

TỔNG HỢP VẬT LIỆU NANOCOMPOSITE MgFe_2O_4 /BENTONITE ĐỂ PHÂN HUỖ METHYLENE BLUE BẰNG PHẢN ỨNG QUANG XÚC TÁC

Đến tòa soạn 10-05-2024

Nguyễn Thị Tố Loan^{1*}, Nguyễn Thị Hiền Lan¹, Ngân Hoàng Mỹ Linh¹,
Đinh Thuý Vân¹, Nguyễn Thị Thanh Hương¹, Nguyễn Thị Thuý Hằng², Đỗ Huy Học³

¹Khoa Hóa học, Trường Đại học Sư phạm- Đại học Thái Nguyên

²Trường Đại học Kỹ thuật Công nghiệp-Đại học Thái Nguyên

³Phòng Giáo dục và Đào tạo thành phố Lào Cai

*Email:Loanntt@tnue.edu.vn

SUMMARY

FACILE SYNTHESIS OF MgFe_2O_4 /BENTONITE NANOCOMPOSITES AND THEIR UTILIZATION FOR PHOTOCATALYTIC DEGRADATION OF METHYLENE BLUE DYE

Bentonite is an abundant and inexpensive natural clay mineral with a high specific surface area with a layered structure, large specific surface area, good adsorption capacity, and high ion exchange capacity. A solution of incorporating MgFe_2O_4 into bentonite matrix was implemented to enhance the efficiency of methylene blue dye treatment in aqueous media. The present study was aimed at synthesizing MgFe_2O_4 substituted bentonite material by solution combustion method. The prepared samples of MgFe_2O_4 /bentonite nanocomposites were featured using XRD, FTIR, SEM, VSM, DRS, and BET. The obtained results indicated that the composite material was successfully synthesized and possessed the properties of MgFe_2O_4 and bentonite. After the experiment, the highest MB degradation rate was 93.44% at optimal conditions for 180 min under visible light in the presence of H_2O_2 . This study shows that the advantages of composite materials between ferrite and bentonite are enhanced adsorption on the material surface, increased stability, and high reusability. The composite MgFe_2O_4 /bentonite promises potential application to treat organic pollutants in water.

Keywords: Bentonite; MgFe_2O_4 ; Organic dyes; Water pollution; Photocatalytic degradation

I. MỞ ĐẦU

Các spinel ferrite với công thức tổng quát là MFe_2O_4 (M là các ion kim loại hoá trị II) đã và đang thu hút sự chú ý của nhiều nhóm nghiên cứu do những ứng dụng phong phú của chúng, nhất là trong lĩnh vực xử lý môi trường [1]. Ưu điểm của các ferrite là có tính ổn định cao, tính chất từ vượt trội và giá trị năng lượng

vùng cấm nhỏ [2]. Nhiều ferrite đã được sử dụng làm chất quang xúc tác phân huỷ các hợp chất hữu cơ ô nhiễm có hiệu quả [3,4]. Mặc dù có nhiều ưu điểm nhưng các ferrite cũng có hạn chế là dung lượng hấp phụ thấp và thường bị kết tụ với nhau do tương tác từ. Để khắc phục hạn chế của ferrite, một trong các phương pháp là

tạo composite với một chất mang để tăng cường khả năng hấp phụ, giảm sự kết tụ của ferrite, cải thiện khả năng thu hồi và tái sử dụng của vật liệu [5]. Bentonite là một trong số chất mang đáp ứng được các yêu cầu trên do nó có độ bền cao và dung lượng hấp phụ cao [3]. Đặc trưng cấu trúc, tính chất, khả năng phân hủy methylene blue và tái sử dụng của vật liệu $\text{MgFe}_2\text{O}_4/\text{Bentonite}$ được chúng tôi trình bày trong nghiên cứu này.

II. THỰC NGHIỆM

2.1. Hoá chất

$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Merck), $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Merck), $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ (Merck); methylene blue $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S}$ (Merck); H_2O_2 30% (Trung Quốc); bentonite (Ấn Độ); EDTA (Merck); ascorbic acid (Merck), isopropyl alcohol (Trung Quốc). Các hóa chất trên đều thuộc loại tinh khiết hóa học.

2.2. Tổng hợp vật liệu MgFe_2O_4 và $\text{MgFe}_2\text{O}_4/\text{bentonite}$

Mẫu MgFe_2O_4 tinh khiết được tổng hợp như sau: Lấy 8,008 gam urea hòa tan bằng nước cất, thêm 5,120 gam $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ và 16,158 gam $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Hỗn hợp được khuấy gia nhiệt trong 5 giờ ở 70°C . Sấy khô mẫu ở 70°C và nung ở 500°C trong 3 giờ, thu được chất rắn, được kí hiệu là MgB0 [6].

Các mẫu composite được tổng hợp với lượng muối nitrate, urea được lấy như đối với mẫu MgB0 . Lượng bentonite (0,150 gam) được cho vào 80 mL dung dịch NH_3 và rung siêu âm 15 phút, sau đó thêm vào dung dịch của muối nitrate, urea. Hỗn hợp được khuấy sau đó nung ở cùng điều kiện với mẫu MgB0 , thu được vật liệu $\text{MgFe}_2\text{O}_4/\text{Bentonite}$, kí hiệu là MgB1 [7]. Các mẫu MgB2 , MgB3 được tổng hợp trong cùng điều kiện trên nhưng với lượng bentonite trong mẫu tương ứng là 0,250 gam và 0,500 gam.

2.3. Các phương pháp nghiên cứu

Thành phần pha của các mẫu được xác định bằng phương pháp nhiễu xạ Ronghen (XRD). Hình thái học của các mẫu được xác định bằng phép đo hiển vi điện tử quét (SEM). Thành phần của các nguyên tố trong mẫu được xác định bằng phổ tán xạ năng lượng tia X (EDX). Năng lượng vùng cấm của các mẫu được xác định qua số liệu đo phổ phản xạ khuếch tán UV-Vis (DRS). Tính chất từ của mẫu được xác định qua phép đo trên hệ từ kế mẫu rung (VSM). Tính chất liên kết của mẫu được xác định qua phổ hồng ngoại (IR) bằng cách ép viên với KBr. Dựa vào phương pháp Brunauer- Emmett-Teller (BET) và Barrett-Joyner-Halenda (BJH), chúng tôi xác định được diện tích bề mặt riêng, đường kính lỗ xốp của các mẫu vật liệu.

2.4. Nghiên cứu khả năng phân huỷ methylene blue

Chúng tôi tiến hành xác định thời gian đạt cân bằng hấp phụ của các vật liệu như sau: Thêm 0,100 gam từng vật liệu $\text{MgB0} \div \text{MgB3}$ vào các bình có chứa sẵn 100 mL dung dịch methylene blue $10,0 \text{ mg.L}^{-1}$. Các bình được khuấy trong bóng tối ở nhiệt độ phòng. Sau một khoảng thời gian, chúng tôi trích mẫu, đo độ hấp thụ quang để xác định được nồng độ của methylene blue (MB) còn lại dựa vào đường chuẩn. Hiệu suất hấp phụ MB của các vật liệu được xác định bằng công thức sau:

$$H = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100\% \quad (1)$$

Trong đó: C_0 là nồng độ của methylene blue tại $t = 0$; C_t là nồng độ của methylene blue sau t (phút).

Các thí nghiệm đánh giá về khả năng phân huỷ MB khi có mặt các vật liệu $\text{MgB0} \div \text{MgB3}$ được tiến hành ở nhiệt độ phòng với các thông số cụ thể như sau: khối lượng chất xúc tác là 0,1 gam, thể tích dung dịch MB $10,0 \text{ mg.L}^{-1}$ ($\text{pH}=7$) là

100 mL. Lượng dung dịch H_2O_2 30% là 1,0 mL được thêm vào sau khi cân bằng hấp phụ được thiết lập và chiếu sáng hệ bằng đèn Led ($P = 30W$, $\lambda > 420$ nm, đặt cách bề mặt mẫu 15 cm). Hiệu suất phân hủy methylene blue trên các mẫu được tính theo công thức sau:

$$H = \frac{C_{cb} - C_t}{C_{cb}} \times 100\% \quad (2)$$

Trong đó: C_{cb} là nồng độ của methylene blue tại thời điểm đạt cân bằng hấp phụ. C_t là nồng độ của methylene blue tại thời gian t.

Ảnh hưởng của khối lượng vật liệu MgB2 đến hiệu suất quang xúc tác phân hủy MB được tiến hành trong điều kiện tương tự mô tả ở trên với lượng vật liệu MgB2 lần lượt là 0,050; 0,100 và 0,150 gam.

Lượng H_2O_2 30% cũng được khảo sát với thể tích lần lượt là 0,5; 1,0 và 1,5 mL trong điều kiện tương tự như trên.

Để tìm hiểu cơ chế của phản ứng, chúng tôi đã đánh giá ảnh hưởng của các gốc tự do đến quá trình phân hủy methylene blue. Điều kiện phản ứng được tiến hành tương tự như mô tả ở trên nhưng có bổ sung vào

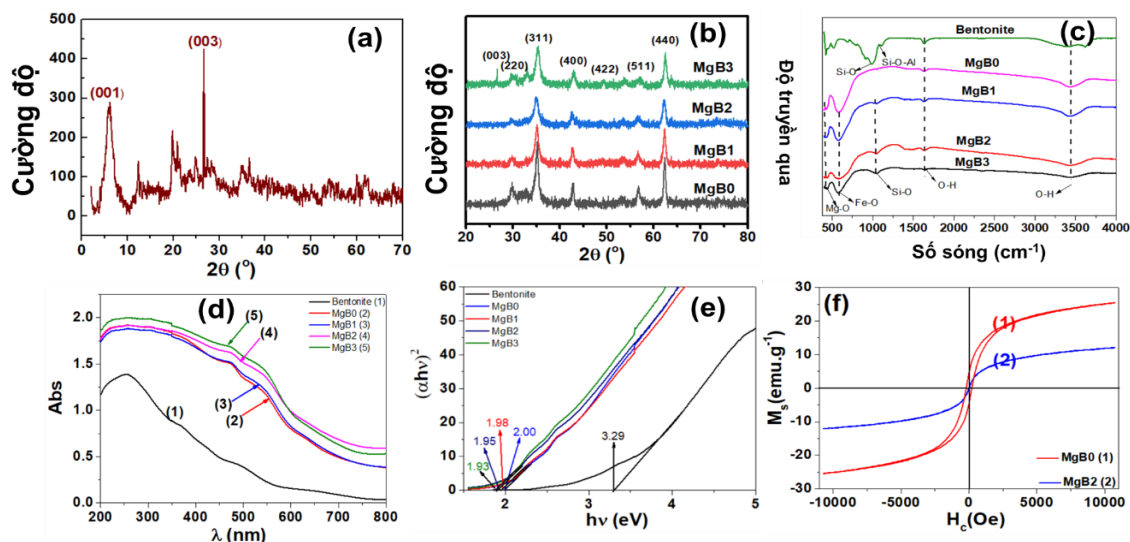
hệ một lượng các chất sau có nồng độ 1 mM là isopropyl alcohol (IPA), ascorbic acid (AA) và ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) [8].

Vật liệu sau khi sử dụng được thu hồi bằng nam châm, rồi rửa sạch bằng nước cất, ethanol và được sấy ở nhiệt độ $70^\circ C$. Khả năng tái sử dụng của vật liệu được tiến hành trong điều kiện như trên.

III. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Đặc trưng của vật liệu

Giản đồ XRD của bentonite và các mẫu MgB0 ÷ MgB3 được đưa ra ở Hình 1(a,b). Trên Hình 1a cho thấy, có xuất hiện peak đặc trưng ở góc 2θ là 6° (001) và $26,6^\circ$ (003) trong bentonite [9]. Sự xuất hiện của pha $MgFe_2O_4$ trong mẫu MgB0 và các mẫu composite MgB1 ÷ MgB3 được thể hiện ở các đỉnh nhiễu xạ ứng với góc 2θ tương ứng là $30,1^\circ$; $35,4^\circ$; $43,1^\circ$; $53,5^\circ$; 57° và $62,6^\circ$, đặc trưng cho cấu trúc cubic của $MgFe_2O_4$ (thẻ chuẩn số 01-071-1232) [10]. Tuy nhiên, có sự giảm cường độ nhiễu xạ của các mẫu composite so với mẫu $MgFe_2O_4$ tinh khiết. Điều này chứng tỏ đã có sự tương tác giữa $MgFe_2O_4$ và bentonite [9-12]. Đỉnh nhiễu xạ ở góc $2\theta = 26,6$ chỉ



Hình 1. Giản đồ XRD (a,b), phổ IR (c), phổ UV-Vis (d) và DRS (e) và đường cong từ trễ (f) của bentonite các mẫu MgB0, MgB1, MgB2, MgB3

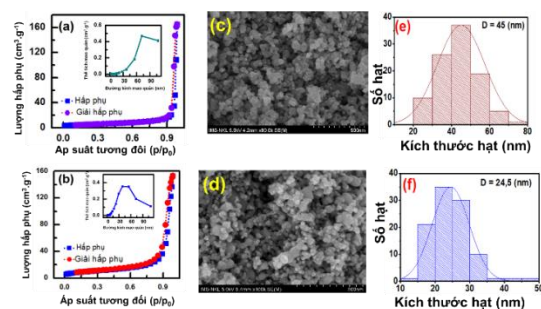
xuất hiện trên giản đồ XRD của mẫu MgB3 nhưng không xuất hiện trên mẫu MgB1 và MgB2 do lượng bentonite trong mẫu nhỏ. Phương trình Debye -Scherer được sử dụng để tính kích thước tinh thể của các vật liệu MgB0 ÷ MgB3 ở đỉnh nhiễu xạ ứng với mặt mạng (311). Kết quả thu được kích thước tinh thể của các mẫu MgB1 là 10,1 nm; MgB2 là 8,6 nm; MgB3 là 10,4 nm và đều nhỏ hơn so với MgB0 (14,5 nm). M.F. Hossain và cộng sự [7] cũng đã nghiên cứu ảnh hưởng của lượng bentonite đến kích thước tinh thể của ZnFe₂O₄. Kích thước tinh thể của ZnFe₂O₄ trong các mẫu chứa 2, 4, 6% bentonite là 26,49 ÷ 23,18 nm, đều nhỏ hơn so với của mẫu tinh khiết ZnFe₂O₄ (30,3 nm). Nguyên nhân là do sự phân tán các lớp montmorillonite (MMT) trong bentonite đã hạn chế sự hình thành các cụm hạt sol lớn hơn trong quá trình tạo gel, làm hạn chế sự hình thành các tinh thể lớn hơn trong quá trình đốt cháy.

Hình 1c cho thấy số sóng ở 3404 và 1633 cm⁻¹ đặc trưng cho dao động của O-H trong phân tử nước có trên bề mặt bentonite [9]. Sự có mặt của nhóm diocta và SiO₂ trong bentonite tìm thấy ở số sóng 910 và 985 cm⁻¹, của Si-O-Al ở 1109 cm⁻¹ [10]. Các liên kết M-O (M=Fe, Mg) trong các hốc tứ diện và hốc bát diện của mẫu MgB0 xuất hiện ở 572 cm⁻¹ và 426 cm⁻¹ [13,14]. Trong các mẫu vật liệu composite từ MgB1 ÷ MgB3, đều quan sát được sự xuất hiện của các số sóng đặc trưng cho các liên kết M-O, O-H, Si-O-Al (Hình 1c).

Giá trị số sóng đặc trưng cho dao động của liên kết M-O ở cả hốc tứ diện và bát diện của các mẫu MgB1 ÷ MgB3 đều có thay đổi. Điều này cho thấy các lớp montmorillonite trong bentonite đã ảnh hưởng đến dao động của các liên kết M-O. Ngoài ra, trên phổ IR của các mẫu MgB1 ÷ MgB3 quan sát được sự chuyển dịch của số sóng đặc trưng cho dao động của liên kết Si-O-Al (1109 cm⁻¹) về vùng

số sóng thấp hơn (1045-1051 cm⁻¹). Như vậy có thể cho rằng có sự hình thành composite giữa MgFe₂O₄ và bentonite [9].

Từ dữ liệu đo phổ phản xạ khuếch tán UV-Vis (Hình 1d), chúng tôi xác định năng lượng vùng cấm của các mẫu theo phương pháp của Tauc [8], kết quả đưa ra ở Hình 1e. Kết quả tính toán cho thấy, năng lượng vùng cấm của bentonite là 3,29 eV, của MgFe₂O₄ tinh khiết là 2,00 eV. Khi kết hợp hai vật liệu này tạo ra vật liệu composite có năng lượng vùng cấm khoảng 1,93 ÷ 1,98 eV.



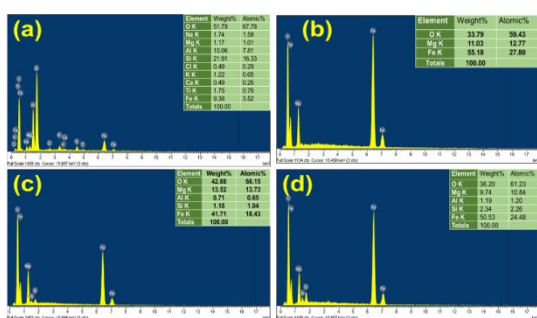
Hình 2. Đường đẳng nhiệt hấp phụ - khử hấp phụ N₂, ảnh SEM và sự phân bố kích thước hạt của mẫu MgB0 (a,c,e) và MgB2 (b,d,f)

Các thông số về tính chất từ của mẫu MgB0 và MgB2 được xác định từ đường cong từ trễ (Hình 1f). Với mẫu MgB0 chứa MgFe₂O₄ tinh khiết, độ bão hòa từ thu được là 25,6 emu.g⁻¹. Khi cho MgFe₂O₄ kết hợp với bentonite trong mẫu MgB2 thì độ bão hòa từ của MgFe₂O₄ giảm xuống, chỉ còn 12,09 emu.g⁻¹. Nguyên nhân là do sự có mặt của lượng bentonite không có tính chất từ gây ra [9], [12], [16]. Kết quả này cũng phù hợp với kết quả của nhóm tác giả [17].

Hình 2a,b là đường đẳng nhiệt hấp phụ - giải hấp phụ khí N₂ ở 77 K và sự phân bố đường kính mao quản của mẫu MgB0 và MgB2. Theo phân loại của IUPAC, hai mẫu MgB0 và MgB2 có đường đẳng nhiệt thuộc loại IV đặc trưng cho vật liệu mao quản trung bình. Diện tích bề mặt riêng của mẫu MgB2 (34,89 m².g⁻¹) lớn hơn so

với MgB0 ($19,32 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$). Tổng thể tích mao quản và đường kính mao quản trung bình của mẫu MgB2 tương ứng là $0,2354 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$; $29,87 \text{ nm}$, nhỏ hơn so với của mẫu MgB0 ($0,2544 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$; $59,14 \text{ nm}$). Với sự tăng diện tích bề mặt riêng, giảm thể tích và đường kính mao quản hứa hẹn mẫu MgB2 có khả năng hấp phụ tốt hơn mẫu MgB0. Nhóm tác giả [8] cũng tổng hợp và nghiên cứu vật liệu composite của MgFe_2O_4 và bentonite. Kết quả thu được diện tích bề mặt riêng của mẫu $\text{MgFe}_2\text{O}_4/\text{bentonite}$ là $87,1 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, cao hơn nhiều so với của MgFe_2O_4 tinh khiết ($34,4 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$). Hiện tượng tăng diện tích bề mặt riêng của vật liệu composite so với mẫu ferrite tinh khiết cũng được tác giả [15] công bố khi nghiên cứu về vật liệu $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{Bentonite}$.

Hình thái học của mẫu MgB0 và MgB2 được đưa ra ở Hình 2c,d cho thấy, các hạt MgFe_2O_4 hình đa giác được phân bố khá đồng đều. Sự kết tụ của các hạt ferrite trong mẫu MgB2 giảm hơn so với mẫu MgFe_2O_4 tinh khiết. Kích thước hạt trung bình của mẫu MgB2 ($24,5 \text{ nm}$) nhỏ hơn so với mẫu MgB0 ($45,0 \text{ nm}$) (Hình 2e,f). Kết quả này cũng phù hợp với kết quả tính toán từ giản đồ XRD.



Hình 3. Phổ EDX của bentonite (a), MgB0 (b), MgB1(c), MgB2 (d)

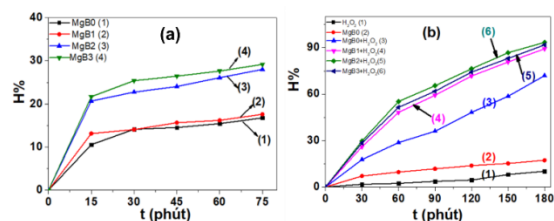
Sự có mặt của các nguyên tố trong các mẫu vật liệu được đưa ra ở Hình 3. Trên phổ EDX của bentonite (Hình 3a) đã quan sát được sự xuất hiện của O (51,79%), Si (21,91%), Al (10,06%), Fe (9,38%) và

một số nguyên tố có hàm lượng $< 2\%$. Sự có mặt của Mg (11,03%), Fe (55,18%) và O (33,79%) trong mẫu MgB0 cũng đã được xác nhận. Trong hai mẫu composite là MgB1, MgB2 (Hình 3c,d), ngoài các nguyên tố Mg, Fe, O còn thấy có mặt của Si, Al với lượng khác nhau.

3.2. Hoạt tính quang xúc tác phân hủy methylene blue của các mẫu

a. Xác định thời gian đạt cân bằng hấp phụ

Hiệu suất hấp phụ của các vật liệu theo thời gian được đưa ra ở Hình 4a. Từ đó chúng tôi chọn thời gian đạt cân bằng hấp phụ là 60 phút cho các vật liệu MgB0 ÷ MgB3.



Hình 4. Hiệu suất hấp phụ MB (a) và hiệu suất quang xúc tác phân hủy MB (b) khi chỉ có mặt H_2O_2 và khi đồng thời có mặt H_2O_2 và vật liệu MgB0 ÷ MgB3

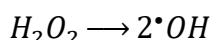
b. Ảnh hưởng của lượng bentonite

Hình 4b đưa ra kết quả tính hiệu suất phân hủy MB sau 180 phút chiếu sáng. Khi chỉ có mặt H_2O_2 hoặc MgB0 hiệu suất phân hủy MB chỉ đạt tương ứng là 10,21% và 17,29%. Khi có mặt đồng thời H_2O_2 và MgFe_2O_4 tinh khiết (mẫu MgB0) số phân tử MB bị phân hủy đạt 71,94%. Trong khi đó với các mẫu composite chứa MgFe_2O_4 và bentonite, lượng MB bị phân hủy cao hơn nhiều so với mẫu MgFe_2O_4 tinh khiết, đạt 89,22%; 93,44% và 91,76% đối với các mẫu tương ứng là MgB1, MgB2 và MgB3. Điều này cho thấy, với sự có mặt của bentonite đã giúp cải thiện đáng kể khả năng phân hủy MB của MgFe_2O_4 . Kết quả này có thể được lý giải là do sự có mặt của bentonite đã làm các

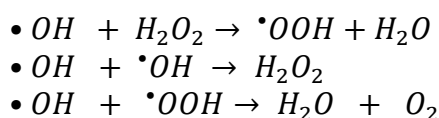
hạt MgFe_2O_4 kết tụ giảm, làm tăng diện tích bề mặt của vật liệu, tạo điều kiện thuận lợi cho quá trình hấp phụ các phân tử methylene blue [6,14]. Điều này phù hợp với kết quả thu được từ ảnh SEM và đo diện tích bề mặt riêng của mẫu MgB0 và MgB2 (Hình 2). Trong cùng điều kiện nghiên cứu, mẫu MgB2 cho hiệu suất quang xúc tác cao nhất nên chúng tôi chọn để nghiên cứu ảnh hưởng của khối lượng vật liệu, lượng H_2O_2 .

c. Ảnh hưởng của một số yếu tố khác

Ảnh hưởng của lượng H_2O_2 và khối lượng chất xúc tác MgB2 đến khả năng phân hủy methylene blue được đưa ra ở Hình 5. Kết quả cho thấy, khi tăng thể tích H_2O_2 thì số phân tử methylene blue bị phân hủy tăng và đạt cao nhất khi thể tích H_2O_2 là 1,0 mL (Hình 5a). Điều này được giải thích là do H_2O_2 tăng sẽ làm tăng quá trình phân hủy ra gốc $\cdot\text{OH}$, là tác nhân oxi hoá mạnh, giúp cho quá trình phân hủy methylene blue diễn ra mạnh hơn [6].



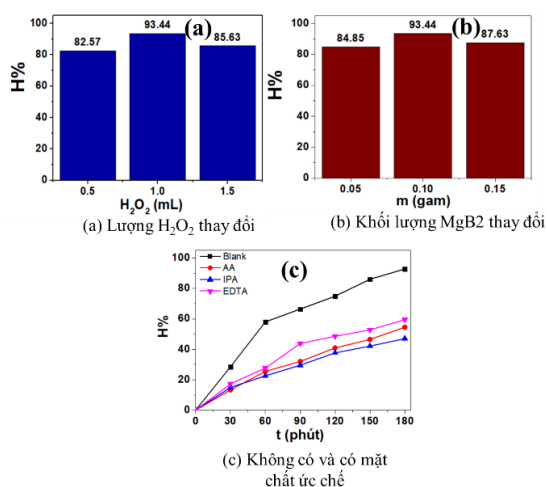
Tuy nhiên, nếu lượng H_2O_2 tăng quá nhiều thì các gốc tự do $\cdot\text{OH}$ được sinh ra lại tham gia vào các quá trình sau đây nên lượng $\cdot\text{OH}$ lại giảm và làm cho hiệu suất quang xúc tác giảm.



Khối lượng vật liệu cũng ảnh hưởng đến hiệu suất phân hủy MB, điều này được thể hiện trên Hình 5b. Kết quả cho thấy, sau khi được chiếu sáng 180 phút, với sự có mặt đồng thời của H_2O_2 và vật liệu MgB2 với khối lượng 0,050 gam thì hiệu suất phân hủy MB đạt 84,85% và tăng lên 93,44% khi lượng vật liệu này tăng lên 0,100 gam. Có thể giải thích là do với cùng một thể tích, khi khối lượng ferrite tăng, diện tích bề mặt tiếp xúc với methylene blue cũng tăng, làm tăng khả

năng hấp phụ và kích hoạt các phản ứng xảy ra trên bề mặt vật liệu, nên hoạt tính quang xúc tác tăng. Tuy nhiên, khi tiếp tục tăng khối lượng chất xúc tác lên 0,150 gam thì khả năng phân hủy methylene blue lại giảm, chỉ còn 87,63%. Hiện tượng này được giải thích là do khi lượng ferrite tăng quá nhiều làm cho chúng khó phân tán đều trong môi trường, giảm khả năng hấp thụ ánh sáng do che khuất lẫn nhau và sự tái kết hợp giữa electron và lỗ trống tăng [9,18].

Qua kết quả khảo sát chúng tôi thu được điều kiện để quá trình phân hủy methylene blue đạt tối ưu là 1,0 mL H_2O_2 30% và 0,100 gam MgB2 .



Hình 5. Hiệu suất phân hủy MB sau 180 phút chiếu sáng với sự có mặt của vật liệu MgB2 và H_2O_2 trong các điều kiện khác nhau

d. Đề xuất cơ chế phản ứng

Chúng tôi đã tiến hành thí nghiệm để đánh giá vai trò của $\cdot\text{O}_2^-$, $\cdot\text{OH}$ và h^+ bằng cách thêm vào hệ $\text{MgB2}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{LED}$ các chất ức chế là EDTA, IPA và AA.

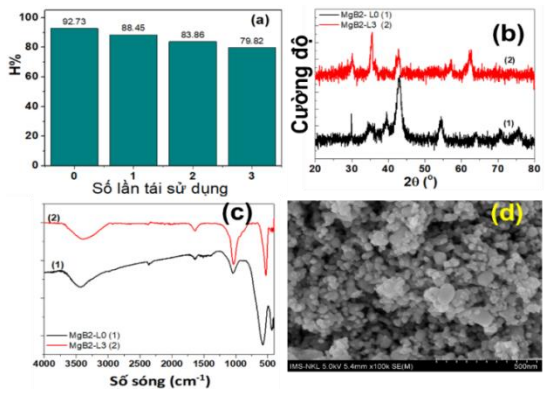
Hình 5c cho thấy, hiệu suất phân hủy methylene blue của hệ khi không có mặt chất ức chế là 92,73% và giảm còn 54,56% khi có mặt AA; 59,44% khi có mặt EDTA và 47,03 % khi có mặt IPA. Điều này cho thấy, các gốc tự do ($\cdot\text{O}_2^-$, $\cdot\text{OH}$) và lỗ trống h^+ đều đóng vai trò quan

trọng trong quá trình phân hủy methylene blue của hệ. Một số tác giả cũng đã công bố kết quả nghiên cứu về ảnh hưởng của $\cdot\text{O}_2^-$, $\cdot\text{OH}$ và h^+ đến hiệu suất quang xúc tác trên hệ xúc tác $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{Bentonite}$ [11] và $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{Bentonite}$ [16]. Dựa trên kết quả nghiên cứu trên, chúng tôi đưa ra giả thiết quá trình phân hủy MB dưới ánh sáng khả kiến trên vật liệu $\text{MgFe}_2\text{O}_4/\text{Bentonite}$ khi có mặt H_2O_2 như sau:

- (1) $\text{MgFe}_2\text{O}_4/\text{bentonite} + [\text{MB} + \text{H}_2\text{O}] \rightarrow \text{MgFe}_2\text{O}_4/\text{bentonite-MB}$
- (2) $\text{MgFe}_2\text{O}_4/\text{bentonite} + \text{h}\nu \rightarrow \text{e}^- + \text{h}^+$
- (3) $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{e}^- \rightarrow \cdot\text{OH} + \text{OH}^-$
- (4) $\text{O}_2 + \text{e}^- \rightarrow \cdot\text{O}_2^-$
- (5) $\text{h}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \cdot\text{OH}$
- (6) $\text{h}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \cdot\text{OH}$
- (7) $\text{MB} + (\cdot\text{OH}, \cdot\text{O}_2^-, \text{h}^+) \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

3.3. Tái sử dụng vật liệu

Vật liệu MgB_2 sau các lần sử dụng được thu hồi bằng nam châm và đánh giá khả năng phân hủy methylene blue, kết quả được đưa ra ở Hình 6a. Sau 3 lần tái sử dụng, hiệu suất phân hủy MB giảm từ 92,73% đến 79,82%.



Hình 6. Biểu đồ hiệu suất phân hủy MB và giản đồ XRD (b), phổ IR (c) và ảnh SEM (d) của vật liệu MgB_2 sau 3 lần tái sử dụng

Thành phần pha, hình thái bề mặt của vật liệu MgB_2 (Hình 6b,c,d) hầu như không

thay đổi sau 3 lần tái sử dụng. Điều này cho thấy, vật liệu composite $\text{MgFe}_2\text{O}_4/\text{Bentonite}$ có độ bền cao, hoạt tính quang xúc tác tốt và có nhiều tiềm năng để xử lý các chất hữu cơ ô nhiễm trong nước thải.

Kết quả so sánh hoạt tính quang xúc tác phân hủy hợp chất hữu cơ của một số vật liệu composite chứa MgFe_2O_4 được đưa ra ở Bảng 1. Từ kết quả so sánh có thể thấy rằng, vật liệu $\text{MgFe}_2\text{O}_4/\text{Bentonite}$ đã tổng hợp được có khả năng phân hủy hợp chất hữu cơ cao, có thể dùng trong thực tiễn để xử lý nước bị ô nhiễm khi được nghiên cứu sâu hơn.

Bảng 1. So sánh về hiệu suất phân hủy hợp chất hữu cơ của một số vật liệu chứa MgFe_2O_4

Vật liệu	Điều kiện thí nghiệm	Hiệu suất (%)	Tài liệu tham khảo
MgFe_2O_4	Methylene blue (MB) 10 mg.L ⁻¹ , lượng xúc tác 0,5 g.L ⁻¹ , 240 phút	89,73	[6]
MgFe_2O_4	Congo Red (CR) 10 mg.L ⁻¹ , lượng xúc tác 0,02 g.L ⁻¹ , 180 phút	99,62	[9]
$\text{MgFe}_2\text{O}_4/\text{CuFe}_2\text{O}_4$	Acid orange 7 (AO7) 0,1 mM, lượng xúc tác 0,8 g/L, 60 phút	91,96	[19]
$\text{MgFe}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$	Methyl orange (MO) 10 mg.L ⁻¹ , lượng xúc tác 0,25 g.L ⁻¹ , 120 phút	78,0	[20]
$\text{MgFe}_2\text{O}_4/\text{Bentonite}$	MB 10 mg.L ⁻¹ , lượng xúc tác 1,0 g.L ⁻¹ , 180 phút	93,44	Nghiên cứu này

IV. KẾT LUẬN

Đã tổng hợp thành công và nghiên cứu đặc trưng về cấu trúc, hình thái học, tính chất quang, từ tính của các mẫu vật liệu là MgFe_2O_4 và $\text{MgFe}_2\text{O}_4/\text{bentonite}$ bằng một số phương pháp vật lý và hóa lý. Kết quả nghiên cứu cho thấy, với sự có mặt của

bentonite đã làm giảm kích thước hạt, tăng diện tích bề mặt riêng và giảm năng lượng vùng cấm của MgFe_2O_4 . Sau 180 phút chiếu sáng, với sự có mặt H_2O_2 , hiệu suất phân hủy MB của các vật liệu MgB1, MgB2 và MgB3 đều cao hơn so với của vật liệu MgFe_2O_4 tinh khiết do sự kết tụ của hạt ferrite giảm, các hạt phân tán tốt hơn, khả năng hấp phụ các chất hữu cơ trên bề mặt vật liệu tăng. Đã xác định được điều kiện tối ưu của quá trình quang xúc tác phân hủy MB là 0,100 gam vật liệu MgB2, 1,0 mL H_2O_2 30%. Các gốc tự do $\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{O}_2^-$ và h^+ đều có vai trò quan trọng đối với sự phân hủy methylene blue khi có mặt của vật liệu MgB2. Vật liệu MgFe_2O_4 /bentonite hứa hẹn là chất quang xúc tác tốt để xử lý các hợp chất hữu cơ gây ô nhiễm trong môi trường nước.

Lời cảm ơn: Nghiên cứu này được tài trợ bởi Bộ Giáo dục và Đào tạo trong đề tài mã số B2024-TNA-11.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Daphne Hermosilla, Changseok Han, Mallikarjuna N. Nadagouda, Libor Machala, Antonio Gasco, Pablo Campo, Dionysios D. Dionysiou, (2020). Environmentally friendly synthesized and magnetically recoverable designed ferrite photo-catalysts for wastewater treatment applications. *Journal of Hazardous Materials*, **381**, 121200.
- [2] Shameran Jamal Salih, Wali M. Mahmood, (2023). Review on magnetic spinel ferrite (MFe_2O_4) nanoparticles: From synthesis to application. *Heliyon*, **9**, e16601.
- [3] Jianwei Cheng, Wenhao Hou, Xinrui Zheng, Roman Fediuk, Yi Qin, Zu-yun Chen, Wanxin Song, (2024). Preparation and characterization analysis of modified bentonite-based powder for improving explosion suppression effects. *Powder Technology*, 119758.
- [4] N Adarshgowda, H.S. Bhojya Naik, G Vishnu, S Hareeshanaik, (2024). Green synthesized manganese-doped cobalt ferrite photocatalysts for light driven degradation of dye and optoelectronic studies. *Ceramics International*, **50**(12), 22060-22076.
- [5] Junyuan Guo, Yihua Chen, Wenjing Chen, Ziyi Chen, Fengyuan Gao, Jin Wang, Yuting Fu, (2023). CoFe_2O_4 /MWCNTs as peroxymonosulfate activator for sulfadiazine degradation in wastewater: Performance, mechanisms, degradation pathway, and products toxicity assessment. *Journal of Alloys and Compounds*, **960**, 170868.
- [6] Loan T. T. Nguyen, Lan T. H. Nguyen, Nhuong Chu Manh, Dung Nguyen Quoc, Hai Nguyen Quang, Hang T. T. Nguyen, Duy Chinh Nguyen, Long Giang Bach, (2019). A Facile Synthesis, Characterization, and Photocatalytic Activity of Magnesium Ferrite Nanoparticles via the Solution Combustion Method. *Journal of Chemistry*, **2019**, 1-8.
- [7] M.F. Hossain, T.C. Paul, M.N.I. Khan, S. Islam, P. Balam, (2021). Magnetic and dielectric properties of ZnFe_2O_4 /nanoclay composites synthesized via sol-gel autocombustion. *Materials Chemistry and Physics*, **271**, 124914.
- [8] Khushboo, Manpreet Kaur, Kiran Jeet, (2022). Mechanistic insight into adsorption and photocatalytic potential of magnesium ferrite-bentonite nanocomposite. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **425**, 113717.
- [9] F. Riyanti, N.Nurhidayah, W. Purwaningrum, N.Yuliasari, P.L.Hariani, (2023). MgFe_2O_4 Magnetic Catalyst for Photocatalytic Degradation of Congo Red Dye in Aqueous Solution Under Visible Light Irradiation. *Environment and Natural Resources Journal*, **21**(4), 322–332.
- [10] Kaur Ubhi M, Kaur M, Singh D, Javed M, Oliveira AC, Kumar Garg V, Sharma VK, (2022). Hierarchical Nanoflowers of MgFe_2O_4 , Bentonite and B-, P- Co-Doped Graphene Oxide as Adsorbent and Photocatalyst: Optimization of Parameters by Box-Behnken Methodology. *International Journal of Molecular Sciences*, **23**(17), 9678.
- [11] Pardeep Singh, Sourav Gautam, Pooja Shandilya, Bhanu Priya, Virender P. Singh, Pankaj Raizada, (2017). Graphene bentonite supported ZnFe_2O_4 as superparamagnetic photocatalyst for antibiotic degradation. *Advanced Materials Letters*, **8**(3), 229-238.

- [12] Sourav Gautam, Pooja Shandilya, Bhanu Priya, Virender Pratap Singh, Pankaj Raizada, Radheshyam Rai, M.A. Valente, Pardeep Singh, (2017). Superparamagnetic MnFe_2O_4 dispersed over graphitic carbon sand composite and bentonite as magnetically recoverable photocatalyst for antibiotic mineralization. *Separation and Purification Technology*, **172**, 498-511.
- [13] Diego H. de Hoyos-Sifuentes, Perla J. Reséndiz-Hernández, José A. Díaz-Guillén, Rocío M. Ochoa-Palacios, Gerardo Altamirano-Guerrero, (2022). Synthesis and characterization of MgFe_2O_4 nanoparticles and PEG-coated MgFe_2O_4 nanocomposite. *Journal of Materials Research and Technology*, **18**, 3130-3142.
- [14] Aneeta Manjari Padhan, Sanjib Nayak, Manisha Sahu, Zvonko Jaglicic, Primož Kozelj, Hoe Joon Kim (2023). Cationic redistribution induced magnetic properties of Zn^{2+} substituted MgFe_2O_4 spinel ferrite. *Physica B: Condensed Matter*, **668**, 415245.
- [15] Yiqin Guo, Yadan Guo, Dandan Tang, Yuanyuan Liu, Xuegang Wang, Peng Li, Guanghui Wang, (2019). Sol-gel synthesis of new $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{Na-bentonite}$ composites for simultaneous oxidation of RhB and reduction of Cr(VI) under visible light irradiation. *Journal of Alloys and Compounds*, **781**, 1101-1109.
- [16] Sourav Gautam, Pooja Shandilya, Virender Pratap Singh, Pankaj Raizada, Pardeep Singh, (2016). Solar photocatalytic mineralization of antibiotics using magnetically separable NiFe_2O_4 supported onto graphene sand composite and bentonite. *Journal of Water Process Engineering*, **14**, 86-100.
- [17] Manpreet Kaur Ubhi, Manpreet Kaur, Dhanwinder Singh, Mohammed Javed, Aderbal C. Oliveira, Vijayendra Kumar Garg, Virender K. Sharma, (2022). Hierarchical nanoflowers of MgFe_2O_4 , bentonite and B-, P-co-doped graphene oxide as adsorbent and photocatalyst: Optimization of parameters by box-behnken methodology. *International Journal of Molecular Sciences*, **23(17)**, 9678.
- [18] Abul Kalam, Abdullah G. Al-Sehemi, Mohammed Assiri, Gaohui Du, Tokeer Ahmad, Irfan Ahmad, M. Pannipara, (2018). Modified solvothermal synthesis of cobalt ferrite (CoFe_2O_4) magnetic nanoparticles photocatalysts for degradation of methylene blue with H_2O_2 /visible light. *Results in Physics*, **8**, 1046-1053.
- [19] Zhicheng Zhang, Wei Cai, Shaopeng Rong, Hongxia Qu, Huifang Xie, (2022). Hollow $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{MgFe}_2\text{O}_4$ heterojunction boost photocatalytic oxidation activity for organic pollutants. *Catalysts*, **12(8)**, 910.
- [20] Alzahrani, Sana Munir, Usman Younis, M.S. Al Buriahi, Z.A. Alrowaili, Muhammad Farooq Warsi, (2023). Integration of 2D graphene oxide sheets with $\text{MgFe}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$ heterojunction for improved photocatalytic degradation of organic dyes and benzoic acid. *Ceramics International*, **49(11)**, 18988-1900.