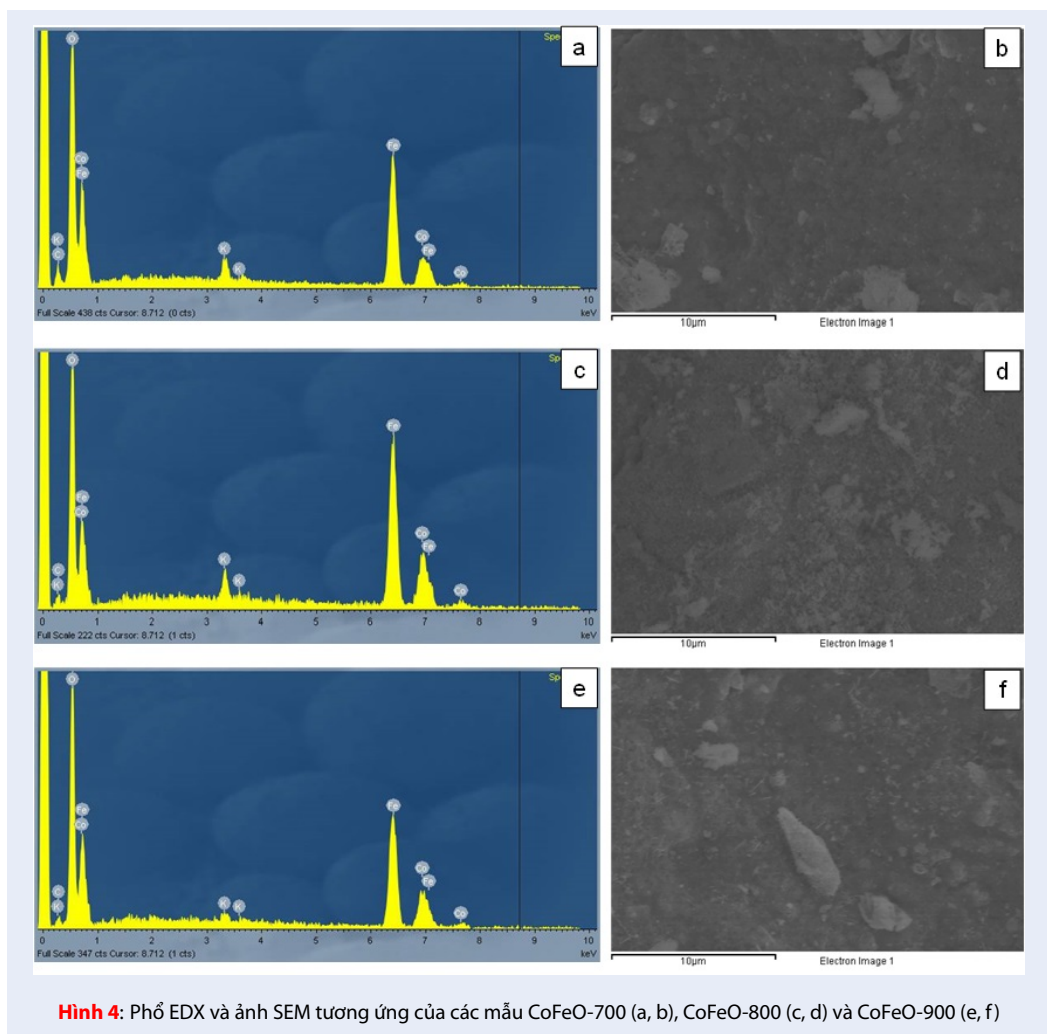
### 354 Hoạt tính xúc tác quang–Fenton

355 Hoạt tính xúc tác quang–Fenton của các mẫu CoFeO  
356 dưới ánh sáng UVA và ánh sáng khả kiến được đánh  
357 giá lần lượt thông qua phản ứng phân hủy MB, một  
358 loại phẩm nhuộm cation (Hình 6a và Hình 6b), cũng  
359 như thông qua phản ứng phân hủy MO, một loại  
360 phẩm nhuộm anion (Hình 6c và Hình 6d). Giá trị  
361 hằng số tốc độ biểu kiến theo mô hình động học bậc  
362 1 của các phản ứng phân hủy phẩm nhuộm cũng như  
363 phần trăm hấp phụ phẩm nhuộm trên các mẫu xúc  
364 tác được tóm tắt trong Bảng 5. Từ bốn chuỗi thí  
365 nghiệm, có thể nhận thấy cả ba mẫu CoFeO–700,  
366 CoFeO–800 và CoFeO–900 đều thể hiện hoạt tính  
367 xúc tác ấn tượng khi hai loại phẩm nhuộm trên đều bị

368 mất màu hiệu quả chỉ sau 30 phút phản ứng dưới ánh  
369 sáng UVA và sau 3 giờ phản ứng dưới ánh sáng khả  
370 kiến. Những kết quả thực nghiệm này cũng xác định  
371 ánh sáng UVA cho khả năng kích thích tốt hơn so với  
372 ánh sáng khả kiến. Ngược lại, khi không có sự hiện  
373 diện của xúc tác (chỉ có phẩm nhuộm và  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ),  
374 hoặc khi có sự hiện diện của xúc tác mà không chiếu  
375 sáng, quá trình phân hủy phẩm nhuộm đều không xảy  
376 ra, chứng tỏ xúc tác từ tính của chúng tôi hoạt động  
377 theo cơ chế quang-Fenton, kích hoạt  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  dưới  
378 ánh sáng kích thích. Ánh sáng kích thích có năng  
379 lượng càng lớn, hoạt tính xúc tác càng được nâng cao.  
380 Đặc biệt, giữa ba mẫu xúc tác khác nhau về nhiệt độ  
381 nung, mẫu CoFeO–800 luôn là mẫu có hoạt tính xúc  
382 tác quang–Fenton tốt nhất, điều này cũng được giải  
383 thích trong phần thảo luận dưới đây.

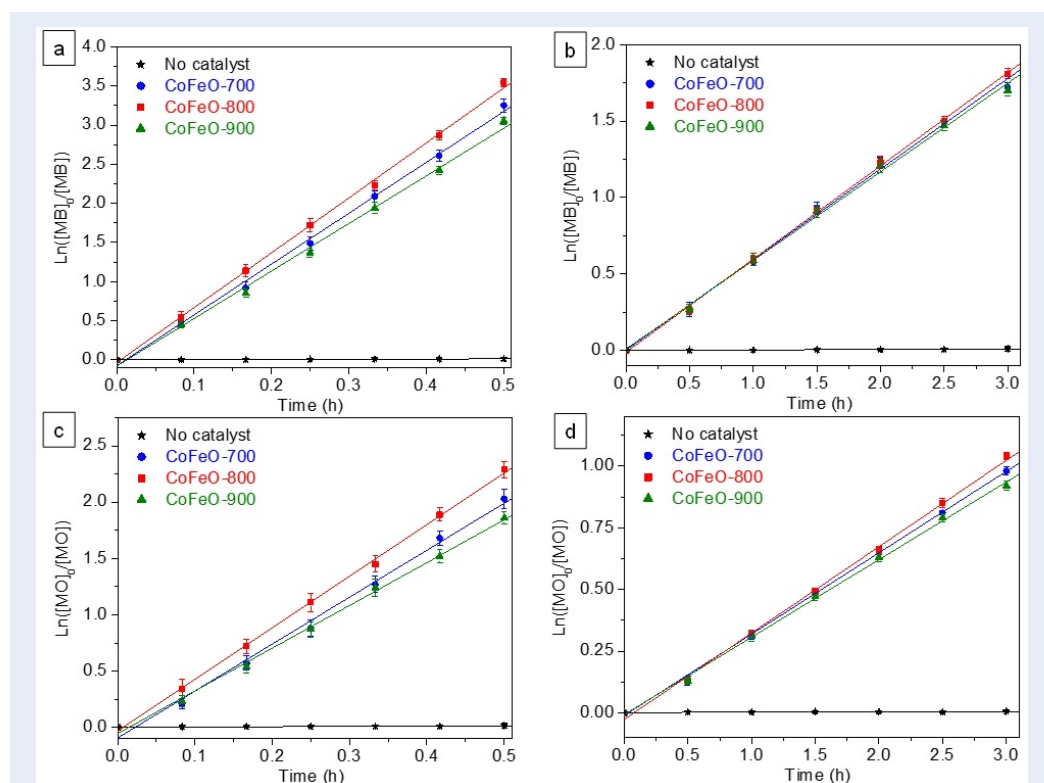
### 384 Thảo luận

385 Như vậy, dưới ánh sáng kích thích phù hợp, cả ba mẫu  
386 vật liệu dựa trên  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  của chúng tôi đều cho thấy  
387 khả năng hoạt động như một xúc tác quang–Fenton  
388 dị thể, cho phép phân hủy hiệu quả MB và MO trong  
389 sự hiện diện của oxalic acid. Một điểm cần lưu ý là các



**Bảng 4:** Thông số từ tính của các mẫu CoFeO

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



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

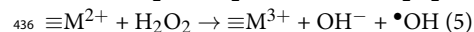
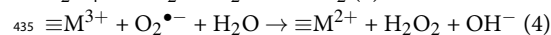
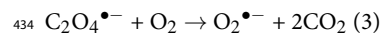
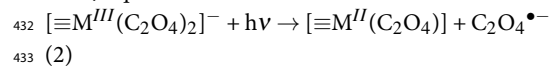
**Bảng 5:** Phần trăm hấp phụ phẩm nhuộm và hằng số tốc độ biểu kiến của phản ứng phân hủy MB ( $k_{MB}$ ) và MO ( $k_{MO}$ ) trên các mẫu CoFeO dưới ánh sáng UVA và ánh sáng khả kiến

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



390 dung dịch chứa đồng thời oxalic acid và phẩm nhuộm  
 391 MB cũng như oxalic acid và phẩm nhuộm MO, trước  
 392 khi cho xúc tác vào, đều có giá trị pH khoảng 2,70–  
 393 2,72. Giá trị pH này chỉ tăng nhẹ (pH 2,81–2,85) khi  
 394 các dung dịch được bổ sung xúc tác và chiếu sáng  
 395 trong suốt thời gian phản ứng. Điều này đảm bảo việc  
 396 suy giảm độ hấp thụ quang của các dung dịch MB và  
 397 MO hoàn toàn đến từ sự phân hủy phẩm nhuộm trong  
 398 sự hiện diện của xúc tác và oxalic acid, chứ không đến  
 399 từ sự thay đổi pH của dung dịch. Mặc dù vậy, tốc độ  
 400 phân hủy MO trên các mẫu xúc tác luôn chậm hơn  
 401 so với MB. Điều này có thể được giải thích dựa vào  
 402 hai yếu tố. Thứ nhất, sự tồn tại của nhóm chức di-  
 403 azo ( $-N=N-$ ) trong cấu trúc phân tử MO, vốn rất  
 404 bền vững, khiến cho MO khó bị phân hủy hơn MB<sup>27</sup>.  
 405 Thứ hai, ở khoảng giá trị pH này, các phân tử phẩm  
 406 nhuộm MB vẫn được hấp phụ lên bề mặt các xúc tác  
 407 tốt hơn MO (Bảng 5), từ đó cho phép MB tiếp xúc với  
 408 các tiểu phân oxid hóa trên bề mặt xúc tác hiệu quả  
 409 hơn.

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

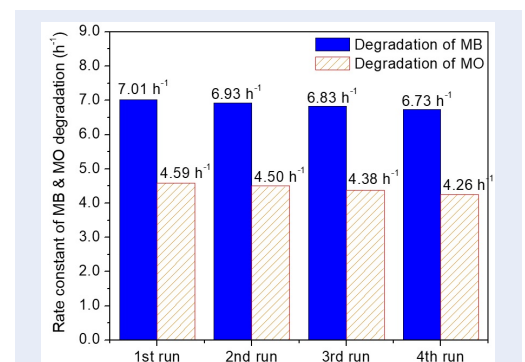


437 Tuy nhiên, khi nhiệt độ nung tăng lên 900°C, hoạt  
 438 tính xúc tác có dấu hiệu suy giảm, phù hợp với sự  
 439 suy giảm hàm lượng  $Fe^{3+}$  và  $Co^{2+}$  trên bề mặt mẫu  
 440 CoFeO-900 (Bảng 2). Ngoài ra, nhiệt độ nung tăng  
 441 đến 900°C còn khiến các hạt spinel phát triển và tụ  
 442 hợp vào nhau, làm giảm mạnh diện tích bề mặt của

mẫu (Bảng 2). Từ đó, số lượng tâm hoạt tính trên  
 bề mặt xúc tác bị hạn chế, kéo theo hoạt tính xúc tác  
 giảm.

### Thu hồi và tái sử dụng xúc tác

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



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

### KẾT LUẬN

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

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

#### 480 DANH MỤC CÁC CHỮ VIẾT TẮT

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

#### 490 XUNG ĐỘT LỢI ÍCH

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

#### 493 ĐÓNG GÓP CỦA TÁC GIẢ

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

#### 506 TÀI LIỆU THAM KHẢO

507 1. Ohkoshi S, Namai A, Imoto K, Yoshikiyo M, Tarora W, Naka-  
 508 gawa K, Komine M, Miyamoto Y, Nasu T, Oka S, Tokoro H.  
 509 Nanometer-size hard magnetic ferrite exhibiting high optical-  
 510 transparency and nonlinear optical-magnetolectric effect.  
 511 Sci Rep 2015;5:14414;.  
 512 2. Yildirim A, Doğanç YI. Drug delivery systems of  
 513 CoFe2O4/chitosan and MnFe2O4/chitosan magnetic com-  
 514 posites. Prep Biochem Biotech 2022;52(9):979–989;.  
 515 3. Tripathy A, Nine MJ, Silva FS. Biosensing platform on  
 516 ferrite magnetic nanoparticles: Synthesis, functionaliza-  
 517 tion, mechanism and applications. Adv Colloid Interface Sci  
 518 2021;290:102380;.  
 519 4. Ravichandran M, Velumani S. Manganese ferrite nanocubes as  
 520 an MRI contrast agent. Mater Res Express 2020;7:016107;.  
 521 5. Sonu, Dutta V, Sharma S, Raizada P, Hosseini-Bandegharai  
 522 A, Gupta VK, Singh P. Review on augmentation in photocat-  
 523 alytic activity of CoFe2O4 via heterojunction formation for  
 524 photocatalysis of organic pollutants in water. J Saudi Chem  
 525 Soc 2019;23(8):1119–1136;.  
 526 6. Cechinel MAP, Nicolini JL, Tápia PM, Miranda EAC, Eller S,  
 527 Oliveira TF, Pereira FR, Montedo ORK, Wermuth TB, Arcaro S.  
 528 Cobalt ferrite (CoFe2O4) spinel as a new efficient magnetic  
 529 heterogeneous Fenton-like catalyst for wastewater treatment.  
 530 Sustainability 2023;15(20):15183;.

7. de Oliveira JS, da Silveira Sallaa J, Kuhna RC, Jahna SL, Foletto  
 531 EL. Catalytic Ozonation of Melanoidin in Aqueous Solution  
 532 over CoFe2O4 Catalyst. Mater Res 2019;22(1):20180405;.  
 533 8. Mahdikah V, Saadatkia S, Sheibani S, Ataie A. Outstand-  
 534 ing photocatalytic activity of CoFe2O4/rGO nanocomposite in  
 535 degradation of organic dyes. Opt Mater 2020;108:110193;.  
 536 9. Nguyen TD, Le TD, Nguyen TH, Vu DT, Le VN, Nguyen NH. A  
 537 comprehensive study on the heterogeneous electro-Fenton  
 538 degradation of tartrazine in water using CoFe2O4/carbon felt  
 539 cathode. Chemosphere 2022;287(2):132141;.  
 540 10. Cao Z, Zuo C. Direct synthesis of magnetic CoFe2O4 nanopar-  
 541 ticles as recyclable photo-Fenton catalysts for removing or-  
 542 ganic dyes. ACS Omega 2020;5:22614–22620;.  
 543 11. Ngo TPH, Le TK. Polyethylene glycol-assisted sol-gel synthe-  
 544 sis of magnetic CoFe2O4 powder as photo-Fenton catalysts in  
 545 the presence of oxalic acid. J Sol-Gel Sci Technol 2018;88:211–  
 546 219;.  
 547 12. Vu NA, Le TNH, Nguyen NVK, Le ĐTA, Dang TP, Do NH, Le  
 548 VH. Preparation of magnetic nanoparticles as photo-Fenton  
 549 catalysts by a hydrothermal-assisted thermal treatment  
 550 method. Sci Tech Dev J - Nat Sci 2023;7(2):2623–2634;.  
 551 13. Le TNH, Vu NA, Le TK, Kornieieva K, Luu AT, Nguyen VT,  
 552 Phan BT, Park S, Tran TTV, Nhan HTC, Le VH. Effect of anneal-  
 553 ing temperature on phase transitions and photo-Fenton cat-  
 554 alytic activity of CoFe2O4 nanopowder. J Phys Chem Solids  
 555 2023;178:111366;.  
 556 14. Vishwas M, Babu KRV, Gowda KVS, Gandla SB. Synthesis,  
 557 characterization and photo-catalytic activity of magnetic  
 558 CoFe2O4 nanoparticles prepared by temperature controlled  
 559 co-precipitation method. Mater Today: Proc 2022;68(3):497–  
 560 501;.  
 561 15. Kurian M. Green synthesis routes for spinel ferrite nanoparti-  
 562 cles: a short review on the recent trends. J Aust Ceram Soc  
 563 2023;59:1161–1175;.  
 564 16. Liaskovska M, Tatarchuk T. Green synthesis of zinc ferrite. Mol  
 565 Cryst Liq Cryst 2021;719:45–52;.  
 566 17. Banifatemi SS, Davar F, Aghabarari B, Segura JA, Alonso FJ,  
 567 Ghoreishi SM. Green synthesis of CoFe2O4 nanoparticles us-  
 568 ing olive leaf extract and characterization of their magnetic  
 569 properties. Ceram Int 2021;47(13):19198–19204;.  
 570 18. Udhaya PA, Ahmad A, Meena M, Queen MAJ, Aravind M,  
 571 Velusamy P, Alumtairi TM, Mohammed AAA, Ali S. Copper fer-  
 572 rite nanoparticles synthesised using a novel green synthesis  
 573 route: Structural development and photocatalytic activity. J  
 574 Mol Struct 2023;1277:134807;.  
 575 19. Nguyen BLG, Tran TTT, Nguyen QT, Le TK. Environmentally  
 576 friendly synthesis of magnetic CuFe2O4 powder as photo-  
 577 Fenton catalysts by sol-gel method using tamarind fruit ex-  
 578 tract. J Water Chem Technol 2023;45(3):211–221;.  
 579 20. Muzaffar K, Kumar P. Tamarind-a mini review. MOJ Food Pro-  
 580 cess Technol 2017;5(3):296–297;.  
 581 21. Ristić M, Hannover B, Popović S, Musić S, Bajraktaraj N. Ferriti-  
 582 zation of copper ions in the Cu–Fe–O system. Mater Sci Eng B  
 583 2000;77:73–82;.  
 584 22. Velioglu YS, Mazza G, Gao L & Oomah BD. Antioxidant activity  
 585 and total phenolics in selected fruits, vegetables, and grain  
 586 products. J Agric Food Chem 1998;46:4113–4117;.  
 587 23. Okello J, Okullo JBL, Eilu G, Nyeko P, Obua J. Mineral compo-  
 588 sition of Tamarindus indica LINN (tamarind) pulp and seeds  
 589 from different agro-ecological zones of Uganda. Food Sci Nutr  
 590 2017;5:959–966;.  
 591 24. Zeynizadeh B, Gholamiyan E, Gilanizadeh M. Magnetically re-  
 592 coverable CuFe2O4 nanoparticles as an efficient heteroge-  
 593 neous catalyst for green formylation of alcohols. Curr Chem  
 594 Lett 2018;7:121–130;.  
 595 25. Xian G, Kong S, Li Q, Zhang G, Zhou N, Du H, Niu L. Synthesis  
 596 of spinel ferrite MFe2O4 (M = Co, Cu, Mn, and Zn) for persul-  
 597 fate activation to remove aqueous organics: Effects of M-site  
 598 metal and synthetic method. Front Chem 2020;8:177;.  
 599 26. Rao KS, Choudary GSVRK, Rao KH, Sujathad Ch. Structural and  
 600 magnetic properties of ultrafine CoFe2O4 nanoparticles. Pro-

- 602 cedia Mater Sci 2015;10:19–27;
- 603 27. Nguyen CH, Fu CC, Juang RS. Degradation of methylene blue  
604 and methyl orange by palladium-doped TiO<sub>2</sub> photocatalysis  
605 for water reuse: Efficiency and degradation pathways. J Clean  
606 Prod 2018;202(20):413–427;
- 607 28. Liu SQ, Feng LR, Xu N, Chen ZG, Wang XM. Magnetic nickel fer-  
608 rite as a heterogeneous photo-Fenton catalyst for the degra-  
609 dation of rhodamine B in the presence of oxalic acid. Chem  
610 Eng J 2012;203:432–439;

# Green synthesis of magnetic $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ nanoparticles as recyclable photo-Fenton catalysts by sol-gel method with the assistance of tamarind fruit extract

Tuyet Suong Dinh Thi<sup>1,2</sup>, Trinh Thi Tran Thi<sup>1,2</sup>, Chau Ngoc Hoang<sup>1,2</sup>, Quoc Thiet Nguyen<sup>3</sup>, Tien Khoa Le<sup>1,2,\*</sup>



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

## ABSTRACT

Nowadays, there is a growing imperative to develop environmentally friendly methods for the synthesis of catalytic materials. This paper presented a synthesis of magnetic photo-Fenton catalysts based on  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles using sol-gel method with tamarind fruit extract as an inexpensive and naturally available gel-forming agent. After the gelation process, the samples were calcined at various temperatures (700, 800, 900°C) and characterized by XRD, FE-SEM, EDS, FTIR, VSM, and  $\text{N}_2$  absorption experiments. Their photo-Fenton catalytic activities were evaluated through the degradation of methylene blue and methyl orange under UVA light or visible light. The results showed that the combination of using tamarind fruit extract during the gelation and the subsequent calcination process effectively facilitated the production of  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles with a cubic spinel single-phase structure. These samples not only demonstrated a high photo-Fenton activity for the degradation of both cationic and anionic dyes, but also exhibited impressive magnetic properties, allowing for easy recovery after use. In particular, the calcination temperature emerged as a pivotal factor in governing the distribution of metal ions on the surface as well as the particle size and the specific surface area of catalysts, thereby significantly affecting their activity.

**Key words:** Photo-Fenton catalyst,  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , magnetic particles, sol-gel, tamarind fruit extract

<sup>1</sup>Faculty of Chemistry, University of Science, Ho Chi Minh City, Vietnam

<sup>2</sup>Vietnam National University, Ho Chi Minh City, Vietnam

<sup>3</sup>Institute of Applied Materials Science, Vietnam Academy of Science and Technology, Ho Chi Minh City, Vietnam

## Correspondence

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

Vietnam National University, Ho Chi Minh City, Vietnam

Email: ltkhoa@hcmus.edu.vn

## History

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

## DOI :



## 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 :** Thi T S D, Thi T T T, Hoang C N, Nguyen Q T, Le T K. Green synthesis of magnetic  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles as recyclable photo-Fenton catalysts by sol-gel method with the assistance of tamarind fruit extract. *Sci. Tech. Dev. J. - Nat. Sci.* 2025; ( ):1-1.