



DOI:10.22144/ctu.jvn.2023.034

ĐÁNH GIÁ KHẢ NĂNG XỬ LÝ METHYLENE BLUE TRONG NƯỚC CỦA XÚC TÁC Fe_3O_4/Cu^0 THÔNG QUA PHẢN ỨNG FENTON-LIKE

Lương Huỳnh Vũ Thanh^{1*}, Lê Hoàng Yên², Lê Thành Phú³, Lê Trần Lan Trinh³,
Trần Thúy Quỳnh⁴ và Nguyễn Ngọc Phương Thảo²

¹Khoa Kỹ thuật hóa học, Trường Bách khoa, Trường Đại học Cần Thơ

²Sinh viên khóa 44 ngành Công nghệ kỹ thuật hóa học Chất lượng cao, Trường Bách khoa, Trường Đại học Cần Thơ

³Sinh viên khóa 45 ngành Công nghệ kỹ thuật hóa học, Trường Bách khoa, Trường Đại học Cần Thơ

⁴Sinh viên khóa 44 ngành Công nghệ kỹ thuật hóa học, Trường Bách khoa, Trường Đại học Cần Thơ

*Người chịu trách nhiệm về bài viết: Lương Huỳnh Vũ Thanh (email: lhvthanh@ctu.edu.vn)

ABSTRACT

This study assessed the degradability of Methylene Blue (MB) using Fe_3O_4/Cu^0 catalyst via Fenton-like reaction. The as-synthesize Fe_3O_4/Cu^0 were evaluated by modern instrumental methods of analysis and the results showed that Fe_3O_4/Cu^0 were formed through the clear diffraction peaks of copper and magnetic iron oxide and Fe_3O_4/Cu^0 had a spherical and polygonal shape with diameter in range of 40-60 nm. The saturation magnetization of Fe_3O_4 and Fe_3O_4/Cu^0 were 40.1 and 10.2 emu/g, respectively. The results from the X-ray energy scatter spectrum and the plasma emission spectrum illustrated the presence of Fe, Cu and O in the material. Plasma emission spectrum results also showed the presence of Cu and Fe in the treated solution proving that both Fe_3O_4 and Cu were involved in the Fenton-like reaction. The maximum degradation efficiency of MB using Fe_3O_4/Cu^0 was 99.5% at pH 4 within reaction time of 75 minutes and the initial MB concentration of 25 mg/L.

TÓM TẮT

Nghiên cứu này đã đánh giá khả năng phân hủy Methylene Blue (MB) bằng xúc tác Fe_3O_4/Cu^0 thông qua phản ứng Fenton-like. Fe_3O_4/Cu^0 sau tổng hợp được đánh giá bởi các phương pháp phân tích hiện đại và kết quả cho thấy Fe_3O_4/Cu^0 đã được hình thành thông qua các đỉnh nhiễu xạ của đồng và oxit sắt từ. Fe_3O_4/Cu^0 có dạng hình cầu và khối đa giác với kích thước trong khoảng 40–60 nm. Độ từ hoá của Fe_3O_4 và Fe_3O_4/Cu^0 được xác định lần lượt là 40,1 và 10,2 emu.g. Kết quả phổ tán sắc năng lượng tia X và quang phổ phát xạ plasma đã chứng minh được sự hiện diện của Fe, Cu và O trong vật liệu. Kết quả quang phổ phát xạ plasma còn phát hiện được hàm lượng Cu và Fe trong mẫu dung dịch đã xử lý MB, chứng minh rằng cả Fe_3O_4 và Cu đều tham gia vào phản ứng Fenton-like. Quá trình phân hủy MB bằng Fe_3O_4/Cu^0 đạt hiệu suất cao nhất là 99,5% ở nhiệt độ phòng, pH 4, thời gian 75 phút và nồng độ đầu của MB là 25 mg/L.

Thông tin chung:

Ngày nhận bài: 13/10/2022

Ngày nhận bài sửa: 02/11/2022

Ngày duyệt đăng: 03/11/2022

Title:

Evaluate the degradability of Methylene Blue in water of Fe_3O_4/Cu^0 catalyst via Fenton-like reaction

Từ khóa:

Fe_3O_4/Cu^0 , phản ứng Fenton-like, phân hủy, Methylene Blue

Keywords:

Degradation, Fe_3O_4/Cu^0 , Fenton-like reaction, Methylene Blue

1. GIỚI THIỆU

Nước thải từ quá trình dệt nhuộm chứa lượng lớn các hợp chất hữu cơ độc hại như thuốc nhuộm, chất hoạt động bề mặt, kim loại, muối và các chất hợp chất hữu cơ bền (Persistent Organic Pollutants - POPs) (Chandrankant et al., 2016). Nước thải dệt nhuộm nếu không được xử lý, thải vào môi trường có thể phá hủy đời sống của thủy sinh vật và con người (Abdullad et al., 2005; Solmaz et al., 2006). Do đó, cần có biện pháp xử lý trước khi xả thải ra môi trường. Phương pháp được lựa chọn để xử lý hiệu quả là thực hiện quá trình Fenton đây là một quá trình oxy hóa tiên tiến đã được sử dụng rộng rãi để xử lý ô nhiễm các chất hữu cơ. Các gốc hydroxyl ($\cdot\text{OH}$) được tạo ra rất hiệu quả trong việc phân hủy các chất hữu cơ bởi khả năng oxy hóa mạnh (Kremer, 1999).

Quá trình Fenton đồng thể có một số nhược điểm như việc tách xúc tác khỏi quá trình là rất khó khăn, sau phản ứng tạo ra lượng bùn sắt gây ô nhiễm đến chất lượng nước thải (Trần & Ngô, 2000). Để khắc phục các nhược điểm trên, các nghiên cứu đã sử dụng các chất xúc tác Fenton trên chất mang để tạo thành chất xúc tác dị thể, dễ dàng tách khỏi dung dịch sau phản ứng như các xúc tác Fe^0/Cu^0 , $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Cu}^0$ (Xu & Wang 2012; Li et al., 2015). Mặc dù, các xúc tác dị thể này có thể tách khỏi nước thải sau khi xử lý, nhưng cũng cần một khoảng thời gian dài vì kích thước khá nhỏ. Để hạn chế được các nhược điểm này, một chất mang từ tính đã được nghiên cứu kết hợp xúc tác Fenton đã được đề xuất (Thanh et al., 2021a). Thông thường, oxit sắt từ sẽ được tổng hợp bằng phương pháp đồng kết tủa (Thanh et al., 2021b) hoặc phương pháp khử với NaBH_4 (Thanh et al., 2021c). Cả hai phương pháp này có ưu điểm quan trọng là tổng hợp dễ dàng các hạt nano, các hạt nano tạo thành có độ đồng nhất cao. Xu hướng tổng hợp hóa học xanh đang dần chiếm ưu thế, sử dụng dịch chiết từ thực vật kết hợp hoặc không kết hợp NaBH_4 cũng đang được quan tâm (Yew et al., 2016; Thanh et al., 2021a) do tính thân thiện với môi trường hạn chế lượng hóa chất sử dụng. Từ đó cho thấy việc tận dụng các nguồn chất khử từ tự nhiên trong quá trình tổng hợp vật liệu nano Fe_3O_4 đang là một tiếp cận mới và nhận được sự quan tâm của các nhà khoa học.

Trong số nhiều chất khử từ tự nhiên thì dịch chiết từ quả chanh đang được quan tâm sử dụng trong tổng hợp hạt nano Fe_3O_4 (Ahmadian-Fard-Fini, et al., 2018). Bởi dịch chiết chanh có hàm lượng axit citric cao nhất so với dịch chiết từ các loại trái cây khác, nước ép chanh chứa khoảng 49 mg/mL, điều

này giúp chanh có vị chua và độ pH của chanh từ 2 – 3 (Penniston et al., 2008; Banerjee et al., 2016). Vì vậy, trong nghiên cứu này dịch chiết chanh sẽ là một lựa chọn đầy triển vọng để phối trộn một tỷ lệ thích hợp với NaBH_4 để tạo nên nano sắt từ. Vật liệu xúc tác dị thể $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Cu}^0$ trong nghiên cứu này sẽ được xác định hoạt tính xúc tác thông qua phản ứng Fenton trong xử lý MB trong nước, với sự ảnh hưởng của pH dung dịch, thời gian tiếp xúc pha, lượng xúc tác và nồng độ đầu của chất cần xử lý.

2. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Nguyên liệu

Iron (II) chloride tetrahydrate ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), sodium hydroxide (NaOH), Hydrochloric acid (HCl), copper sulfate (CuSO_4), thuốc nhuộm hữu cơ Methylene Blue, Lysin ($\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$), hydro peroxide 30% (H_2O_2) được mua từ Hóa chất Xilong. Sodium borohydride (NaBH_4) và (Poly) vinylpyrrolidone (PVP) có nguồn gốc từ Sigma-Aldrich. Tất cả các hóa chất được sử dụng mà không cần tinh chế thêm.

2.2. Tổng hợp vật liệu xúc tác $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Cu}^0$

2.2.1. Tổng hợp vật liệu Fe_3O_4

Chanh được thu mua tại chợ Xuân Khánh, thành phố Cần Thơ. Sau đó, chanh được rửa sạch và được lựa chọn có đường kính trung bình từ 5 đến 6 cm và có khối lượng vào khoảng 8 quả 1 kg. Chanh được ép lấy nước và dịch chiết được lọc bằng máy lọc chân không với giấy lọc Whatman No.1, 90 mm và có pH vào khoảng 3,0 đến 3,4. Sau đó dịch này được li tâm với tốc độ 4000 vòng/phút để loại bỏ các hạt lơ lửng và thu được dịch chiết chanh tinh sạch. Dịch chiết sẽ được sử dụng ngay sau khi ly tâm để tránh bị biến tính các axit hữu cơ của chanh trong môi trường không bảo quản lạnh, nhằm giúp thí nghiệm đạt hiệu suất cao nhất.

Vật liệu oxit sắt từ được tổng hợp theo quy trình của nhóm tác giả Thanh và cộng sự (Thanh et al., 2021a). Quy trình cụ thể như sau: hỗn hợp tác chất phản ứng được cho vào cốc thủy tinh đã rửa sạch. Nhỏ từ từ 40 mL dung dịch FeCl_2 0,2 M, thêm 1% w/w chất hoạt động bề mặt PVP và khuấy liên tục ở nhiệt độ phòng trong vòng 60 phút. Sau đó, 10 mL dịch chiết chanh đã qua xử lý được thêm vào hỗn hợp và khuấy tiếp trong vòng 15 phút. Tại thời điểm này, màu sắc của dung dịch đã chuyển từ xanh nhạt sang màu vàng chanh. Tiếp theo, 20 mL dung dịch NaBH_4 0,3 M được cho từ từ vào trong hỗn hợp. Màu dung dịch lúc này từ từ chuyển sang màu đen, chứng tỏ đã có sự xuất hiện của Fe_3O_4 . Sau đó mẫu được lấy ra bằng nam châm và rửa lại nhiều lần

với còn 96 độ và nước để loại sạch tạp chất. Cuối cùng, mẫu được sấy ở 60°C cho đến khi khối lượng không thay đổi.

2.2.2. Tổng hợp vật liệu Fe₃O₄/Cu⁰

Vật liệu xúc tác Fe₃O₄/Cu⁰ được tổng hợp theo quy trình của Tang et al. (2014). Trước tiên, cân 0,5 g vật liệu Fe₃O₄ để chuẩn bị cho việc đính kim loại đồng lên trên vật liệu. Tiếp theo, 0,5 g Lysin được cho vào một cốc thủy tinh sạch có chứa 50 mL nước cất và 0,5 g vật liệu Fe₃O₄. Hỗn hợp được khuấy liên tục ở nhiệt độ phòng trong vòng 30 phút cho đến khi Lysin tan hoàn toàn trong dung dịch. Sau đó, 30 mL dung dịch CuSO₄ 0,05 M được cho vào hỗn hợp phản ứng và khuấy tiếp trong vòng 30 phút. Chuẩn bị 15 mL dung dịch NaBH₄ 0,2 M để thực hiện phản ứng khử đồng. Nhỏ từ từ dung dịch NaBH₄ vào hỗn hợp và khuấy liên tục thêm 60 phút. Sau đó vật liệu xúc tác Fe₃O₄/Cu⁰ được tách ra bằng nam châm từ tính, lọc rửa lại bằng nước và còn 96°. Mẫu vật liệu được sấy ở 60°C cho đến khi khối lượng không thay đổi.

2.2.3. Phân tích tính chất vật liệu

Vật liệu Fe₃O₄ và Fe₃O₄/Cu⁰ được tiến hành phân tích nhiễu xạ tia X (XRD) bằng thiết bị D8 Advance instrument (Bruker) để xác định cấu trúc vật liệu. Các liên kết của vật liệu sau tổng hợp được xác định thông qua phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FTIR) bằng thiết bị NICOLET 6700 (Thermo). Hình thái học của vật liệu xúc tác được xác định thông qua kết quả của hiển vi điện tử quét kết hợp trường nhiễu xạ (FE-SEM) và hiển vi điện tử truyền qua (TEM) bằng hai thiết bị Hitachi S-4800 và JEOL-1010 (Japan Electron Co.). Bên cạnh đó, phổ tán sắc năng lượng tia X (EDS) của model ADAX tích hợp trên thiết bị FE-SEM cũng được sử dụng để xác định thành phần nguyên tố trong vật liệu Fe₃O₄/Cu⁰. Từ kế mẫu rung (VSM) Microsense EZ9 (Microsense) được sử dụng để xác định độ từ hóa bão hòa của vật liệu Fe₃O₄ và Fe₃O₄/Cu⁰. Ngoài ra, trong nghiên cứu này quang phổ phát xạ plasma (ICP-EAS) Optima 7300 DV (PerkinElmer) được sử dụng để xác định hàm lượng sắt và đồng trong dung dịch sau phản ứng Fenton.

2.3. Quá trình oxy hóa dị thể MB

Quá trình oxy hoá Fenton-like dị thể MB trong dung dịch bởi xúc tác Fe₃O₄/Cu⁰ được thực hiện ở nhiệt độ phòng. Các chất được cho vào bình tam giác 100 mL chứa 20 mL dung dịch MB có nồng độ 20 mg/L, thời gian phản ứng bắt đầu được tính khi bổ sung 20 mL H₂O₂ 30% vào bình. Các yếu tố khảo sát ảnh hưởng bao gồm pH từ 2,0 đến 10,0; thời gian

phản ứng từ 30 đến 90 phút; khối lượng Fe₃O₄/Cu⁰ từ 0,02 đến 0,2 g; nồng độ MB ban đầu từ 15 mg/L đến 75 mg/L. Mẫu được lấy ra và đo mật độ quang bằng thiết bị đo quang phổ hấp thụ phân tử (UV-Vis) ở bước sóng 662 nm. Từ giá trị mật độ quang, hiệu suất phân hủy MB sẽ được tính theo công thức:

$$H = \frac{C_0 - C_c}{C_0} \cdot 100\% \quad (1)$$

Trong đó:

H% là hiệu suất phân hủy MB

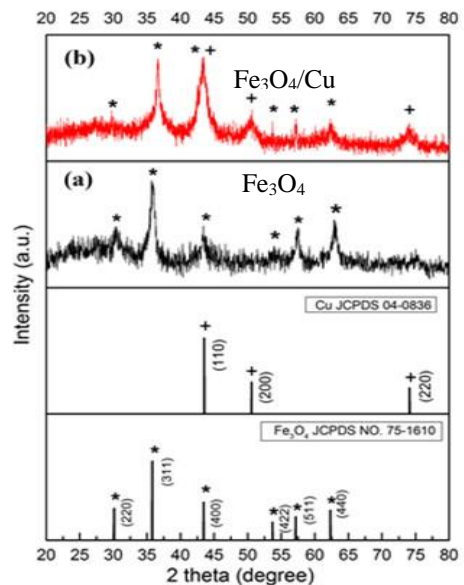
C₀ là nồng độ MB ban đầu (mg/L)

C_c là nồng độ MB sau khi đã xử lý (mg/L)

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Đặc trưng tính chất vật liệu

3.1.1. XRD

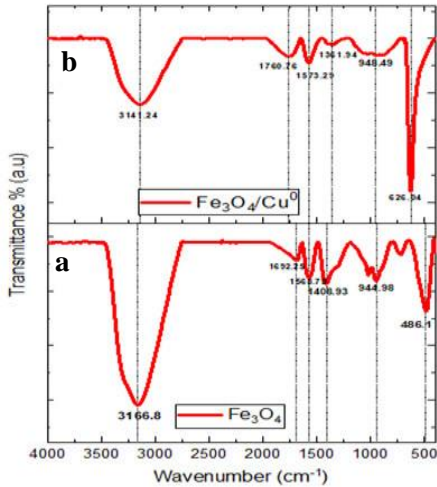


Hình 1. Nhiễu xạ tia X của vật liệu (a) Fe₃O₄ và (b) Fe₃O₄/Cu⁰

Kết quả XRD của vật liệu Fe₃O₄ và Fe₃O₄/Cu⁰ được thể hiện trên Hình 1. Đối với vật liệu Fe₃O₄, Hình 1(a) đã cho thấy các đỉnh nhiễu xạ tại 2θ = 30,1°; 35,4°; 43,1°; 53,4°; 56,9° và 62,5° đặc trưng cho các pha của các vật liệu Fe₃O₄ được đánh dấu tương ứng với các mặt phẳng (220), (311), (400), (422), (511) và (440). Kết quả này phù hợp với thẻ chuẩn (JCPDS No. 75-1610). Đối với vật liệu Fe₃O₄/Cu⁰, Hình 1(b) cho thấy sự xuất hiện đỉnh nhiễu xạ đặc trưng của Cu ở góc 2θ = 50,4° ở mặt phẳng mạng (200). Bên cạnh đó, đỉnh nhiễu xạ của kim loại Cu còn xuất hiện ở góc 2θ = 43,3° và 73,9°

và gần như bị trùng lấp với đỉnh nhiễu xạ của Fe_3O_4 . Có thể kết luận rằng, vật liệu Fe_3O_4/Cu^0 đã được tổng hợp thành công. Kết quả này cũng tương đồng với nghiên cứu trước đây của Tang et al. (2014).

3.1.2. FTIR



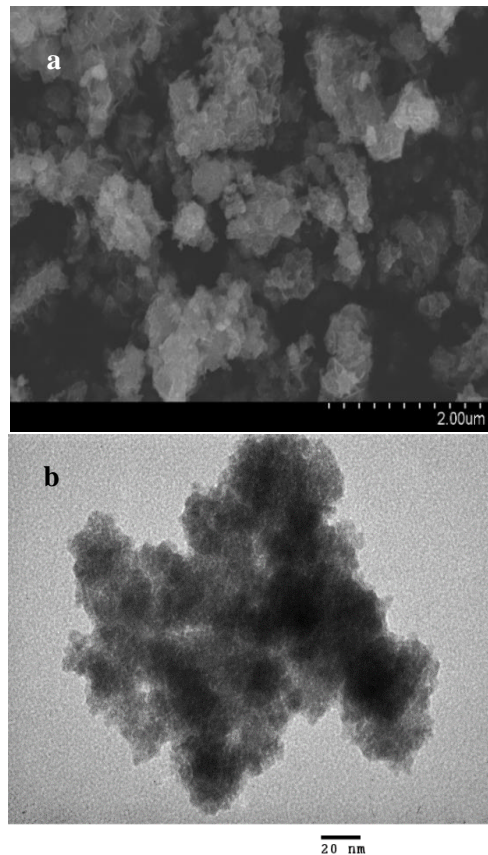
Hình 2. Phổ hồng ngoại biến đổi Fourier của Fe_3O_4 và Fe_3O_4/Cu^0

Phổ FT-IR của Fe_3O_4 và Fe_3O_4/Cu^0 được thể hiện ở Hình 2 cho thấy rằng Fe_3O_4/Cu^0 đã được tổng hợp thành công. Hình 2(b) cho thấy một dãy rộng ở bước sóng $3141,21\text{ cm}^{-1}$ được xác định tương thích với các phân tử nước có trên bề mặt vật liệu, nhưng có thể thấy rằng cường độ peak đã có sự thay đổi so với kết quả FT-IR của Fe_3O_4 là do bề mặt vật liệu đã được kết hợp với Cu thông qua cầu nối Lysin dẫn đến sự giảm cường độ peak của nhóm chức O-H trong phân tử nước hấp phụ trên bề mặt vật liệu. Bên cạnh đó, ở các bước sóng $1573,29\text{ cm}^{-1}$ thể hiện nhóm C=C dao động kéo giãn (gắn trên vòng thơm), bước sóng $1760,76\text{ cm}^{-1}$ thể hiện nhóm C-C dao động kéo giãn (gắn trên vòng thơm) (Zaman et al., 2019). Ở đỉnh hấp thụ $1408,93\text{ cm}^{-1}$ Hình 2(a) được cho là rung động uốn của liên kết O-H trong vật liệu đã được thay thành $948,49\text{ cm}^{-1}$ thể hiện đặc trưng của liên kết =C-H (-HC=CH-). Hợp chất vòng thơm cho thấy một tín hiệu đặc trưng ở $944,98\text{ cm}^{-1}$ Hình 2(a) đã được thay thế thành $626,04\text{ cm}^{-1}$ Hình 2(b) đặc trưng cho liên kết hạt nano Cu với X (H,N) (Betancourt-Galindo, et al., 2014) và điều này cũng được chứng minh ở kết quả phân tích EDS (Hình 5) thể hiện sự có mặt của Cu trong vật liệu tạo thành. Dải hấp thụ mạnh tại $486,1\text{ cm}^{-1}$ ở Hình 2(a) được gán cho liên kết Fe-O có trong các hạt nano Fe_3O_4 đã được chuyển thành $626,04\text{ cm}^{-1}$ ở Hình 2(b) giải thích cho sự chuyển lệch trên là do sự tạo

thành của liên kết Fe-O với cầu nối NH_2^+ của Lysin (Tang et al., 2014) để tạo thành Fe_3O_4/Cu^0 .

3.1.3. FE-SEM và TEM

Hình 3(a) (FE-SEM) cho thấy các hạt Fe_3O_4/Cu^0 được tổng hợp bằng phương pháp hoá học xanh có cả hai dạng: hình cầu và khối đa giác. Những hạt này được hình thành bởi tốc độ tạo mầm trên một đơn vị diện tích. Những tốc độ tạo mầm này được gọi là đồng vị tại mặt phân cách giữa các hạt nano sắt từ (Kim et al., 2003). Tốc độ tạo mầm này được định hướng bằng lực Ostwald ripening. Năng lượng tự do trên bề mặt hạt nano là nhỏ nhất khi diện tích bề mặt là nhỏ nhất. Điều này tạo ra hình dạng hạt nano là hình cầu (Lu, et al., 2010). Bên cạnh đó, năng lượng tự do trên bề mặt tăng do số lượng lớn các điện tích phân bố trên bề mặt Fe_3O_4/Cu^0 lớn, vì vậy hình cầu cho thấy sức căng bề mặt của nó cao hơn các hạt khác (Zaman et al., 2019).



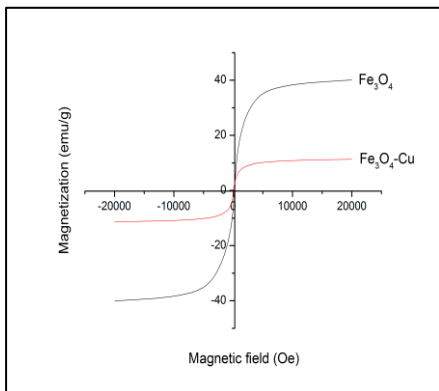
Hình 3. Ảnh FE-SEM của vật liệu Fe_3O_4/Cu^0 (a) và ảnh TEM của vật liệu Fe_3O_4/Cu^0 (b)

Việc xác định hình dạng và kích thước của Fe_3O_4/Cu^0 bằng cách sử dụng phương pháp phân tích FE-SEM và TEM như trong Hình 3(a) và Hình 3(b). Phân tích TEM cho thấy, kích thước của

Fe_3O_4/Cu^0 rơi vào khoảng 40 – 60 nm. Điều này thể hiện sự phù hợp của kích thước hạt tính được từ phương trình Scherrer trong mẫu XRD. Bên cạnh đó, ảnh TEM của vật liệu Fe_3O_4/Cu^0 cho thấy kích thước hạt của vật liệu tương đối nhỏ. Tuy nhiên, các vật liệu có xu hướng bị kết tụ lại nên từ kết quả ảnh chụp FE-SEM và TEM nhìn thấy sự chồng lấn lên nhau của các vật liệu.

3.1.4. Từ kế mẫu rung VSM

Kết quả từ kế mẫu rung của Fe_3O_4 và Fe_3O_4/Cu^0 ở Hình 4 cho thấy chu trình từ trễ của các hạt Fe_3O_4 và Fe_3O_4/Cu^0 ở nhiệt độ phòng. Cả hai đều thể hiện đường cong từ hóa tốt và thể hiện độ từ dư gần như bằng không. Lực kháng từ thấp cũng chứng minh rằng các hạt này đều có tính chất siêu thuận từ. Tính chất siêu thuận từ này cho phép các hạt phản ứng lại từ trường áp vào, không có bất kì độ từ hóa lâu dài nào và phân tán nhanh chóng khi mất đi từ trường. Độ từ hóa của các hạt nano Fe_3O_4 có giá trị 39,5 emu.g⁻¹. Bên cạnh đó, sự giảm độ từ hoá của vật liệu Fe_3O_4/Cu^0 (10,2 emu/g) là do hàm lượng Fe_3O_4 trong mẫu vật liệu thấp hơn Cu. Ngoài ra, Cu là một kim loại phân sắt từ nên làm cho độ từ hoá giảm đáng kể. Tuy nhiên, vật liệu Fe_3O_4/Cu^0 vẫn còn khả năng tách vật liệu rất tốt bằng nam châm (Wang et al., 2015).

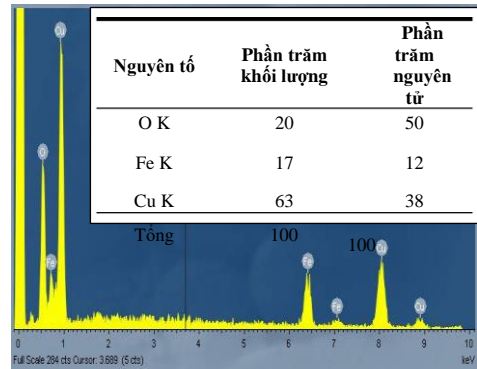


Hình 4. Đường cong từ hóa của Fe_3O_4 và Fe_3O_4/Cu^0

3.1.5. Phổ tán sắc năng lượng tia X (EDS)

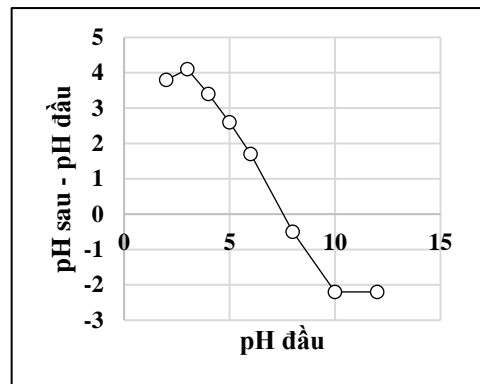
Kết quả EDS trên Hình 5 của vật liệu nano Fe_3O_4/Cu^0 xác định được sự hiện diện của các nguyên tố Fe, O và Cu là những nguyên tố chính có trong vật liệu. Thành phần nguyên tố của Fe_3O_4/Cu^0 bao gồm O (50%), Fe (12%) và Cu (38%). Bên cạnh các đỉnh quang phổ của nguyên tố Fe và O được quan sát thì các đỉnh quang phổ của nguyên tố Cu được quan sát thấy tại 1,1; 8,1 và 8,9 keV. Chính vì thế, có thể kết luận rằng đã có sự xuất hiện của kim loại Cu trên bề mặt của vật liệu Fe_3O_4 . Ngoài ra, các

đỉnh nhiễu xạ của nguyên tố Carbon cũng đã biến mất. Điều này cho thấy trong quá trình tổng hợp Fe_3O_4/Cu^0 thì các nguyên tố C từ những nhóm chức hữu cơ trong dịch chiết chanh đã hoàn toàn bị phân hủy và rửa trôi (Wang et al., 2015).



Hình 5. Phổ EDS của vật liệu Fe_3O_4/Cu^0

3.1.6. Điện tích bề mặt của Fe_3O_4/Cu^0



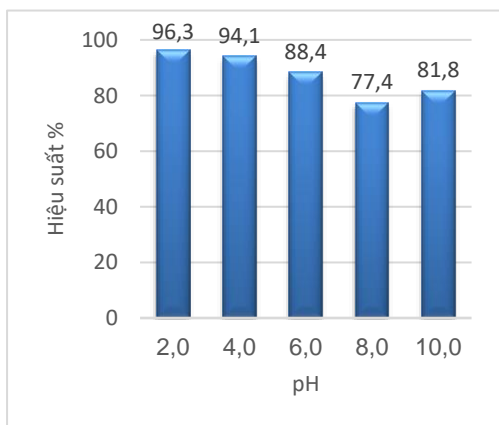
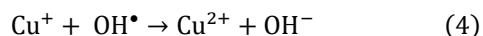
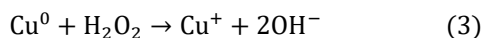
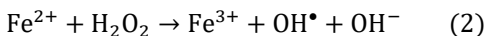
Hình 6. Điện tích bề mặt của các hạt nano Fe_3O_4/Cu^0 như một hàm của pH ban đầu

Hình 6 cho thấy bề mặt của Fe_3O_4/Cu^0 bị proton hóa mạnh trong dung dịch chứa nhiều proton hơn. Điện tích bề mặt dương của Fe_3O_4/Cu^0 cao trong khoảng pH từ 2,0 đến 3,0 và sau đó giảm mạnh khi pH tăng lên. Sự giảm điện tích bề mặt dương của Fe_3O_4/Cu^0 trở nên có ý nghĩa khi pH cao hơn 4,0 (Li, et al., 2017). Cho nên, tại khoảng pH 4,0-6,0 sẽ xảy ra hiện tượng hấp phụ các proton trên bề mặt vật liệu cao cùng với quá trình Fenton hóa mạnh trong môi trường axit. Bên cạnh, đó khi pH của dung dịch tăng từ 6,0-10 thì điện tích bề mặt của vật liệu đã có sự thay đổi về dấu, chuyển từ điện tích dương sang điện tích âm. Hình 6 cho thấy pH_{PZC} của vật liệu Fe_3O_4 là 7,54. Với những thảo luận ở trên, vật liệu ban đầu mang tính đẳng điện tại pH_{PZC} 7,54 hay vật liệu sẽ hấp phụ tốt các ion mang dấu âm ở pH nhỏ hơn 7,54 và ion mang dấu dương ở pH lớn hơn 7,54.

3.2. Quá trình oxy hóa methylene blue bằng xúc tác Fe₃O₄/Cu⁰

3.2.1. Ảnh hưởng của pH

Giá trị pH của dung dịch có ảnh hưởng rất lớn đến hiệu suất quá trình loại bỏ MB của xúc tác Fe₃O₄/Cu⁰. Hình 7 cho thấy hiệu suất loại bỏ MB của vật liệu đạt giá trị cực đại tại pH 2,0 (96,3%) và hiệu suất loại bỏ MB giảm dần khi tăng dần pH đến giá trị 8,0 và sau đó đến 10 thì hiệu suất của quá trình tăng nhẹ đến 81,8%. Từ kết quả trên cho thấy vật liệu loại bỏ MB tốt ở vùng pH mang tính axit. Khi dung dịch có pH thấp sẽ đẩy nhanh quá trình phóng thích ion Fe²⁺ từ Fe₃O₄, do điện tích bề mặt của Fe₃O₄ được khảo sát trong thí nghiệm này có pH_{PZC} 7,54 nên H₂O₂ sẽ hấp phụ mạnh trên bề mặt Fe₃O₄ trong xúc tác dị thể để thực hiện phản ứng Fenton là chủ yếu do ít có sự cạnh tranh của ion OH⁻ trong môi trường axit (phản ứng 4) (Wang et al., 2015). Ngoài ra, Cu⁰ cũng phản ứng với H₂O₂ để tạo ra Cu²⁺ và phóng thích ra nhiều OH⁻ (phản ứng 2 và 3) (Huang & Wang, 2018).



Hình 7. Ảnh hưởng của pH đến khả năng loại bỏ thuốc nhuộm MB của Fe₃O₄/Cu (thời gian 45 phút, m_{Fe₃O₄/Cu} = 0,05 g, [MB] = 20 mg/L)

Tại pH trong vùng lân cận pH_{PZC} 7,54 được xem là vùng đẳng điện của vật liệu, vì vậy MB hấp phụ kém trên bề mặt vật liệu và phản ứng Fenton xảy ra yếu trong vùng pH này dẫn đến hiệu suất phân hủy MB trong khoảng pH 6,0 - 8,0 là thấp nhất. Tuy nhiên, khi pH tăng đến 10 thì MB sẽ giảm khả năng hấp phụ trên bề mặt Fe₃O₄/Cu⁰, nhưng ở giá trị pH cao thì lớp điện tích bề mặt bao phủ lên lớp vật liệu xúc tác sẽ mang điện âm và làm cho quá trình hấp phụ

MB trở nên đáng kể hơn quá trình oxy hóa nên làm cho hiệu suất xử lý MB ở pH này có tăng hơn so với pH 8,0. Tóm lại, khoảng pH từ 2 - 4 thích hợp cho sự phân hủy MB bằng xúc tác Fe₃O₄/Cu⁰.

Để chứng sự tham gia của cả Cu và Fe₃O₄ vào phản ứng Fenton hóa MB, thành phần của Cu và Fe trong xúc tác trước và sau phản ứng, cũng như hàm lượng Cu và Fe trong dung dịch sau phản ứng đã được xác định bằng phân tích quang phổ phát xạ Plasma và kết quả được trình bày trong Bảng 1.

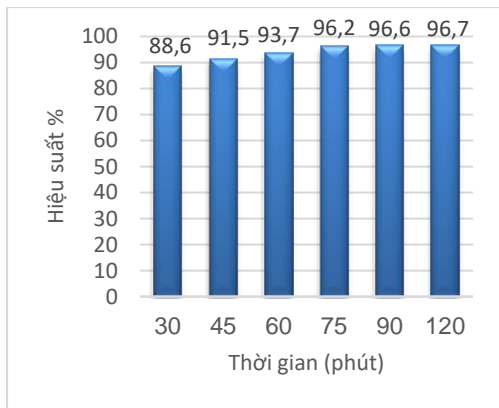
Bảng 1. Hàm lượng Fe₃O₄ và Cu trong xúc tác ban đầu và sau phản ứng

Nguyên tố	Bột Fe ₃ O ₄ /Cu ⁰ ban đầu	Dung dịch sau xử lý MB	Phần trăm nguyên tố hòa tan
Fe	0,043 g	0,015 g	34,9%
Cu	0,030 g	0,010 g	33,3%

Kết quả phân tích mẫu bột vật liệu tối ưu và mẫu dung dịch MB đã xử lý hiệu suất cao nhất xác định rằng, trong mẫu bột vật liệu có khối lượng sắt từ và đồng gần như là bằng nhau về thành phần khối lượng. Thêm vào đó, cả Cu và Fe đều tham gia vào quá trình phản ứng thông qua việc cả hai nguyên tố này đã bị hòa tan một phần (33,3%-Cu và 34,9%-Fe) vào trong dung dịch sau xử lý. Kết quả ở Bảng 1 đã chỉ ra rằng, khi cả Fe₃O₄ và Cu tham gia vào phản ứng Fenton để phân hủy MB thì hiệu suất của quá trình phản ứng rất cao với nồng độ MB xử lý được tương đối lớn.

3.2.2. Ảnh hưởng của thời gian

Thời gian tiếp xúc pha là một trong những yếu tố quan trọng quyết định tốc độ phản ứng phân hủy hợp chất hữu cơ bền bằng xúc tác dị thể. Do đó, kết quả khảo sát sự ảnh hưởng thời gian phản ứng đến hiệu suất phân hủy MB được trình bày ở Hình 8 và cho thấy rằng khi tăng thời gian phản ứng từ 30 phút đến 75 phút thì hiệu suất phân hủy của vật liệu tăng từ 88,6% đến 96,2%. Bên cạnh đó, có thể thấy rõ thời gian phản ứng càng lâu thì hiệu suất của quá trình loại bỏ thuốc nhuộm gần như không còn thay đổi nữa, cụ thể là ở thời gian 120 phút thì hiệu suất phản ứng đạt 96,7% so với hiệu suất phản ứng ở thời gian 75 phút là 96,2% không có sự thay đổi nhiều. Điều này cho thấy ở khoảng thời gian 75 phút thì phản ứng phân hủy MB bằng xúc tác Fe₃O₄/Cu⁰ dần đạt đến trạng thái cân bằng (Huang & Wang, 2018). Cho nên khi tăng thời gian phản ứng thì hiệu suất phản ứng không thay đổi nhiều. Do vậy, thời gian thích hợp để phân hủy MB là 75 phút.



Hình 8. Ảnh hưởng của thời gian phản ứng đến khả năng loại bỏ thuốc nhuộm MB của Fe_3O_4/Cu^0 (pH 4, $m_{Fe_3O_4/Cu} = 0,05$ g, $[MB] = 20$ mg/L)

3.2.3. Động học xử lý methylene blue

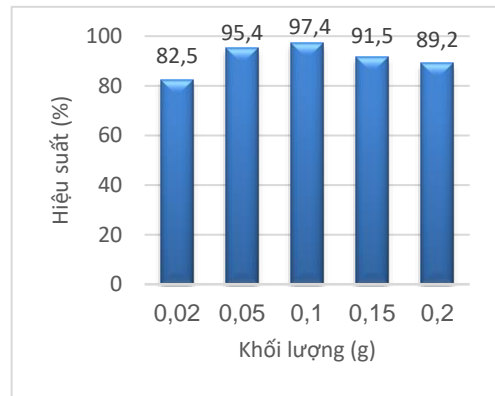
Kết quả các tham số của phương trình phản ứng giả định bậc 1 và bậc 2 của phản ứng phân hủy MB bằng xúc tác Fe_3O_4/Cu^0 được trình bày ở Bảng 2. Kết quả cho thấy rằng hệ số hồi quy tuyến tính R^2 của phương trình giả định bậc một là 0,8934 và q_e là 58,79 mg/g thấp hơn so với thực nghiệm cho thấy quá trình xử lý MB của vật liệu Fe_3O_4/Cu^0 theo động học hấp phụ giả định bậc 1 là chưa phù hợp. Hệ số hồi quy tuyến tính R^2 của phương trình giả định bậc 2 rất cao ($R^2 = 0,9997$) và q_e của phương trình giả định bậc 2 ($q_e = 80,65$ mg/g) cao hơn so với q_e thực nghiệm. Điều này cho thấy quá trình xử lý MB của vật liệu Fe_3O_4/Cu tuân theo động học hấp phụ bậc 2.

Với hệ số góc phương trình biểu kiến bậc 2, $a = 0,0124$ là tương đối bé cho thấy khả năng xử lý MB của vật liệu khá tốt. Dựa vào Bảng 2, với hệ số góc càng nhỏ thì khả năng phản ứng khử càng nhanh. Khi hệ số góc càng nhỏ thì sẽ kéo theo t/q_t sẽ nhỏ theo. Mà q_t tỉ lệ nghịch với t/q_t cho nên khi hệ số góc nhỏ sẽ làm tăng tốc độ xử lý MB của vật liệu. Vì thế việc xác định các phương trình động học rất quan trọng trong quá trình xử lý này. Từ đó, dự đoán khả năng khử MB của các vật liệu là nhanh hay chậm.

Bảng 2. Các tham số phương trình giả định bậc 1 và bậc 2

Thông số	Bậc 1	Bậc 2
a	-0,0627	0,0124
b	4,0739	0,0524
q_e (mg/g)	58,79	80,65
k_1 (1/p)	-0,0627	-
k_2 (g/mg.p)	-	0,0029
R^2	0,8934	0,9997

3.2.4. Ảnh hưởng của lượng vật liệu Fe_3O_4/Cu^0



Hình 9. Ảnh hưởng của khối lượng xúc tác Fe_3O_4/Cu^0 đến đến khả năng phân hủy thuốc nhuộm MB (pH 4, thời gian 75 phút, $[MB] = 20$ mg/L)

Khối lượng xúc tác là một thông số quan trọng trong phản ứng Fenton hóa chất hữu cơ bền. Trong nghiên cứu này, ảnh hưởng của khối lượng xúc tác đến khả năng phân hủy MB đã được đánh giá và kết quả ở Hình 9 cho thấy khi tăng khối lượng vật liệu nano từ tính Fe_3O_4/Cu^0 từ 0,02 g đến 0,1 g thì hiệu suất phân hủy MB cũng tăng theo từ 80,9% đến 97,4%, nhưng ngược lại khi khảo sát khối lượng vật liệu Fe_3O_4/Cu^0 từ 0,1 đến 0,2 g, hiệu suất loại bỏ MB của phản ứng đã giảm từ 97,4% xuống còn 89,2%. Điều này có thể do một số nguyên nhân sau, ở giá trị 0,1 g vật liệu nano từ tính Fe_3O_4/Cu^0 là vừa đủ để phân tán trong dung dịch MB. Khi xúc tác phân tán hoàn toàn trong dung dịch thì phản ứng phân hủy MB được diễn ra nhanh chóng và gần như hoàn toàn. Ngoài ra, khi khối lượng vật liệu xúc tác quá lớn thì các hạt vật liệu sẽ có xu hướng kết tụ lại và xếp chồng lên nhau, chúng che chắn lẫn nhau, dẫn đến làm giảm số tâm hấp phụ của xúc tác Fe_3O_4/Cu^0 . Chính điều này đã ngăn cản H_2O_2 và MB tiếp xúc với bề mặt vật liệu nên làm giảm khả năng phân hủy MB (Yang et al., 2019). Hơn thế nữa, các ion Fe^{2+} và Fe^{3+} sẽ thực hiện phản ứng với các gốc OH^* tự do tạo thành kết tủa mới là $Fe(OH)_2$ và $Fe(OH)_3$ sẽ bao phủ lớp vật liệu còn lại cho chúng được tạo ra quá nhiều từ Fe_3O_4/Cu^0 ban đầu, ngăn cản quá trình tương tác của vật liệu và MB (Yang et al., 2019). Chính vì thế, hiệu suất của quá trình này giảm đáng kể khi tăng khối lượng Fe_3O_4/Cu^0 . Do vậy, lượng xúc tác thích hợp cho quá trình oxy hóa MB là 0,1 g.

3.2.5. Ảnh hưởng của nồng độ MB

Khi nồng độ ban đầu của chất ô nhiễm thay đổi cũng sẽ ảnh hưởng đến hiệu suất phản ứng loại bỏ

chúng. Vì thế ảnh hưởng của nồng độ đầu MB đến khả năng phân hủy chúng dưới sự hiện diện của 0,1 g xúc tác Fe_3O_4/Cu^0 đã được đánh giá và kết quả thể hiện trong Hình 10. Khả năng loại bỏ MB được quan sát được là khác nhau khi thay đổi giá trị nồng độ ban đầu của MB ở những giá trị khác nhau. Hiệu suất xử lý của quá trình tăng dần và đạt mức cực đại ở 99,5% tại nồng độ MB bằng 25 mg/L. Nhưng sau đó hiệu suất của quá trình đã giảm dần khi tiếp tục tăng nồng độ MB cần được xử lý. Ở nồng độ MB loãng, các phân tử thuốc nhuộm phân tán và tiếp cận vào bề mặt vật liệu là rất chậm. Đồng thời, số lượng phân tử MB cần xử lý là quá thấp nên chúng cần nhiều thời gian để khuếch tán từ dung dịch đến bề mặt Fe_3O_4/Cu^0 . Do đó, hiệu suất xử lý MB ở nồng độ khá thấp. Ngoài ra, khi tăng nồng độ MB đến nồng độ đậm đặc thì những phân tử MB sẽ đến bám vào bề mặt vật liệu một cách ồ ạt, và sẽ xuất hiện quá trình che chắn đa lớp của MB trên bề mặt Fe_3O_4/Cu^0 . Vì thế bề mặt vật liệu sẽ không tiếp xúc với H_2O_2 tốt để xử lý tất cả các phân tử MB trong dung dịch và hiệu suất xử lý sẽ giảm (Yang et al., 2019). Do vậy, nồng độ MB thích hợp cho quá trình phân hủy MB là 25 mg/L.

Phương pháp xử lý thuốc nhuộm hữu cơ MB bằng vật liệu nano từ tính Fe_3O_4/Cu^0 đã thể hiện tính năng ưu việt của cả trong việc thực hiện phản ứng Fenton với H_2O_2 loại bỏ MB so với việc chỉ dùng Fe_3O_4 hay các loại xúc tác tương tự như Fe^0 , Fe^0/Cu . Bảng 3 đã so sánh khả năng xử lý MB của 4 xúc tác Fe_3O_4/Cu^0 , Fe_3O_4 , Fe^0 và Fe^0/Cu . Kết quả chỉ ra rằng

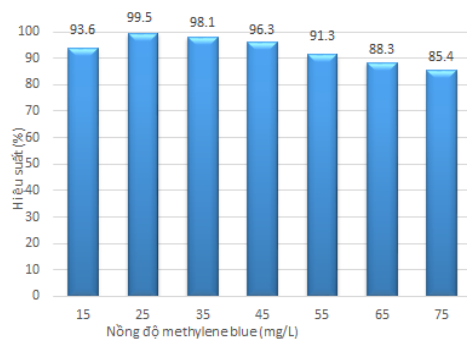
Bảng 3. So sánh khả năng loại bỏ Methylene blue bằng các xúc tác khác nhau

Thứ tự	Xúc tác	Thời gian	Nồng độ MB ban đầu	Hiệu suất xử lý	Tài liệu tham khảo
1	H_2O_2 và Fe_3O_4	15 phút	10 mg/L	96%	Wang et al., 2014
2	Fe^0 và H_2O_2	6 giờ	25 mg/L	99,95%	Morel et al., 2008
3	Fe^0/Cu và H_2O_2	60 phút	25 mg/L	100%	Chou, 1997
4	Fe_3O_4/Cu^0 và H_2O_2	75 phút	25 mg/L	99,5%	Nghiên cứu này

4. KẾT LUẬN

Vật liệu Fe_3O_4/Cu^0 đã được tổng hợp thành công bằng hỗn hợp dịch chiết chanh và $NaBH_4$ với kích thước hạt trong khoảng 40–60 nm, có dạng khối cầu và khối đa giác. Hạt xúc tác Fe_3O_4/Cu^0 có độ từ hóa 10,2 emu/g với tỉ lệ khối lượng Fe và Cu trong xúc tác là tương đương nhau. Vật liệu được ứng dụng vào quá trình phân hủy MB đã đạt hiệu suất phân

hủy cao nhất là 99,5% ở nhiệt độ phòng với dung dịch có nồng độ MB 25 mg/L và pH 4 trong thời gian 75 phút. Phản ứng phân hủy MB bằng xúc tác Fe_3O_4/Cu^0 phù hợp với phương trình động học biểu kiến bậc 2. Các kết quả trên cho thấy tiềm năng ứng dụng xúc tác nano từ tính Fe_3O_4/Cu^0 được tổng hợp bằng phương pháp hóa học xanh trong xử lý chất màu hữu cơ bền.



Hình 10. Ảnh hưởng của nồng độ MB đến khả năng xử lý MB của Fe_3O_4/Cu^0 (pH 4, thời gian 75 phút, $m_{Fe_3O_4/Cu} = 0,1g$)

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- Abdullah, A. L., Salleh, M. M., Mazlina, M. S., Noor, M. J. M. M., Osman, M. R., Wagiran, R., & Sobri, S. (2005). Azo dye removal by adsorption using waste biomass: sugarcane bagasse. *International Journal of engineering and technology*, 2(1), 8-13.
- Ahmadian-Fard-Fini, S., Salavati-Niasari, M., & Ghanbari, D. (2018). Hydrothermal green synthesis of magnetic Fe₃O₄-carbon dots by lemon and grape fruit extracts and as a photoluminescence sensor for detecting of *E. coli* bacteria. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 203, 481-493. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2018.06.021>
- Banerjee, J., Vijayaraghavan, R., Arora, A., MacFarlane, D. R., & Patti, A. F. (2016). Lemon juice based extraction of pectin from mango peels: waste to wealth by sustainable approaches. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 4(11), 5915-5920. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.6b0134>
- Betancourt-Galindo, R., Reyes-Rodríguez, P. Y., Puente-Urbina, B. A., Avila-Orta, C. A., Rodríguez-Fernández, O. S., Cadenas-Pliego, G., Lira-Saldivar, R. H. & García-Cerda, L. A. (2014). Synthesis of copper nanoparticles by thermal decomposition and their antimicrobial properties. *Journal of Nanomaterials*, 2014(10), 1-5. <https://doi.org/10.1155/2014/980545>
- Chandrakant, R. H., Ananda, J. J., Dipak, V. P., Naresh, M. M., & Aniruddha, B. P. (2016). A critical review on textile wastewater treatments: Possible approaches. *Journal of Environmental Management*, 182, 351-366. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.07.090>
- Chou, S. Y. (1997). Patterned magnetic nanostructures and quantized magnetic disks. *Proceedings of the IEEE*, 85(4), 652-671. <https://doi.org/10.1109/5.573754>
- Huang, K., & Wang, H. (2018). Yolk-Shell Structured Fe₃O₄@Copper Silicate as Catalyst for Catalytic Degradation of Methylene Blue. *ChemistrySelect*, 3(33), 9681-9689. <https://doi.org/10.1002/slct.201801945>
- Kim, D. K., Mikhaylova, M., Zhang, Y., & Muhammed, M. (2003). Protective coating of superparamagnetic iron oxide nanoparticles. *Chemistry of Materials*, 15(8), 1617-1627. <https://doi.org/10.1021/cm021349j>
- Kremer, M. (1999). Mechanism of the Fenton reaction. Evidence for a new intermediate. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 1(15), 3595-3605. <https://doi.org/10.1039/A903915E>
- Li, R., Jin, X., Megharaj, M., Naidu, R., & Chen, Z. (2015). Heterogeneous Fenton oxidation of 2,4-dichlorophenol using iron-based nanoparticles and persulfate system. *Chemical Engineering Journal*, 264, 587-594. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.11.128>
- Li, S., Liu, L., Yu, Y., Wang, G., Zhang, H., & Chen, A. (2017). Fe₃O₄ modified mesoporous carbon nanospheres: magnetically separable adsorbent for hexavalent chromium. *Journal of Alloys and Compounds*, 698, 20-26. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.12.163>
- Lu, W., Shen, Y., Xie, A., & Zhang, W. (2010). Green synthesis and characterization of superparamagnetic Fe₃O₄ nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 322(13), 1828-1833. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2009.12.035>
- Morel, A. L., Nikitenko, S. I., Gionnet, K., Wattiaux, A., Lai-Kee-Him, J., Labrugere, C., Chevalier, B., Deleries, G., Petitbois C., Brisson, Al. & Simonoff, M. (2008). Sonochemical approach to the synthesis of Fe₃O₄@SiO₂ core-shell nanoparticles with tunable properties. *ACS nano*, 2(5), 847-856. <https://doi.org/10.1021/nl800091q>
- Penniston, K. L., Nakada, S. Y., Holmes, R. P., & Assimios, D. G. (2008). Quantitative assessment of citric acid in lemon juice, lime juice, and commercially-available fruit juice products. *Journal of Endourology*, 22(3), 567-570. <https://doi.org/10.1089/end.2007.0304>
- Solmaz, S. K. A., Birgül, A., Üstün, G. E., & Yonar, T. (2006). Colour and COD removal from textile effluent by coagulation and advanced oxidation processes. *Coloration Technology*, 122(2), 102-109. <https://doi.org/10.1111/j.1478-4408.2006.00016.x>
- Tang, M., Zhang, S., Li, X., Pang, X., & Qiu, H. (2014). Fabrication of magnetically recyclable Fe₃O₄@Cu nanocomposites with high catalytic performance for the reduction of organic dyes and 4-nitrophenol. *Materials Chemistry and Physics*, 148(3), 639-647. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2014.08.029>
- Thanh, L. H. V., Anh, T. T. P., Kiệt, N. T., & Đức, L. (2021b). Tổng hợp vật liệu nano Fe₃O₄@SiO₂ cấu trúc lõi vỏ có độ từ hóa cao. *Tạp chí Khoa học Trường Đại học Cần Thơ*, 57(3), 53-64. <https://doi.org/10.22144/ctu.jvn.2021.085>
- Thanh, L. H. V., Hân, K. G., Hân, N. N., Pha, B. Y., & Mai, N. T. N. (2021c). Tổng hợp vật liệu Fe₃O₄@SiO₂ đính Fe⁰ và xử lý methyl blue trong nước. *Tạp chí Khoa học Trường Đại học Cần Thơ*, 57(4), 40-52. <https://doi.org/10.22144/ctu.jvn.2021.112>

- Thanh, L. H. V., Hao, D. L. G., Trang, P. T. D., Tien, P. M., Quyen, T. T. B., Giao, D. H., & Lan, T. N. P. (2021a). Green and facile synthesis of Fe₃O₄ nanoparticles using the Citrus aurantifolia fruit juice associated with NaBH₄ and its adsorption of Cr(VI) in aqueous solution. *Vietnam Journal of Catalysis and Adsorption*, 10(4), 90-100. <https://doi.org/10.51316/jca.2021.074>
- Trần, V. N., & Ngô, T. N. (2000). *Công nghệ xử lý nước thải*. Nhà xuất bản Khoa học và Kỹ thuật.
- Wang, S., Tang, J., Zhao, H., Wan, J., & Chen, K. (2014). Synthesis of magnetite–silica core–shell nanoparticles via direct silicon oxidation. *Journal of colloid and interface science*, 432, 43-46. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2014.06.062>
- Wang, Z. Z., Zhai, S. R., Zhai, B., & An, Q. D. (2015). One-step green synthesis of multifunctional Fe₃O₄/Cu nanocomposites toward efficient reduction of organic dyes. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2015(10), 1692-1699. <https://doi.org/10.1002/ejic.201403219>
- Xu, L., & Wang, J. (2012). Fenton-like degradation of 2,4-dichlorophenol using Fe₃O₄ magnetic nanoparticles. *Applied Catalysis B: Environmental*, 123–124, 117-126. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.04.028>
- Yang, B., Zhou, P., Cheng, X., Li, H., Huo, X., & Zhang, Y. (2019). Simultaneous removal of methylene blue and total dissolved copper in zero-valent iron/H₂O₂ Fenton system: Kinetics, mechanism and degradation pathway. *Journal of colloid and interface science*, 555, 383-393. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2019.07.071>
- Yew, Y. P., Shameli, K., Miyake, M., Kuwano, N., Bt Ahmad Khairudin, N. B., Bt Mohamad, S. E., & Lee, K. X. (2016). Green synthesis of magnetite (Fe₃O₄) nanoparticles using seaweed (*Kappaphycus alvarezii*) extract. *Nanoscale research letters*, 11(1), 1-7. <https://doi.org/10.1186/s11671-016-1498-2>
- Zaman, M. M., Karal, M. A. S., Khan, M. N. I., Tareq, A. R. M., Ahammed, S., Akter, M., Hosain, A. & Ullah, A. A. (2019). Eco-friendly synthesis of Fe₃O₄ nanoparticles based on natural stabilizers and their antibacterial applications. *ChemistrySelect*, 4(27), 7824-7831. <https://doi.org/10.1002/slct.201901594>