

# Tác động của hệ dung môi H<sub>2</sub>O/C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH đến tính chất của xúc tác quang Fenton CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> cho phản ứng giảm cấp methylene blue

Lê Văn Vĩnh, Trần Hớn Quốc, Phạm Nguyễn Hữu Thịnh, Nguyễn Thị Mai Loan, Nguyễn Thị Thanh Thủy\*



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

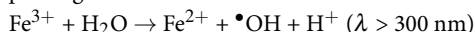
## TÓM TẮT

Bài báo này trình bày việc sử dụng phương pháp đơn giản là sự đồng kết tủa trong hệ dung môi nước và ethanol để điều chế xúc tác Fenton dị thể CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> sử dụng cho phản ứng giảm cấp chất màu xanh methylene (MB). Hỗn hợp các tiền chất oxalate được tổng hợp từ các muối sulfate tương ứng và oxalic acid trong hệ hỗn hợp dung môi nước/ethanol. Quá trình xử lý nhiệt những hỗn hợp tiền chất tiến hành ở các nhiệt độ 600, 700 và 800 °C trong môi trường khí quyển. Sự thay đổi tỷ lệ thể tích dung môi nước và ethanol theo khuynh hướng giảm dần thể tích nước, dẫn đến giảm mức độ phân cực của dung môi và ảnh hưởng đến quá trình kết tủa tiền chất cũng như phản ứng pha rắn. Sự giảm độ phân cực của dung môi làm gia tăng nhẹ kích thước hạt và làm giảm mức độ tinh thể hóa. Các kết quả thực nghiệm cho thấy hệ dung môi nước-ethanol có tác dụng làm giảm mức độ phân tán về kích thước hạt. Trong khi đó, nhiệt độ nung tiền chất tăng dẫn đến kích thước hạt tăng và hàm lượng ion Fe<sup>3+</sup> trên bề mặt cao hơn so với các mẫu xử lý nhiệt ở 600 và 800 °C. Các mẫu điều chế từ hệ dung môi với thể tích ethanol-nước lần lượt là 50%, 70% và nung ở 700 °C cho thấy khả năng xúc tác tốt cho phản ứng phân hủy MB khi sử dụng tác nhân oxi hóa là oxalic acid và chiếu xạ bằng tia UVA. Hiệu quả xử lý MB sau 90 phút đạt 85%.

**Từ khóa:** ferrite, xúc tác Fenton, CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, dung môi, oxalic acid

## GIỚI THIỆU

Quá trình oxi hóa nâng cao sử dụng ion Fe<sup>2+</sup> và H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> được báo cáo lần đầu tiên bởi H.J.H Fenton vào năm 1894<sup>1</sup>. Hiện nay, đa số các nhà nghiên cứu thừa nhận sự hình thành gốc hydroxyl •OH là nguyên nhân gây ra khả năng oxi hóa cao của tác nhân Fenton<sup>2-5</sup>. Tuy nhiên phản ứng Fenton đồng thể sử dụng ion Fe<sup>2+</sup> có một số bất lợi như chỉ xảy ra ở khoảng pH thấp, quá trình hoàn nguyên ion Fe<sup>3+</sup> thành Fe<sup>2+</sup> diễn ra chậm và sự hình thành bùn sau phản ứng<sup>3</sup>. Một số nghiên cứu gần đây<sup>6-8</sup> đã chứng minh phản ứng hoàn nguyên Fe<sup>2+</sup> từ Fe<sup>3+</sup> xảy ra dễ dàng và hiệu quả hơn khi có sự chiếu sáng bằng tia UV (photo Fenton) như phương trình sau:



Với ưu điểm dễ thu hồi, dễ chế tạo, ít độc hại, các xúc tác Fenton thể rắn được chứng minh có hoạt tính xúc tác cao do có khả năng xúc tác theo hai cơ chế: xúc tác đồng thể do sự hòa tan ion sắt và xúc tác dị thể do sự hình thành phức chất giữa ion Fe<sup>3+</sup> trên bề mặt và H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Sự chuyển điện tích ligand – kim loại sinh ra ion Fe<sup>2+</sup> trên bề mặt và gốc HO<sub>2</sub>•. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> lại oxi hóa Fe<sup>2+</sup> để trả về Fe<sup>3+</sup> và tiếp tục tạo ra gốc OH•<sup>9</sup>. Cho đến nay, nhiều oxide sắt đã được nghiên cứu cho ứng dụng xúc tác Fenton dị thể như goethite, maghemite, hematite, ... Bên cạnh các oxide sắt, những ferrite có

cấu trúc spinel MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (M= Cu, Zn, Ni, Co) cũng được quan tâm trong ứng dụng làm xúc tác quang Fenton vì độ bền hóa cao và dễ thu hồi do có từ tính mạnh<sup>9-12</sup>. Ferrite CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> có khả năng xúc tác phân hủy phẩm nhuộm azo RB5 mạnh nhất trong số các ferrite trên do có sự kết hợp hai cặp oxi hóa – khử Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup> và Cu<sup>2+</sup>/Cu<sup>+</sup> làm gia tăng khả năng hình thành gốc tự do OH•<sup>9</sup>. Ferrite CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> với kích thước nano hay submicro có thể dễ dàng tổng hợp bằng phương pháp đồng kết tủa, thủy nhiệt, sol-gel hay phản ứng pha rắn. Tuy nhiên, các phương pháp tổng hợp này cũng thường cho sản phẩm với kích thước hạt kém đồng đều<sup>13</sup>.

Bài báo này trình bày việc tổng hợp CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> bằng phương pháp đồng kết tủa sử dụng hệ dung môi H<sub>2</sub>O/C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH. Hoạt tính quang xúc tác của CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> được khảo sát dựa trên phản ứng giảm cấp methylene blue (MB) với sự hiện diện của oxalic acid, tác nhân được cho là có khả năng tương tự như H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (giảm cấp chất màu, cắt nhỏ các phân tử hữu cơ) nhưng độ ổn định tốt hơn và không bị oxi hóa bởi gốc tự do hydroxyl<sup>10,11,14,15</sup>.

## THỰC NGHIỆM

**Trích dẫn bài báo này:** Vĩnh L V, Quốc T H, Thịnh P N H, Loan N T M, Thủy N T T. Tác động của hệ dung môi H<sub>2</sub>O/C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH đến tính chất của xúc tác quang Fenton CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> cho phản ứng giảm cấp methylene blue. *Sci. Tech. Dev. J. - Nat. Sci.*; 2022, 6(2):2095-2102.

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

### Liên hệ

Nguyễn Thị Thanh Thủy, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG-HCM, Việt Nam

Email: nttthuy@hcmus.edu.vn

### Lịch sử

- Ngày nhận: 15-11-2021
- Ngày chấp nhận: 08-6-2022
- Ngày đăng: 30-6-2022

DOI: 10.32508/stdjns.v6i2.1148



### 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.



**Bảng 1: Ký hiệu mẫu**

Ký hiệu mẫu	Nhiệt độ nung (°C)	Tỷ lệ Vethanol/Vnước (hòa tan oxalic acid)
CuFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -600-50	600	50 : 50
CuFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -700-50	700	50 : 50
CuFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -800-50	800	50 : 50
CuFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -700-70	700	70 : 30
CuFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -700-90	700	90 : 10

### Tổng hợp mẫu ferrite đồng

Các hóa chất sử dụng là CuSO<sub>4</sub>.5H<sub>2</sub>O, FeSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O và H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O mua của hãng XiLong và không cần tinh chế thêm. Dung dịch CuSO<sub>4</sub> 0,1 M và dung dịch FeSO<sub>4</sub> 0,2 M cho vào dung dịch H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 0,3 M đã hòa tan trong hệ dung môi ethanol/nước. Sau khi khuấy hỗn hợp trong 1 giờ bằng máy khuấy từ, lọc rửa kết tủa bằng nước nóng và sấy mẫu ở 70 °C trong 1 giờ. Nghiền mịn các mẫu sau khi sấy và tiếp tục nung các mẫu ở 600 hoặc 700 hoặc 800 °C trong 2 giờ. Tất cả các mẫu sau khi nung được nghiền mịn, tuyển từ, rửa bằng nước cất, sấy khô ở 150 °C trong 20 phút. Ký hiệu các mẫu tổng hợp trình bày ở Bảng 1.

### Khảo sát tính chất mẫu

Cấu trúc, thành phần pha của các mẫu xúc tác được nghiên cứu bằng phương pháp nhiễu xạ tia X dạng bột, sử dụng máy nhiễu xạ BRUKER XRD- D8, ADVANCE, Đức, bức xạ K<sub>α</sub>-Cu, góc quét 2θ từ 10–80°, bước nhảy 0.026355°. Phần mềm X'Pert HighScore Plus version 3.0 được sử dụng để phân tích định tính thành phần pha. Hình thái của các mẫu được khảo sát bằng kính hiển vi điện tử quét FE-SEM S4800. Đặc trưng bề mặt của vật liệu được khảo sát bằng phương pháp quang phổ hồng ngoại, model Frontier, Perkin Elmer.

### Khảo sát hoạt tính xúc tác

Hoạt tính xúc tác của các mẫu được khảo sát thông qua phản ứng giảm cấp chất màu methylene blue. Sử dụng 0,125 g mẫu rắn trong 250 mL dung dịch gồm MB nồng độ 2,00.10<sup>-5</sup>M và oxalic acid nồng độ 10<sup>-3</sup>M. Sử dụng máy khuấy trực để khuấy trộn hỗn hợp đồng thời với chiếu xạ bằng bức xạ UVA. Sau mỗi 15 phút, lấy khoảng 5 mL hỗn hợp, loại bỏ chất rắn bằng cách dùng nam châm đất hiếm để tách xúc tác. Cường độ màu của dung dịch được đo tại bước sóng 664 nm với máy trắc quang Metertech SP880.

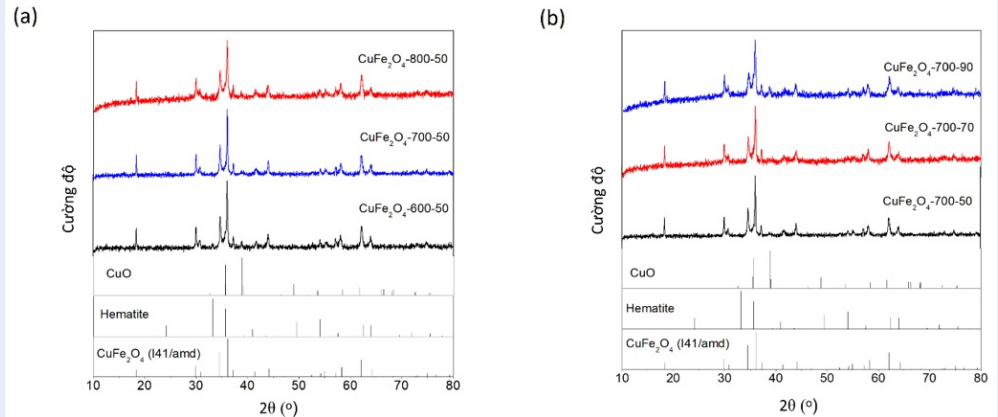
### KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Kết quả XRD (Hình 1) cho thấy tất cả các mẫu đều có hình thành pha spinel với cấu trúc tứ phương, nhóm không gian I4<sub>1</sub>/amd, xác nhận bằng sự xuất hiện các mũi nhiễu xạ tại các mặt mạng (101), (112), (103), (211), (202), (220), (321), (224). Ngoài ra, các mẫu đều có từ tính, có thể thu hồi bằng nam châm đất hiếm (Hình 2).



**Hình 2:** Hình ảnh thể hiện từ tính của các mẫu

Bên cạnh pha chính spinel CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, vẫn có sự hiện diện một lượng nhất định các pha tạp hematite (tại vị trí 2θ khoảng 33°) và Tenorite (tại vị trí 2θ khoảng 38,5°). Sự thay đổi cường độ vạch nhiễu xạ đặc trưng của hematite (2θ ~ 33°) và của tenorite (2θ ~ 28,5°) là không nhất quán với sự gia tăng nhiệt độ. Có thể nhận thấy cường độ các vạch đặc trưng giảm khi tăng nhiệt độ từ 600 °C lên 700 °C, nhưng ở nhiệt độ 800 °C, cường độ các vạch này tăng nhẹ so với mẫu nung ở 700 °C kèm với cường độ các mũi nhiễu xạ của pha spinel giảm, đường nền ghồ ghề hơn. Từ kết quả thể hiện trên giản đồ XRD, dự đoán khoảng nhiệt độ 800 °C có thể bắt đầu có hiện tượng chuyển pha spinel, từ cấu trúc tứ phương sang cấu trúc lập phương. Tuy nhiên, cần có các thực nghiệm ở khoảng nhiệt độ cao hơn để chứng thực vấn đề này. Lượng pha tạp cũng tăng nhẹ và mức độ tinh thể hóa giảm khi tăng tỷ lệ



**Hình 1:** Giản đồ XRD của các mẫu rắn (a) thay đổi nhiệt độ nung: CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-600-50, CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-700-50, CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-800-50; (b) thay đổi tỷ lệ ethanol/nước: CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-700-50, CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-700-70, CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-700-90

thể tích ethanol/nước lên 90%, nhiệt độ xử lý vẫn giữ ở 700 °C. Như vậy, sự giảm mạnh độ phân cực của dung môi có thể dẫn đến hiện tượng kết tinh muối thành các pha riêng biệt nên không xảy ra quá trình đồng kết tủa cục bộ và phản ứng pha rắn xảy ra không hoàn toàn trong điều kiện xử lý tại 700 °C trong 2 giờ. Khi sử dụng hệ dung môi ethanol/nước với tỷ lệ 1:1 và xử lý nhiệt ở 700 °C, mẫu có mức độ tinh thể hóa tốt nhất so với các mẫu còn lại, thể hiện qua đường nền trên giản đồ XRD bằng phẳng hơn so với các mẫu sử dụng tỷ lệ dung môi ethanol/nước cao hơn.

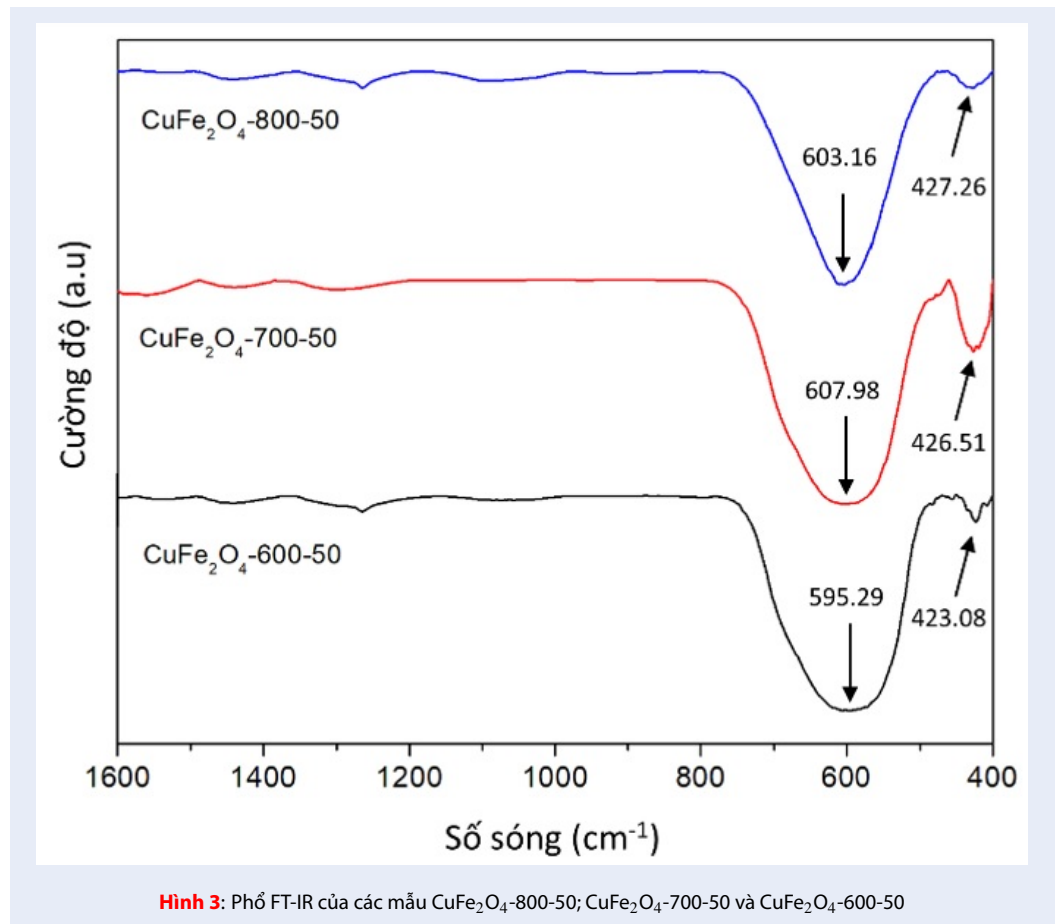
Phổ FT-IR (Hình 3) của các mẫu nung ở 600 °C, 700 °C và 800 °C cho thấy 2 mũi tại khoảng 600 cm<sup>-1</sup> và 420 cm<sup>-1</sup>, lần lượt ứng với dao động hóa trị của liên kết M–O với M ở vị trí lỗ trống tứ diện và bát diện. Cường độ mũi ứng với dao động M–O ở lỗ trống tứ diện lớn hơn rất nhiều so với mũi dao động M–O tại vị trí bát diện, chứng tỏ lượng ion kim loại trên bề mặt chiếm lỗ trống tứ diện nhiều hơn so với lỗ trống bát diện. Tại nhiệt độ xử lý là 700 °C, cường độ 2 mũi phổ lớn hơn so với các mẫu xử lý ở nhiệt độ 600 °C và 800 °C, đặc biệt cường độ mũi tại khoảng 420 cm<sup>-1</sup> lớn hơn rõ rệt so với hai mẫu còn lại. Khi gia tăng nhiệt độ nung, các mũi phổ ứng với dao động M–O tại cả hai vị trí bát diện và tứ diện có xu hướng dịch về số sóng lớn hơn. Tại nhiệt độ nung 600 °C, số sóng của hai dao động M–O tại vị trí tứ diện và bát diện lần lượt là 595 cm<sup>-1</sup> và 423 cm<sup>-1</sup>. Khi tăng nhiệt độ nung lên 700 °C, giá trị số sóng tăng lên, tương ứng là 608 cm<sup>-1</sup> và 427 cm<sup>-1</sup>. Tuy nhiên, giá trị số sóng thay đổi không đáng kể khi tiếp tục tăng nhiệt độ nung lên 800 °C, mặc dù cường độ của hai mũi phổ có giảm đi so với mẫu nung ở 700 °C. Trên cơ sở mối

liên hệ giữa tần số của dao động ( $\nu$ ), giá trị hằng số lực ( $k$ ) và khối lượng rút gọn ( $\mu$ ) đối với liên kết giữa hai nguyên tử A–B như phương trình (1) và (2), nhận thấy sự gia tăng số sóng trong trường hợp này có thể do sự gia tăng hàm lượng ion Fe<sup>3+</sup>. Liên kết Fe–O bền hơn (năng lượng liên kết khoảng 409 kJ/mol) so với liên kết Cu–O (năng lượng liên kết khoảng 343 kJ/mol) <sup>16</sup> dẫn đến hằng số lực đối với liên kết Fe–O lớn hơn so với liên kết Cu–O, cùng với khối lượng mol nguyên tử của Fe (56 g/mol) nhỏ hơn so với Cu (64 g/mol) dẫn đến sự gia tăng số sóng. Từ sự biến đổi về số sóng và cường độ của các mũi phổ IR, có thể dự đoán hàm lượng ion Fe<sup>3+</sup> trên bề mặt của mẫu CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-700-50 lớn hơn so với mẫu CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-800-50 và CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-600-50.

$$\nu = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (1)$$

$$\mu = \frac{m_A \times m_B}{m_A + m_B} \quad (2)$$

Kết quả khảo sát hình thái (Hình 4) cho thấy tất cả các mẫu đều bao gồm những hạt hình khối đa diện, bề mặt nhẵn, có hiện tượng kết tụ. Khi nhiệt độ xử lý tăng từ 600 °C lên 800 °C, hiện tượng kết khối cũng gia tăng dẫn đến kích thước hạt tăng rõ rệt từ khoảng 0,1 μm ở 600 °C đến khoảng 0,5 μm đối với mẫu xử lý ở 800 °C. Tuy nhiên, việc tăng tỷ lệ ethanol/nước từ 50% đến 90% làm giảm độ phân cực của dung môi và dẫn đến kích thước hạt giảm nhẹ nhưng làm tăng mức độ đa phân tán. Đặc biệt, việc sử dụng hệ dung môi ethanol/nước làm giảm đáng kể sự kết tụ của các hạt. Đối với mẫu chỉ sử dụng dung môi nước trong quá trình kết tủa và nung ở nhiệt độ 600 °C (mẫu



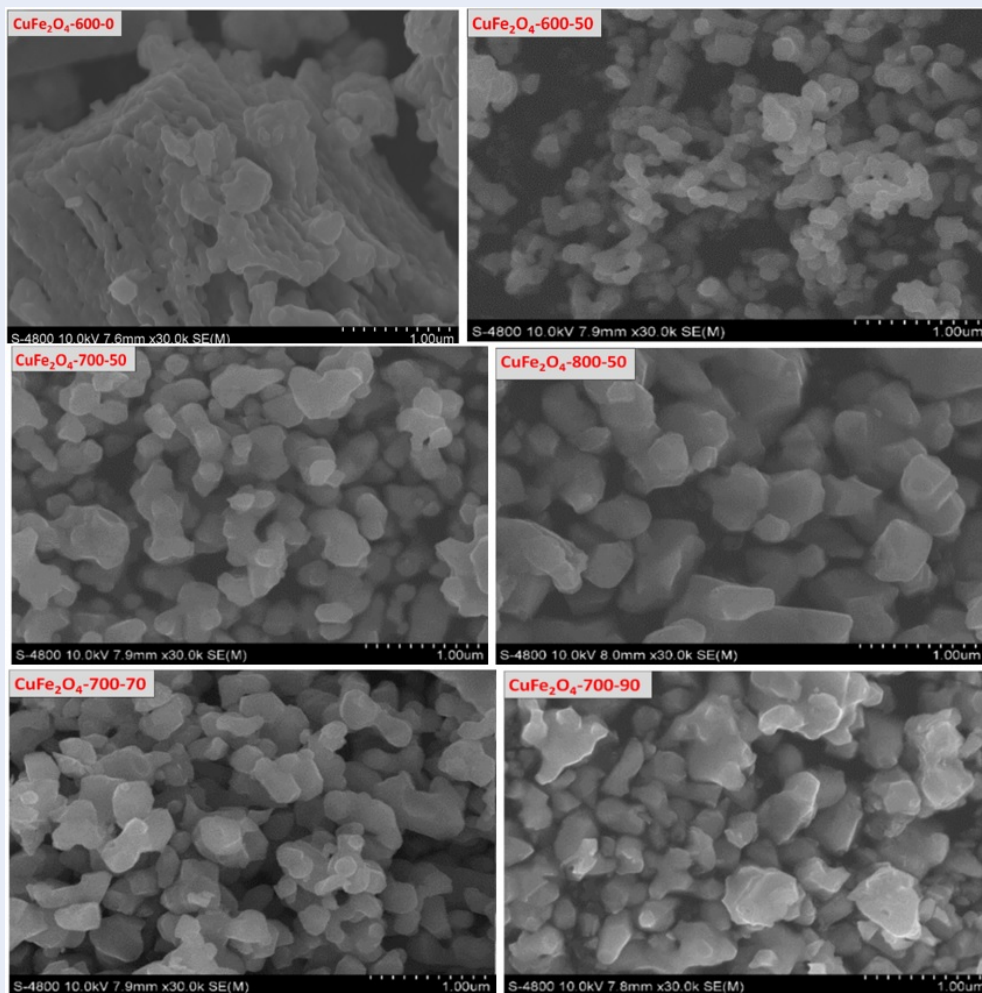
CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-600-0), các hạt kết tụ thành các mảng lớn, kích thước lên đến vài  $\mu\text{m}$ . Trong khi đó, với cùng nhiệt độ nung 600 °C, mẫu CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-600-50 có hiện tượng kết tụ không đáng kể, kích thước hạt khá đồng đều, khoảng 0,1  $\mu\text{m}$ .

Sử dụng các mẫu ferrite tổng hợp cho phản ứng giảm cấp chất màu MB cho thấy hiệu suất xử lý MB sau 1,5 giờ đạt 64–85% đồng thời phản ứng phân hủy chất màu MB cũng tuân theo động học giả bậc 1 như trình bày ở Hình 5. Như vậy, khả năng xúc tác cho phản ứng phân hủy chất màu MB của các mẫu thể hiện khá tốt dưới bức xạ UVA. Sự thay đổi nhiệt độ xử lý ảnh hưởng mạnh đến khả năng xúc tác của mẫu (Bảng 2). Tương ứng với tỷ lệ  $V_{\text{ethanol}/nc}$  cố định ở 50%, khi nhiệt độ nung tăng từ 600 °C đến 800 °C, hiệu quả xử lý đạt cực đại tại nhiệt độ nung 700 °C, tương ứng hiệu suất xử lý sau 1,5 giờ đạt hơn 83% và hằng số tốc độ là 1,25 giờ<sup>-1</sup>. Tại 600 °C và 800 °C, hằng số tốc độ lần lượt giảm khoảng 19% và 42% so với mẫu CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-700-50. Mẫu CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-700-50 thể hiện hoạt tính xúc tác tốt tương ứng với kích thước hạt nhỏ (kích thước hạt khoảng 0,2  $\mu\text{m}$ ) làm tăng diện tích tiếp xúc và

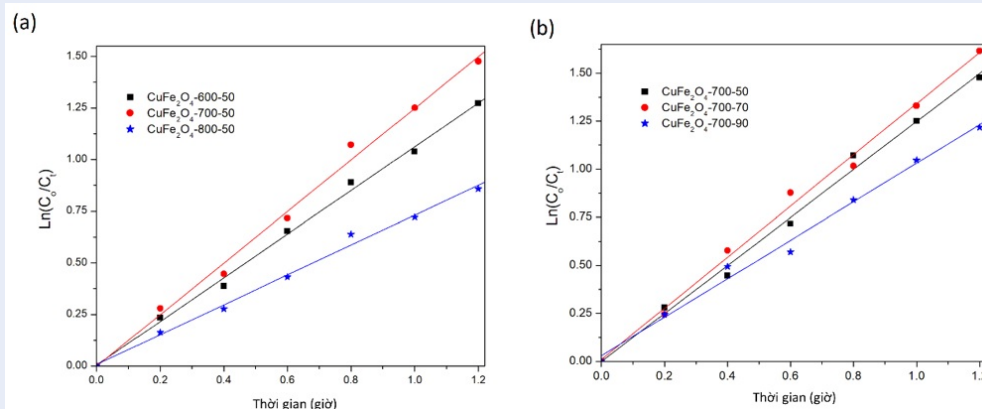
hàm lượng ion Fe<sup>3+</sup> trên bề mặt cao dẫn đến sự gia tăng nồng độ •OH. Mặc dù có kích thước hạt nhỏ hơn nhưng mẫu CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-600-50 có hoạt tính thấp hơn mẫu CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-700-50 vì hàm lượng ion Fe<sup>3+</sup> trên bề mặt thấp hơn, như trình bày ở kết quả phổ hồng ngoại. Mẫu CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-800-50 thể hiện hiệu quả thấp nhất so với các mẫu còn lại, tương ứng với kích thước hạt mẫu này khá lớn (0,2–0,5  $\mu\text{m}$ ) nên làm giảm diện tích tiếp xúc, dẫn đến hoạt tính xúc tác giảm.

Đối với các mẫu xử lý nhiệt ở 700 °C nhưng thay đổi tỷ lệ ethanol/nước, hoạt tính xúc tác tốt nhất ứng với mẫu CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-700-70. Các mẫu tổng hợp ở tỷ lệ thể tích ethanol/nước là 50% và 90% có hằng số tốc độ giảm tương ứng 6% và 25% so với mẫu CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-700-70. Như vậy, có thể thấy dây mẫu thay đổi tỷ lệ dung môi (CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-700-50, CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-700-70, CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-700-90) có sự thay đổi hoạt tính ít hơn so với dây mẫu thay đổi nhiệt độ nung (CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-600-50, CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-700-50, CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-800-50). Sự thay đổi ít về hoạt tính xúc tác của các mẫu khi thay đổi tỷ lệ dung môi có thể do sự thay đổi không nhiều về kích thước hạt.

Như vậy, việc sử dụng ethanol có hiệu quả rõ rệt trong việc giảm mức độ kết tụ và giảm mức độ phân tán của



**Hình 4:** Hình SEM của các mẫu: CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-600-0, CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-600-50, CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-700-50, CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-800-50, CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-700-70, CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-700-90



**Hình 5:** Đồ thị biểu diễn động học quá trình giảm cấp MB



**Bảng 2: Hằng số tốc độ phản ứng của phản ứng giảm cấp MB**

Mẫu xúc tác	Hằng số tốc độ phản ứng k (giờ <sup>-1</sup> )	Hiệu suất xử lý MB trong 1.5 giờ (%)
CuFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -600-50	1,06	79,77
CuFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -700-50	1,25	83,29
CuFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -800-50	0,72	64,01
CuFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -700-70	1,33	85,36
CuFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -700-90	1,00	75,85

kích thước hạt. Với tỷ lệ ethanol/nước là 50:50 hay 70:30, mức độ đa phân tán thấp hơn. Tuy nhiên, khi độ phân cực của dung môi giảm quá nhiều (tăng thể tích ethanol) dẫn đến sự thay đổi độ tan đột ngột của các tác chất, hiện tượng kết tủa không đồng thời và phản ứng pha rắn không hoàn toàn.

### KẾT LUẬN

Ferrite CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> tổng hợp từ tiền chất oxalate trong môi trường có ethanol cho thấy kích thước hạt phân bố trong khoảng hẹp. Như vậy, phương pháp đồng kết tủa trong hệ dung môi có độ phân cực kém có thể là phương pháp đơn giản nhưng hiệu quả trong việc thu hẹp mức độ đa phân tán. Bên cạnh đó, điều chỉnh hệ dung môi cũng góp phần làm thay đổi tốc độ tạo mầm, từ đó thay đổi vận tốc phản ứng pha rắn. Hiệu quả xúc tác của các mẫu phụ thuộc đồng thời vào nhiều yếu tố như kích thước hạt, lượng pha tạp và hàm lượng ion Fe<sup>3+</sup> trên bề mặt. Với hàm lượng pha spinel và nồng độ ion Fe<sup>3+</sup> trên bề mặt cao, cùng với kích thước hạt dao động vài trăm nm, các mẫu thể hiện khả năng giảm cấp MB dưới bức xạ UVA tốt.

### DANH MỤC TỪ VIẾT TẮT

MB: Methylene Blue  
 XRD: X-Ray Diffraction  
 FT-IR: Fourier-transform infrared spectroscopy (Quang phổ hồng ngoại)  
 SEM: Scanning Electron microscopy (Kính hiển vi điện tử quét)

### XUNG ĐỘT LỢI ÍCH

Các tác giả xác định không có xung đột lợi ích đối với các nghiên cứu, tác giả và công bố kết quả

### ĐÓNG GÓP CỦA CÁC TÁC GIẢ

Nghiên cứu này được thiết kế, lên ý tưởng bởi tác giả Trần Hồn Quốc và Nguyễn Thị Thanh Thủy. Tác giả Lê Văn Vĩnh tiến hành khảo sát thực nghiệm. Tác giả Phạm Nguyễn Hữu Thịnh và Nguyễn Thị Mai Loan thu thập số liệu và xử lý kết quả.

### 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 HH 2021-11.

### TÀI LIỆU THAM KHẢO

- Fenton HJH. Oxidation of tartaric acid in the presence of iron. *Journal of the Chemical Society Transactions*. 1984; 65:899-910; Available from: <https://doi.org/10.1039/CT8946500899>.
- Neyens E, Baevens J. A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. *Journal of Hazardous Materials*. 2003; 98(1-3):33-50; Available from: [https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(02\)00282-0](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(02)00282-0).
- Bautista P, Mohedano AF, Casas JA, Zazo JA, Rodriguez JJ. An overview of the application of Fenton oxidation to industrial wastewaters treatment. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. 2008; 83(10):1312-1338; Available from: <https://doi.org/10.1002/jctb.1988>.
- Pereira MC, Oliveira LCA, Murad E. Iron oxide catalysts: Fenton and Fenton-like reactions a review. *Clay Miner*. 2012; 47(3):285-302; Available from: <https://doi.org/10.1180/claymin.2012.047.3.01>.
- Faust BC, Hoigne J. Photolysis of Fe(III)-hydroxy complexes as sources of OH radicals in clouds, fog and rain. *Atmospheric Environment. Part A. General Topics*. 1990; 24(1):79-89; Available from: [https://doi.org/10.1016/0960-1686\(90\)90443-Q](https://doi.org/10.1016/0960-1686(90)90443-Q).
- Ruppert G, Bauer R, Heisler G. The photo-Fenton reaction - an effective photochemical wastewater treatment process. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 1993; 73(1):75-78; Available from: [https://doi.org/10.1016/1010-6030\(93\)80035-8](https://doi.org/10.1016/1010-6030(93)80035-8).
- Sun Y, Pignatello JJ. Photochemical reactions involved in the total mineralization of 2,4-D by Fe<sup>3+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV. *Environmental Science & Technology*. 1993; 27(2): 304-310; Available from: <https://doi.org/10.1021/es00039a010>.
- Gogate PR, Pandit AB. A review of imperative technologies for wastewater treatment II: hybrid methods. *Advances in Environmental Research*. 2004; 8(3-4):553-597; Available from: [https://doi.org/10.1016/S1093-0191\(03\)00031-5](https://doi.org/10.1016/S1093-0191(03)00031-5).
- Soon AN, Hameed BH. Heterogeneous catalytic treatment of synthetic dyes in aqueous media using Fenton and photo-assisted Fenton process. *Desalination*. 2011; 269(1-3):1-16; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.11.002>.
- Thomas N, Dionysiou DD, Pillai SC. Heterogeneous Fenton catalysts: A review of recent advances. *Journal of Hazardous Materials*. 2021; 404(Part B):124082; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124082>.
- Liu SQ, Feng LR, Xu N, Chen ZG, Wang XM. Magnetic nickel ferrite as a heterogeneous photo-Fenton catalyst for the degradation of rhodamine B in the presence of oxalic acid. *Chemical Engineering Journal*. 2012; 203(1):432-439; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.07.071>.

12. Dinh TT, Nguyen TQ, Quan GC, Nguyen VDN, Tran HQ, Le TK. Starch-assisted sol-gel synthesis of magnetic CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> powder as photo-Fenton catalysts in the presence of oxalic acid. *International Journal of Environmental Science and Technology*. 2017; 14:2613-2622; Available from: <https://doi.org/10.1007/s13762-017-1343-x>.
13. Ramankutty CG, Sugunan S. Surface properties and catalytic activity of ferrosinels of nickel, cobalt and copper, prepared by soft chemical methods. *Applied Catalysis A: General*. 2001; 218(1-2):39-51; Available from: [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(01\)00610-X](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(01)00610-X).
14. Pera-Titusa M, Garcia-Molina V, Banos M, Giménez J, Espluga S. Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes a general review. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2004; 47(4):219-256; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2003.09.010>.
15. Caddeo F, Loche D, Casula MF, Corrias A. Evidence of a cubic iron sub-lattice in t-CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> demonstrated by X-ray Absorption Fine Structure. *Scientific Reports*. 2018; 8:797; Available from: <https://doi.org/10.1038/s41598-017-19045-8>.
16. Dean J. A. *Lange's handbook of chemistry*. United States of America: McGraw-Hill Professional Publishing; 1998;

# The impact of H<sub>2</sub>O/C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH solvents on the properties of Fenton CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> photocatalysts for the degradation reaction of methylene blue

Le Van Vinh, Tran Hon Quoc, Phạm Nguyen Huu Thinh, Nguyen Thi Mai Loan, Nguyen Thi Thanh Thuy\*



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

## ABSTRACT

This paper reported a simple method of co-precipitation in aqueous and ethanol solvent systems to prepare a catalyze CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> heterogeneous Fenton used for the degradation reaction of methylene blue (MB). The mixtures of oxalate precursors were prepared from the corresponding sulfate salts and oxalic acid in the solvent system of H<sub>2</sub>O/C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH. The heat treatment of the precursor mixtures was carried out at 600, 700, and 800 °C in the surrounding atmosphere. The change in the volume ratio of water and ethanol with the tendency to gradually decrease the volume of water lead to a decrease in the polarity of the solvent and affected the precursors' precipitation as well as the solid phase reaction. The decrease in the solvent polarity resulted in a slight increase of the particle size and a reduction of the crystallinity. The experimental results showed that the water-ethanol solvent system had the effect of reducing the degree of dispersion in terms of the particle size. Meanwhile, the increase of the precursor calcination temperature resulted in the increased grain size and the higher concentration of Fe<sup>3+</sup> ions on the surface compared with samples heat-treated at 600 and 800 °C. Samples, prepared from the solvent system with the ethanol-water volume of 50% or 70%, and then were calcined at 700 °C, showed good catalytic ability for the MB decomposition reaction irradiated by UVA rays and oxalic acid being used as an oxidizing agent. The MB processing efficiency after 90 minutes was 85%.

**Key words:** ferrite, CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Fenton catalyst, solvent, oxalic acid

University of Science, VNU-HCM,  
Vietnam

## Correspondence

Nguyen Thi Thanh Thuy, University of  
Science, VNU-HCM, Vietnam

Email: ntthuy@hcmus.edu.vn

## History

- Received: 15-11-2021
- Accepted: 08-6-2022
- Published: 30-6-2022

DOI : 10.32508/stdjns.v6i2.1148



## 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 :** Vinh L V, Quoc T H, Thinh P N H, Loan N T M, Thuy N T T. **The impact of H<sub>2</sub>O/C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH solvents on the properties of Fenton CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> photocatalysts for the degradation reaction of methylene blue.** *Sci. Tech. Dev. J. - Nat. Sci.*; 2022, 6(2)1095-2102.