

## TỔNG HỢP VẬT LIỆU $Fe_3O_4@SiO_2$ ĐÍNH $Fe^0$ VÀ XỬ LÝ METHYL BLUE TRONG NƯỚC

Lương Huỳnh Vũ Thanh<sup>1\*</sup>, Khuu Gia Hân<sup>2</sup>, Nguyễn Ngọc Hân<sup>2</sup>, Bùi Yến Pha<sup>2</sup> và Ngô Trương Ngọc Mai<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Khoa Công nghệ, Trường Đại học Cần Thơ

<sup>2</sup>Sinh viên khóa 43 ngành Công nghệ kỹ thuật hóa học chất lượng cao, Trường Đại học Cần Thơ

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

### Thông tin chung:

Ngày nhận bài: 23/02/2021

Ngày nhận bài sửa: 10/03/2021

Ngày duyệt đăng: 20/08/2021

### Title:

Synthesis of  $Fe_3O_4@SiO_2$  attached  $Fe^0$  and its treatment of methyl blue in aqueous solution

### Từ khóa:

Hạt nano  $Fe_3O_4@SiO_2$  đính  $Fe^0$ , hấp phụ, methyl blue, sắt hóa trị 0

### Keywords:

Adsorption,  $Fe_3O_4@SiO_2$  attached  $Fe^0$  nanoparticles, methyl blue, nano-zero valent iron

### ABSTRACT

This study aims to evaluate treatment ability of methyl blue (MB) dyes in water with  $Fe_3O_4@SiO_2$  attached  $Fe^0$  particles. The X-ray diffraction (XRD) technique was employed to characterize the structure of nanoparticles. The as-synthesized nanoparticles were analyzed by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) technique to determine the presence of functional groups and bonds in the molecule. Surface morphology of as-synthesized  $Fe_3O_4@SiO_2$  nanoparticles was studied by scanning electron microscopy (TEM). The magnetic properties of  $Fe_3O_4$  nanoparticles and  $Fe_3O_4@SiO_2$  attached  $Fe^0$  nanoparticles were evaluated by vibrating sample magnetometer technique (VSM). The as-synthesized material was in spherical shape with diameter of 100-500 nm, and its magnetism was 56.29 emu.g<sup>-1</sup>. The treatment of MB was conducted with 92.8% yield at pH 6.0 followed and fitted to pseudo-second order model and Langmuir isotherm adsorption model.

### TÓM TẮT

Nghiên cứu này nhằm đánh giá khả năng xử lý thuốc nhuộm methyl blue (MB) trong nước bằng hạt  $Fe_3O_4@SiO_2$  đính  $Fe^0$ . Kỹ thuật nhiễu xạ tia X (XRD) được sử dụng để xác định đặc điểm cấu trúc của các hạt nano. Các hạt nano tổng hợp được phân tích bằng kỹ thuật quang phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FTIR) để xác định sự có mặt của các nhóm chức và các liên kết trong phân tử vật liệu hấp phụ (VLHP). Hình thái bề mặt của các hạt nano  $Fe_3O_4@SiO_2$  khi tổng hợp được nghiên cứu bằng kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM). Tính chất từ của các hạt nano  $Fe_3O_4$  và  $Fe_3O_4@SiO_2$  đính  $Fe^0$  được đánh giá bằng kỹ thuật từ kế mẫu rung (VSM). Vật liệu sau tổng hợp có dạng khối cầu và kích thước khoảng 100-500 nm với độ từ hóa 56,29 emu.g<sup>-1</sup>. Quá trình xử lý MB thu được hiệu suất 92,8% ở pH 6,0 và tuân theo mô hình động học giả kiến bậc 2 và mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir.

## 1. GIỚI THIỆU

Trong thời kỳ công nghiệp hóa, sự phát triển mạnh mẽ của các ngành công nghiệp đã gây ra các

tác động tích cực lẫn tiêu cực đến đời sống con người. Ô nhiễm nguồn nước là một trong những vấn đề lớn nhất mà con người phải đối mặt. Nguyên

nhân chủ yếu là do các hoạt động công nghiệp thải ra nguồn nước một số chất hữu cơ độc hại đặc biệt như thuốc nhuộm. Sự có mặt của các loại thuốc nhuộm này ảnh hưởng lớn đến chất lượng nước như gây ung thư, làm chậm sự xâm nhập của ánh sáng, do đó có thể ảnh hưởng đến đời sống thủy sinh và chuỗi thức ăn (Fan et al., 2012). Do ảnh hưởng trực tiếp đến đời sống, sức khỏe bởi các chất ô nhiễm nên việc loại bỏ chúng đang là vấn đề được quan tâm hàng đầu. Nhiều nghiên cứu tìm ra giải pháp xử lý nước cấp và nước thải đã được áp dụng. Các kỹ thuật để loại bỏ methyl blue (MB) trong nước thải bao gồm xử lý sinh học (El-Naas et al., 2009), keo tụ (El-Gohary and Tawfik, 2009), oxi hóa khử (Gomes et al., 2008), công nghệ lọc màng (Daas & Hamdaoui, 2010), và kết hợp thêm nhiều phương pháp khác (Wu et al., 2011). Các phương pháp trên có hiệu quả cao tuy nhiên quá trình xử lý khá phức tạp và hiệu quả kinh tế không được tối ưu, vì thế chúng bị hạn chế trong ứng dụng thực tế. Chính vì vậy, hấp phụ tuy là một phương pháp truyền thống nhưng vẫn được sử dụng nhiều như một giải pháp thực tế và kinh tế để xử lý nước thải nhiễm phẩm nhuộm bởi tính đơn giản và hiệu quả cao cũng như linh hoạt và phù hợp đối với hầu hết quá trình xử lý nước thải thực tế hiện nay. Ngày nay, ngoài các vật liệu hấp phụ truyền thống như silica gel, zeolite, than hoạt tính (Feng et al., 2018; Lu et al., 2017; Rathnayake et al., 2017; Xiong et al., 2018) thì vật liệu nano nói chung và vật liệu nano từ tính nói riêng đang dần thay thế các vật liệu hấp phụ truyền thống trong thời đại công nghệ nano phát triển ngày càng mạnh mẽ.

Dựa trên các nghiên cứu trước đây, các hạt nano  $Fe_3O_4$  được xem như một chất hấp phụ tiềm năng với khả năng xử lý các kim loại nặng và các chất hữu cơ bền trong nước với hiệu suất cao do có diện tích bề mặt riêng lớn, hoạt tính xử lý cao và dễ thu hồi bởi từ trường ngoài do có tính chất siêu thuận từ (Hu et al., 2004; Hu et al., 2005; Oliveira et al., 2004; Shin & Jang, 2007; Yavuz et al., 2006). Tuy nhiên, nano sắt từ rất dễ bị oxi hóa trong không khí và thường gặp hiện tượng kết hạt dẫn đến từ tính và khả năng hấp phụ không cao do sự giảm xuống của diện tích bề mặt riêng (Hermanson, 2013; Ling et al., 2014). Điều này trở thành một thách thức lớn đối với các nhà khoa học, các nghiên cứu khác nhau đã cho thấy việc phủ thêm một lớp chất mang đang là hướng nghiên cứu khả quan (Nikmah et al., 2019). Các hạt nano  $Fe_3O_4$  có thể được bao bọc bởi các vật liệu khác nhau như polymer, silica, carbon, chất hấp phụ oxit, oxit kim loại, hoặc vật liệu phát quang (Shen et al., 2018).

Nhiều vật liệu được tổng hợp và bao phủ thành công lên bề mặt lõi sắt từ  $Fe_3O_4$  như HA, GO,  $TiO_2$  (Abdulla-Al-Mamun et al., 2013; Koesnarpadi et al., 2015; Zhang et al., 2020), nhưng  $SiO_2$  vẫn bật lên như là một vật liệu vô cơ được sử dụng rộng rãi với đặc tính ổn định đối với axit, không độc hại, có tính tương thích sinh học cao và thường được sử dụng làm thành phần bổ sung vitamin cũng như phụ gia thực phẩm (Shao et al., 2018). Hơn nữa,  $SiO_2$  được xem là một trong những vật liệu đầy hứa hẹn trong lĩnh vực dẫn truyền thuốc (Beg et al., 2017). Theo nhiều báo cáo trước đây,  $SiO_2$  đã được chứng minh là có thể bảo vệ hạt nano  $Fe_3O_4$  tốt (Hui et al., 2011; Ling et al., 2014; Sun et al., 2011b; Wang et al., 2010). Trong nghiên cứu này, lớp phủ  $SiO_2$  được tổng hợp bằng phương pháp Stöber sử dụng các hóa chất dễ tìm như TEOS,  $NH_3$ , quy trình đơn giản nhưng vẫn đạt được hiệu suất cao và có thể điều khiển được kích thước, sự phân bố và hình thái lớp phủ.

Nhằm mục đích tăng hiệu suất xử lý MB, sắt hóa trị 0 được đính trên bề mặt vật liệu bằng phương pháp khử hóa học. Sắt (0) đã được chứng minh có khả năng xử lý kim loại nặng và các chất hữu cơ bền trong nước do các hạt  $Fe^0$  có thể tham gia vào quá trình hấp phụ (Delnavaz & Kazemimofrad, 2020) và cả phản ứng oxi hóa khử (Vilardi et al., 2018). Ngoài ra, sắt (0) là vật liệu không độc hại nên việc đính các hạt  $Fe^0$  lên vật liệu  $Fe_3O_4@SiO_2$  hứa hẹn sẽ là một vật liệu mới đầy tiềm năng trong tương lai. Chính vì vậy, đó là một trong điểm nổi bật của đề tài này.

Nghiên cứu này trình bày khả năng xử lý MB nhờ quá trình hấp phụ của VLHP được tổng hợp bằng phương pháp khử hóa học và phương pháp Stöber để khảo sát về khả năng hấp phụ trong các điều kiện khác nhau như thời gian, khoảng pH và nồng độ ô nhiễm của MB. Nghiên cứu nhằm tìm kiếm giải pháp xử lý thuốc nhuộm MB với chi phí thấp, khả thi và thân thiện với môi trường.

## 2. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

### 2.1. Nguyên liệu

Ferric (III) chloride ( $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ , 99%), sodium hydroxide (NaOH, 96%), hydrochloric acid (HCl, 36 - 38%), sodium chloride (NaCl, 99,5%) và dung dịch amoniac ( $NH_4OH$ , 25 - 28%) mua từ hóa chất Xilong, Trung Quốc; ethanol ( $C_2H_5OH$ , 96%, Cần Thơ, Việt Nam); sodium borohydride ( $NaBH_4$ , 99%, Merck, Tây Ban Nha) tetraethyl orthosilicate (TEOS,  $SiC_8H_{20}O_4$ , 98%, Aladdin, Trung Quốc) và polyvinylpyrrolidone (PVP, 1 wt%, Sigma-Aldrich, Mỹ). Trong nghiên cứu này, nước cất tại phòng thí

nghiệm Công nghệ hóa học và từ các công ty cổ phần hóa chất (Công ty cổ phần Hóa Chất Miền Nam và Công ty TNHH xuất nhập khẩu Ngân Hương) được sử dụng để làm dung môi hòa tan và rửa sản phẩm.

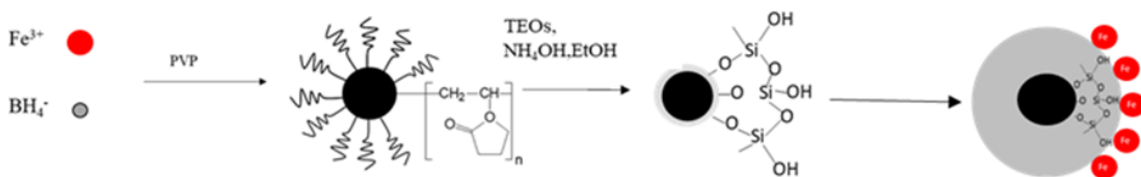
**2.2. Phương pháp phân tích**

Trong nghiên cứu này, phương pháp phân tích nhiễu xạ tia X (XRD) được dùng để xác định cấu trúc tinh thể của vật liệu (thiết bị D2 PHASER, BRUKER, Mỹ); phổ hồng ngoại (FT-IR) xác định sự có mặt của các nhóm chức và các liên kết trong phân tử của VLHP (thiết bị Agilent FTIR Cary 630, Hoa Kỳ); hình thái học bề mặt của các hạt nano được thể hiện thông qua ảnh hiển vi điện tử truyền qua (TEM) (thiết bị JEOL-1010, Nhật Bản); từ kế mẫu rung (VSM) (thiết bị MicroSence EZ9, Mỹ) được sử dụng xác định tính chất từ của vật liệu từ Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> và Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> đính Fe<sup>0</sup>. Ngoài ra, máy quang phổ hấp thụ tử ngoại khả kiến (UV-Vis) (thiết bị Model Cary 300 UV-VIS Agilent, Mỹ) dùng để xác định nồng độ dung dịch MB trước và sau khi hấp phụ bởi vật liệu Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> đính Fe<sup>0</sup>.

**2.3. Tổng hợp hạt nano Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> đính Fe<sup>0</sup>**

Các hạt nano Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> được tổng hợp bằng phương

pháp khử hóa học với tiền chất khử là FeCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O và tác nhân khử NaBH<sub>4</sub>. Trong quá trình tổng hợp, 10 mL FeCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O 25 mM được cho từ từ vào 20 mL dung dịch PVP 1% khối lượng và tạo thành hỗn hợp dung dịch được khuấy trong 10 phút, sau đó nhỏ từ từ 10 mL dung dịch NaBH<sub>4</sub> 125 mM vào hỗn hợp dung dịch trên và khuấy tiếp trong 30 phút. Dung dịch trở nên tối màu ngay sau đó và cuối cùng chuyển đen hoàn toàn. Kết tủa đen Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> được lấy ra nhờ sử dụng một nam châm vĩnh cửu và được rửa nhiều lần bằng nước cất và ethanol. Tiếp theo, cho các hạt nano vừa thu được vào 40 mL ethanol và 5 mL dung dịch NH<sub>3</sub> tiếp tục khuấy cơ trong 10 phút. Sau đó, 0,5 mL TEOS được thêm vào hỗn hợp. Vật liệu Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> được tổng hợp trong 8 giờ ở nhiệt độ phòng và được rửa nhiều lần bằng ethanol và nước cất. Các hạt Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> được cho vào hỗn hợp gồm 20 mL dung dịch PVP 1% khối lượng và 10 mL FeCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O 25 mM và được khuấy trong 10 phút, tiếp tục nhỏ từ từ 10 mL dung dịch NaBH<sub>4</sub> 125 mM vào hỗn hợp dung dịch trên và khuấy trong 10 phút. Vật liệu Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> đính Fe<sup>0</sup> được thu lấy và làm sạch với ethanol và nước cất. Sản phẩm được sấy khô trong điều kiện chân không trong 3 giờ ở 50°C.



**Hình 1. Quy trình tổng hợp hạt nano Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> đính Fe<sup>0</sup>**

**Hấp phụ**

Quá trình hấp phụ MB được khảo sát ở điều kiện cố định, bằng cách sử dụng phương pháp luân phiên từng biên độ xác định điều kiện tối ưu cho quá trình. Yếu tố pH được điều chỉnh từ 2,0 đến 10,0 bằng cách sử dụng dung dịch NaOH 0,1 M và HCl 0,1 M, nồng độ chất bị hấp phụ thay đổi từ 2,5 mg.L<sup>-1</sup> đến 40 mg.L<sup>-1</sup> và trong thời gian 10 phút đến 60 phút. Nồng độ MB sau hấp phụ được xác định bằng phương pháp đo UV-Vis sau khi được ly tâm nhiều lần để loại bỏ chất hấp phụ.

Dung lượng hấp phụ q<sub>c</sub> (mg.g<sup>-1</sup>) và hiệu suất hấp phụ H (%) được tính theo công thức (Chen et al., 2018; Kastner et al., 2015; Xiao et al., 2018):

$$q_c = \frac{(C_0 - C_c)V}{m} \quad (1)$$

$$H = \frac{(C_0 - C_c)}{C_0} \times 100\% \quad (2)$$

Với q<sub>c</sub> (mg.g<sup>-1</sup>) là dung lượng hấp phụ, C<sub>0</sub> (mg.L<sup>-1</sup>), C<sub>c</sub> (mg.L<sup>-1</sup>) lần lượt là nồng độ MB trước và sau khi hấp phụ, V (mL) là thể tích dung dịch hấp phụ, m (g) là khối lượng chất hấp phụ.

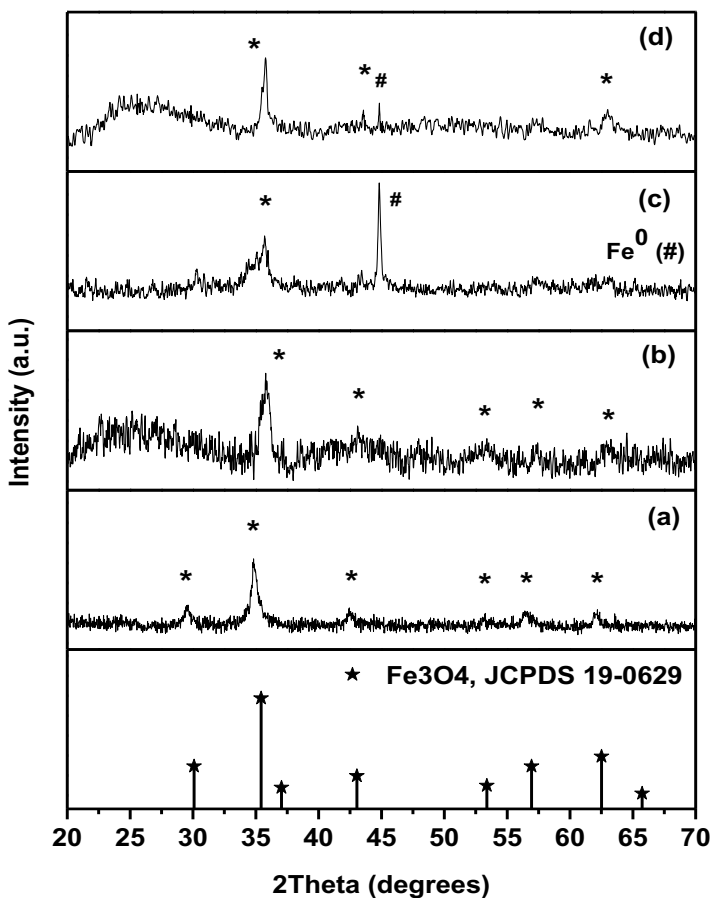
**3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN**

**3.1. Nhiễu xạ tia X (XRD)**

Kết quả phân tích XRD của mẫu Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> NPs (a); Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> (b); Fe<sup>0</sup> (c) và Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> đính Fe<sup>0</sup> (d) được thể hiện qua Hình 2. Hình 2a cho thấy các đỉnh nhiễu xạ tại 2θ = 29,5°; 35,2°; 42,6°; 52,9°;

56,5° và 62,1° đặc trưng cho các pha của các vật liệu Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> được đánh dấu tương ứng với các mặt phẳng (220), (311), (400), (422), (511) và (440) được tìm thấy trong mẫu Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (Morel et al., 2008; Wang et al., 2014). Kết quả này phù hợp với thẻ chuẩn (JCPDS No. 190629). Hình 2b cho thấy được một đỉnh vô định hình của SiO<sub>2</sub> ở 2θ = 24,8°, bên cạnh những đỉnh nhiễu xạ đặc trưng của Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, điều đó chứng tỏ SiO<sub>2</sub> đã được phủ trên bề mặt vật liệu sắt từ (Wang et al., 2014). Ở Hình 2c có sự xuất hiện

của đỉnh tại vị trí 2θ bằng 44,8°, đây là đỉnh đặc trưng của Fe<sup>0</sup> (El-Shafei et al., 2018). Sau khi Fe<sup>0</sup> được dính lên bề mặt vật liệu Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> đã được tổng hợp trước đó, so với phổ trong Hình 2b, đã thấy sự khác biệt và đỉnh đặc trưng của Fe<sup>0</sup> đã xuất hiện. Điều đó cho thấy được Fe<sup>0</sup> đã thành công dính lên bề mặt của vật liệu Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>.



**Hình 2. Nhiễu xạ tia X của mẫu Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (a), Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> (b), Fe<sup>0</sup> (c) và Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> dính Fe<sup>0</sup> (d)**

**3.2. Phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FTIR)**

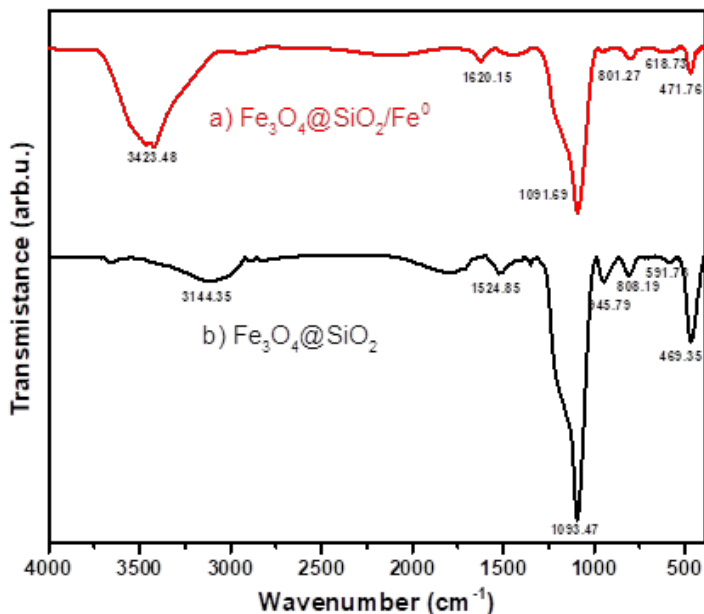
Dựa vào kết quả phân tích phổ hồng ngoại ở Hình 3, có thể thấy ở cả hai mẫu vật liệu Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> và Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> dính Fe<sup>0</sup> đều có sự xuất hiện các bước sóng hấp phụ đặc trưng cho các dao động co dãn Si-O-Si và dao động uốn Si-O-Si hoặc O-Si-O tương ứng xung quanh các bước sóng 1091,69 cm<sup>-1</sup> và 801,27 cm<sup>-1</sup> (Hình 3a) và 1093,47 cm<sup>-1</sup> và 808,19 cm<sup>-1</sup> (Hình 3b). Điều đó chứng minh sự tạo thành mạng SiO<sub>2</sub> thành công trên bề mặt hạt nano Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (Dupont et al., 2014; Tan et al., 2014).

Ở dãy hấp thụ tại các bước sóng 1620,15 cm<sup>-1</sup>, 618,73 cm<sup>-1</sup> và 471,76 cm<sup>-1</sup> (Hình 3a); 1524,85 cm<sup>-1</sup>, 618,73 cm<sup>-1</sup> và 469,35 cm<sup>-1</sup> (Hình 3b) là đặc trưng cho liên kết Fe-O vì thế có thể khẳng định rằng có sự tương tác giữa Fe và SiO<sub>2</sub> ( Dong et al., 2017; Sun et al., 2011a; Tan et al., 2014; Xu et al., 2013).

Liên kết O-H bị kéo căng tại vị trí 3423,48 cm<sup>-1</sup> và 3144,35 cm<sup>-1</sup> cho thấy sự tồn tại của các nhóm hydroxyl kết nối với các bề mặt của hạt nano (Yang et al., 2015). Từ kết quả FT-IR trên, có thể thấy ở cả hai phổ đều xuất hiện những peak đặc trưng cho các

liên kết Si-O-Si hay Fe-O, tuy nhiên, vẫn có sự chênh lệch vị trí cũng như cường độ các peak do khi đính các hạt nano Fe<sup>0</sup> lên trên bề mặt Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> đã che phủ đi một phần sự hiện diện của lớp phủ

SiO<sub>2</sub> làm cường độ peak của SiO<sub>2</sub> giảm và cường độ peak Fe-O tăng một cách đáng kể. Qua các phân tích trên, có thể khẳng định rằng Fe<sup>0</sup> đã được đính thành công lên bề mặt Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>.

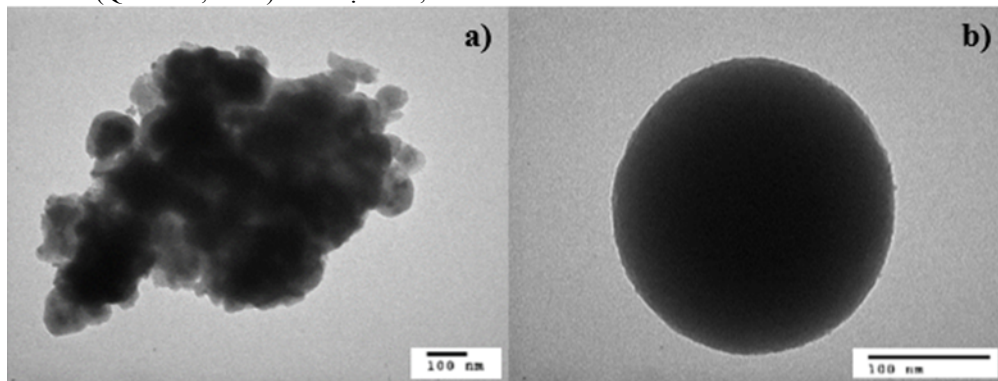


Hình 3. Phổ FTIR của Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> đính Fe<sup>0</sup> (a) và Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> (b)

### 3.3. Hiển vi điện tử truyền qua (TEM)

Sự bao phủ bề mặt lõi Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> NPs bởi SiO<sub>2</sub> được thể hiện qua ảnh TEM (Hình 4). Lớp phủ silica sẽ làm tăng kích thước của các hạt và tính chất từ của các hạt cũng sẽ bị thay đổi (Mahmoudi et al., 2011). Thông qua ảnh TEM ở Hình 4a, có thể thấy rằng độ phân tán các hạt nano Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> chưa thật sự tốt nên dẫn đến sự kết tụ nhiều hạt tạo thành khối lớn, khó quan sát. Tuy nhiên, ở độ phóng đại lớn hơn gấp 3 lần (Hình 4b), hình ảnh cho ra kết quả của vật liệu tương đối rõ ràng với các hạt nano gần như có dạng hình cầu đơn lẻ (Qin et al., 2019). Bên cạnh đó, hình

ảnh cho thấy rõ ràng tính chất đơn tinh thể của lõi Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> tương phản tối và tính chất vô định hình của lớp vỏ silica tương phản sáng, điều này chứng minh rằng các hạt nano Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> đã được phủ thành công bởi một lớp vỏ silica (Hui et al., 2011) với đường kính của các hạt nano chủ yếu dao động từ 100 nm đến 500 nm và kết quả này gần như tương đồng với các nghiên cứu trước đó (Rahman et al., 2015; Subhan et al., 2019). Lớp SiO<sub>2</sub> không những giúp ổn định lõi từ, mà còn giúp tránh sự ăn mòn và giữ ổn định độ phân tán so với hạt trần Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> mà không có sự bảo vệ của SiO<sub>2</sub>.

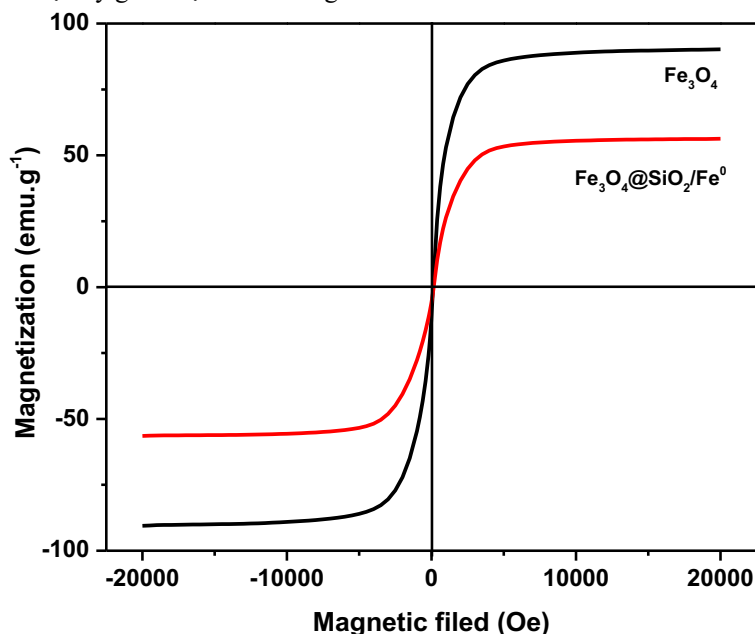


Hình 4. Ảnh TEM của vật liệu Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> ở độ phóng đại: (a) 20000x và (b) 60000x

### 3.4. Kết quả từ kế mẫu rung (VSM) của Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> và Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> đính Fe<sup>0</sup>

Chu trình từ trễ của các hạt Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (a) và Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> đính Fe<sup>0</sup> (b) ở nhiệt độ phòng được thể hiện qua Hình 5. Đường cong từ hóa cho thấy rằng, độ từ dư và lực kháng từ tương đối nhỏ gần như bằng không điều này chứng minh rằng các hạt có tính siêu thuận từ (Wang et al., 2010). Tính chất siêu thuận từ này cho phép vật liệu phản ứng ngay dưới tác động của từ trường ngoài nhưng khi ngừng tác động, vật liệu sẽ không còn từ tính nữa (Dương Hiếu Đầu và ctv., 2011), việc này giúp cho các hạt Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> nhạy với từ trường, các pha rắn và pha lỏng dễ dàng bị phân tách. Tuy nhiên, khi phủ thêm lớp SiO<sub>2</sub> sẽ dẫn đến sự che chắn từ tính càng nhiều, điều này là nguyên nhân dẫn đến sự suy giảm độ từ hóa với giá

trị từ hóa bão hòa của Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> khoảng 36,2 emu.g<sup>-1</sup> (Wang et al., 2010). Chính vì vậy, nhằm mục đích tăng từ tính cho vật liệu, việc đính sắt (0) xem như là một biện pháp hiệu quả khi giá trị từ hóa bão hòa của các hạt nano Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> đính Fe<sup>0</sup> (56,29 emu.g<sup>-1</sup>) đã tăng lên đến khoảng 20,09 emu.g<sup>-1</sup>. Dựa trên các kết quả đã đạt được, có thể thấy rằng chức năng hóa bề mặt hạt nano Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> làm giảm từ tính tuy nhiên vẫn đảm bảo được tính chất siêu thuận từ của vật liệu sau 2 lớp phủ với Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> là 90,24 emu.g<sup>-1</sup> và Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> đính Fe<sup>0</sup> là 56,29 emu.g<sup>-1</sup> và độ từ dư đo được gần như bằng 0 emu.g<sup>-1</sup> và lực kháng từ không đáng kể. Do đó các hạt Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> đính Fe<sup>0</sup> thích hợp để mang thuốc cũng như xử lý các kim loại nặng (Mostafaei et al., 2018) và phẩm nhuộm.



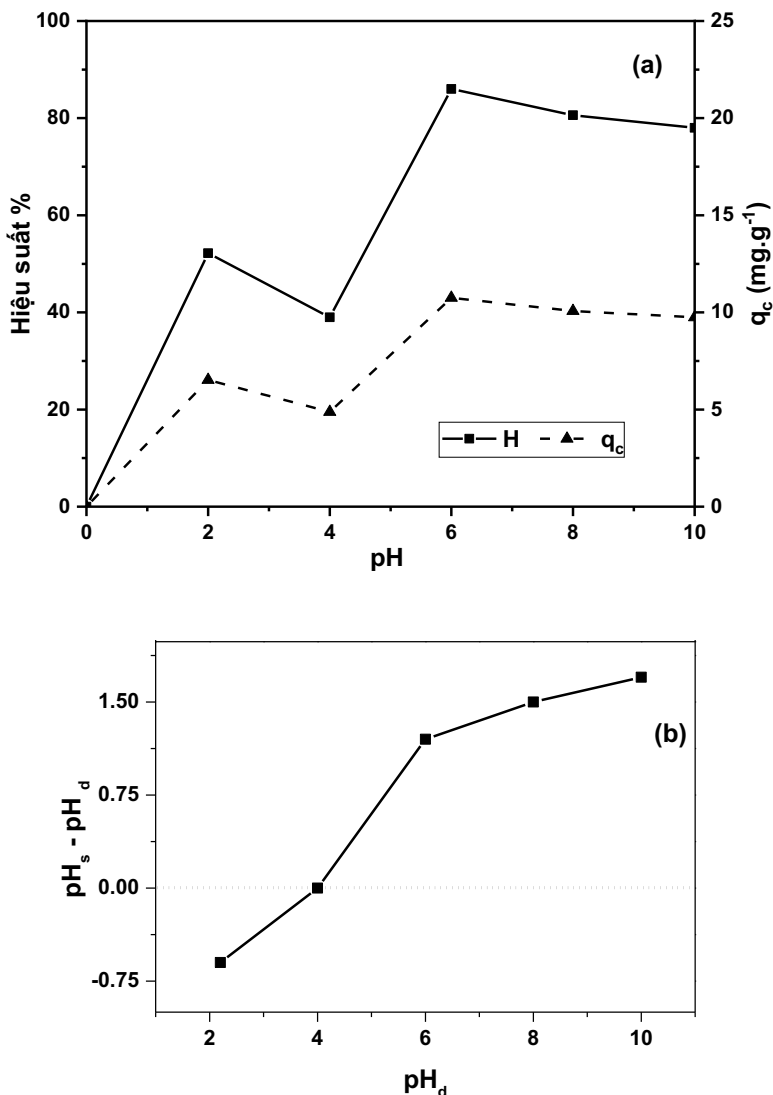
Hình 5. Đường cong từ hóa của Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> và Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> đính Fe<sup>0</sup>

### 3.5. Các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình xử lý methyl blue bởi Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> đính Fe<sup>0</sup>

#### 3.5.1. Ảnh hưởng của pH

Sự hấp phụ thuốc nhuộm bị ảnh hưởng nhiều bởi pH dung dịch do tác động của nó lên điện tích bề mặt chất hấp phụ và mức độ ion hóa của các phân tử thuốc nhuộm (Qin et al., 2016). Vì vậy, việc sử dụng vật liệu Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> đính Fe<sup>0</sup> xử lý phẩm nhuộm MB trong nước đã được tiến hành khảo sát với sự thay đổi của pH từ 2,0 – 10,0. Kết quả cho thấy hiệu suất xử lý của vật liệu đối với MB đã thay đổi lớn trong quá trình khảo sát qua Hình 6(a). Dung lượng và hiệu suất xử lý đạt giá trị cực đại tại pH 6,0 (10,75

mg.g<sup>-1</sup> và 86%) và giảm ở các điểm pH còn lại 2, 4, 8, 10 của dung dịch, hiệu suất thấp nhất là 39% (pH 4,0). Điều này có thể giải thích là do sự thay đổi của điện tích bề mặt trên chất hấp phụ vì lực đẩy giữa chất hấp phụ tích điện âm và chất MB mang điện dương. Tuy nhiên, ở giá trị pH thấp (nồng độ H<sup>+</sup> cao) như pH 2,0 có thể xảy ra sự cạnh tranh giữa ion H<sup>+</sup> và cation MB<sup>+</sup>, do đó làm giảm dung lượng xử lý MB của vật liệu. Ở pH cao như pH 10,0 xảy ra lực đẩy tĩnh điện mạnh giữa các nhóm cacboxylic âm và các phân tử MB tích điện âm dẫn đến khả năng loại bỏ của vật liệu giảm. Kết hợp hai điều trên có thể giải thích được tại pH 6,0 MB được xử lý đạt hiệu suất đạt cao nhất.

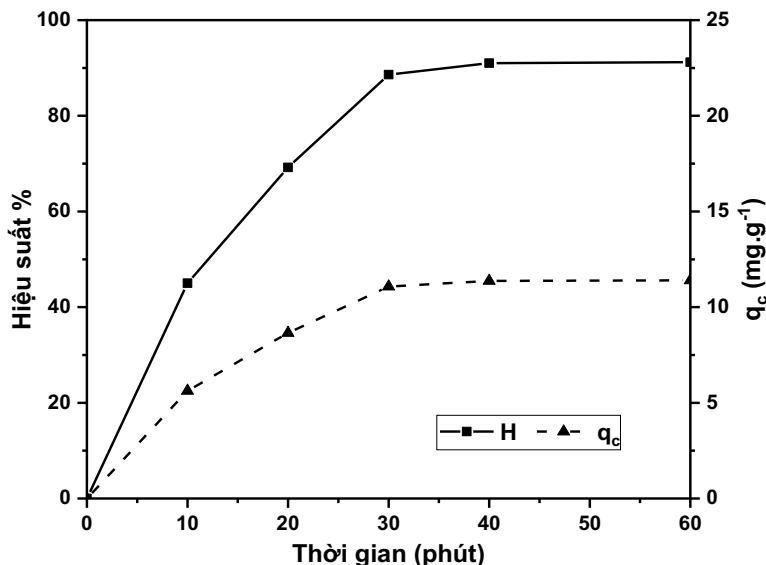


**Hình 6. Ảnh hưởng của pH đến dung lượng và hiệu suất xử lý MB của Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> đính Fe<sup>0</sup> (a), sự phụ thuộc của ΔpH = pH<sub>sau</sub> - pH<sub>đầu</sub> theo pH<sub>đầu</sub> (b)**

### 3.5.2. Ảnh hưởng của thời gian

Hình 7 biểu diễn sự ảnh hưởng của thời gian xử lý đến dung lượng và hiệu suất xử lý MB của Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> đính Fe<sup>0</sup>. Kết quả trên cho thấy rằng 10 phút là chưa đủ để vật liệu có thể xử lý tối ưu MB vì chất bị xử lý chưa đủ thời gian để khuếch tán đến bề mặt xử lý. Điều này được thể hiện qua hiệu suất

xử lý (45,0%) và dung lượng xử lý (5,625 mg.g<sup>-1</sup>) thấp hơn rất nhiều so với ở 60 phút. Ở 40 phút, hiệu suất và dung lượng xử lý lần lượt đạt 91,0% và 11,38 mg.g<sup>-1</sup> và gần như ổn định cho khoảng thời gian tiếp theo của quá trình xử lý. Qua đó có thể thấy 40 phút đã đủ để cho quá trình xảy ra gần như tiến đến trạng thái cân bằng nên hiệu suất tăng rất ít, chỉ tăng 0,2% khi tiếp tục tăng thời gian xử lý thêm 20 phút.

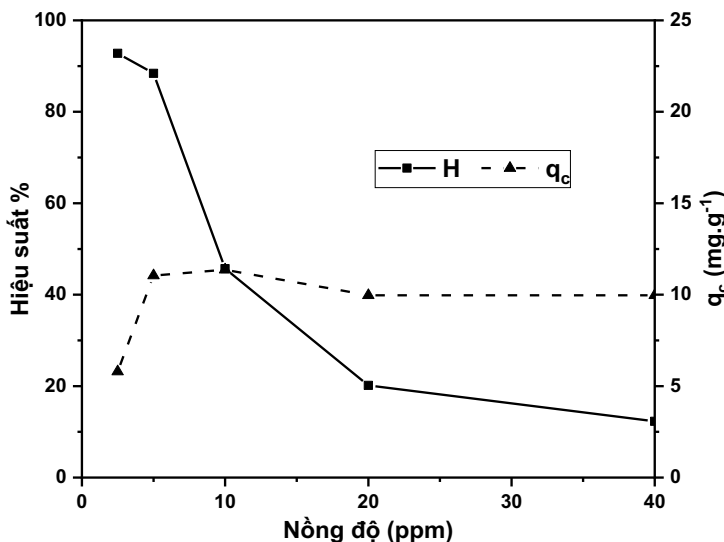


Hình 7. Ảnh hưởng của thời gian xử lý đến dung lượng và hiệu suất xử lý MB của Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> đính Fe<sup>0</sup>

3.5.3. Ảnh hưởng của nồng độ ban đầu chất bị xử lý

Sự phụ thuộc của dung lượng và hiệu suất xử lý MB bằng Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> bởi nồng độ ban đầu MB được thể hiện qua Hình 8. Khi tăng nồng độ từ 2,5 mg.L<sup>-1</sup> đến 5 mg.L<sup>-1</sup>, hiệu suất xử lý giảm từ 92,8% xuống 88,4%, từ đó nhận thấy sự thay đổi không đáng kể và quá trình trở nên ổn định do lượng chất xử lý sử dụng đã đáp ứng đủ số tâm xử lý. Khi tăng nồng độ từ 10 mg.L<sup>-1</sup> lên 40 mg.L<sup>-1</sup> quá trình xử lý

đa lớp diễn ra, mặc khác sự có mặt đồng thời của ion MB ở nồng độ cao làm che chắn không gian dẫn đến việc hạn chế quá trình tiếp xúc của chất bị xử lý đến bề mặt xử lý, do đó làm giảm 47,1% hiệu suất của quá trình từ 92,8% (C<sub>0</sub> = 2,5 mg.L<sup>-1</sup>) xuống 45,7% (C<sub>0</sub> = 10 mg.L<sup>-1</sup>). Bên cạnh đó, dung lượng xử lý tăng 0,29 mg.g<sup>-1</sup> tại C<sub>0</sub> = 5 mg.L<sup>-1</sup> so với C<sub>0</sub> = 2,5 mg.L<sup>-1</sup> và gần như không đổi khi tăng nồng độ của MB. Từ kết quả trên chọn nồng độ ban đầu MB 5 mg.L<sup>-1</sup> là nồng độ tối ưu cho quá trình nhằm đảm bảo cân bằng giữa hiệu suất và dung lượng xử lý.



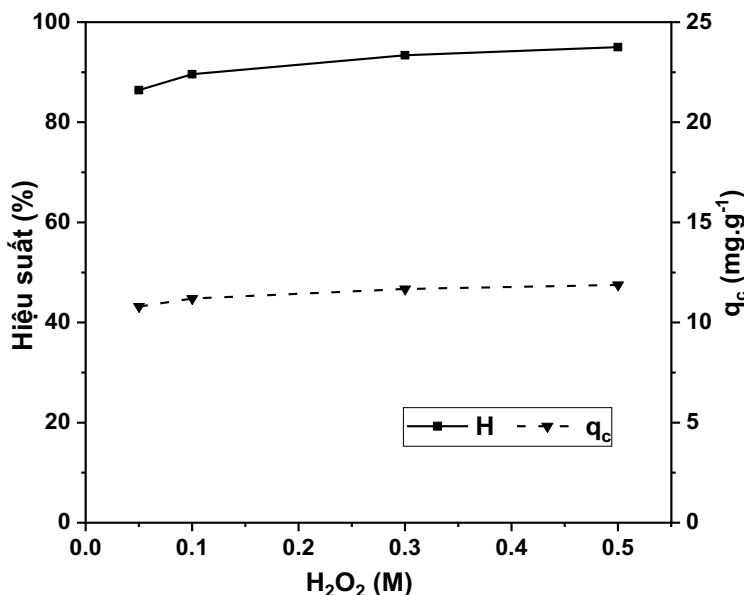
Hình 8. Ảnh hưởng của nồng độ đầu chất bị xử lý đến dung lượng và hiệu suất xử lý MB của Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> đính Fe<sup>0</sup>



3.5.4. Ảnh hưởng của nồng độ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Hình 9 biểu diễn sự ảnh hưởng của nồng độ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> đến dung lượng và hiệu suất xử lý MB của Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> đính Fe<sup>0</sup>. Kết quả trên cho thấy rằng hiệu suất xử lý của Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> đính Fe<sup>0</sup> tăng cao khi thêm H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> vào so với điều kiện đã khảo sát trước đó. Điều này được thể hiện qua hiệu suất xử lý

(88,2%) và dung lượng xử lý (11,072 mg.g<sup>-1</sup>) thấp hơn so với khi thêm một lượng dung dịch H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> vào. Ở nồng độ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 0,5 M, hiệu suất và dung lượng xử lý lần lượt đạt 95,0% và 11,875 mg.g<sup>-1</sup>. Điều này chứng minh được rằng VLHP có cơ chế kép, vật liệu vừa có thể hấp phụ, vừa tham gia vào quá trình oxi hóa khử giúp loại bỏ chất cần được xử lý đạt hiệu suất cao hơn trong quá trình khảo sát.



Hình 9. Ảnh hưởng của nồng độ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> đến dung lượng và hiệu suất xử lý MB của Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> đính Fe<sup>0</sup>

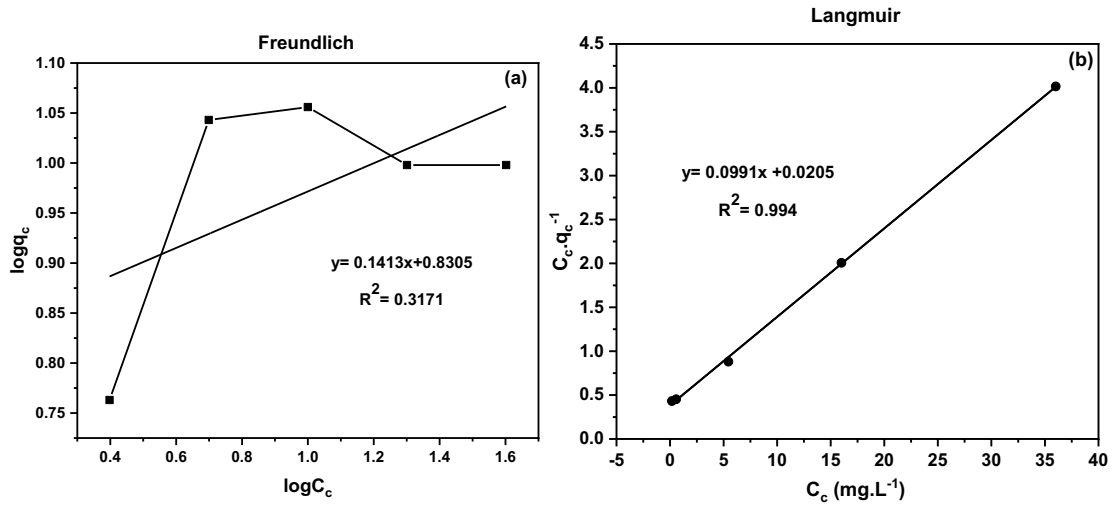
3.5.5. Các mô hình đẳng nhiệt xử lý

Qua Bảng 1, quá trình xử lý MB bằng vật liệu xử lý Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> đính Fe<sup>0</sup> tuân theo phương trình Langmuir (với giá trị R<sup>2</sup> = 0,9947 lớn hơn của Freundlich). Điều này có thể giải thích là do trên bề mặt chất xử lý bề mặt các lỗ từ có lớp SiO<sub>2</sub> và Fe là chưa đồng đều, vì vậy nó sẽ có vùng lực hóa trị chưa

bão hòa, tại đây sẽ hình thành trung tâm xử lý, các trung tâm xử lý mạnh yếu khác nhau. Theo Langmuir lực xử lý có bán kính tác dụng nhỏ, là lực có bản chất gần giống với lực hóa trị, nên mỗi trung tâm chỉ giữ một phân tử chất bị xử lý và trên bề mặt tạo ra một lớp đơn phân tử chất bị xử lý. Các phân tử chất bị xử lý này chỉ tương tác với bề mặt chất xử lý, chứ không tương tác đến các phân tử khác.

Bảng 1. Các thông số của mô hình đẳng nhiệt xử lý Langmuir và Freundlich cho quá trình xử lý MB trên vật liệu Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> đính Fe<sup>0</sup>

	Đẳng nhiệt Langmuir		Đẳng nhiệt Freundlich
R <sup>2</sup>	0,9947	R <sup>2</sup>	0,3171
R <sub>L</sub> (L.mg <sup>-1</sup> )	9,91	1.n <sup>-1</sup> (L.mg <sup>-1</sup> )	0,079
q <sub>max</sub> (mg.g <sup>-1</sup> )	10,09	K <sub>F</sub>	2,823



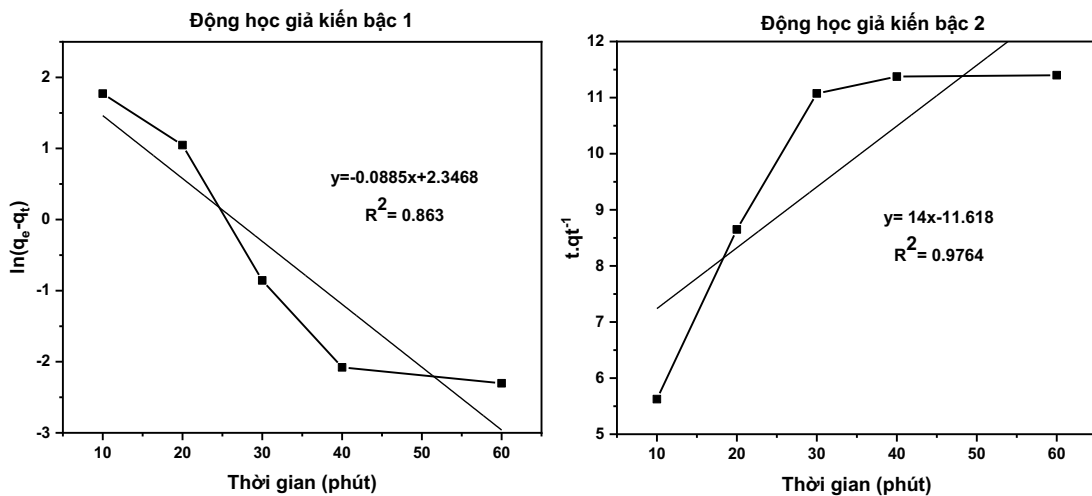
Hình 10. Đường hấp phụ đẳng nhiệt xử lý theo mô hình Freundlich (a), Langmuir (b)

Thời gian cân bằng đóng vai trò quan trọng trong việc cải thiện khả năng xử lý của vật liệu. Qua số liệu có thể thấy rằng sự hấp thụ thuốc nhuộm tăng lên nhanh chóng và đạt được trạng thái cân bằng sau 40 phút. Sau giai đoạn cân bằng, quá trình xử lý chậm lại và hầu hết vẫn ổn định. Hiện tượng này có thể được giải thích rằng các phân tử của thuốc nhuộm MB tương tác với các nhóm chức trên bề mặt để đạt đến độ bão hòa, và khuếch tán vào các lỗ trống của vật liệu. Dữ liệu động học xử lý thu được từ các thí nghiệm xử lý được phân tích bằng cách sử

dụng mô hình giả định động học bậc 2. Hệ số tương quan ( $R^2$ ) đối với mô hình giả kiến bậc hai có giá trị cao hơn ( $R^2 = 0,9764$ ) như trong Hình 11 và Bảng 2.

Bảng 2. Thông số động học giả kiến bậc 2

	Động học giả kiến bậc 2	
	$K_2$	$R^2$
Methyl Blue	14	0,9764



Hình 11. Động học giả kiến bậc 1 và động học giả kiến bậc 2

**Bảng 3. So sánh hiệu suất xử lý MB của Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> đính Fe<sup>0</sup> với các vật liệu khác của một số nghiên cứu**

Mẫu	Điều kiện phản ứng	Hiệu suất	Tài liệu tham khảo
ZnO	0,81 g vật liệu với 1000 mg.L <sup>-1</sup> MB	90%	(Zhang et al., 2013)
MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0,1 g vật liệu với 30 mg.L <sup>-1</sup> MB	98%	(Yang et al., 2014)
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @NCQDs	0,5 g vật liệu với 7,5 mg.L <sup>-1</sup> MB	90,8%	(Tadesse et al., 2018)
SA/PEI hydrogel	0,5 g vật liệu với 100 mg.L <sup>-1</sup> MB	99%	(Godiya et al., 2020)
MMAC	20 mg vật liệu với 30 mg.L <sup>-1</sup> MB	82%	(Azam et al., 2020)
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @SiO <sub>2</sub> đính Fe <sup>0</sup>	10 mg vật liệu với 5 mg.L <sup>-1</sup> MB	92,8%	Bài nghiên cứu này

Bảng 3 cho thấy được khả năng xử lý phẩm nhuộm MB trong nước của vật liệu này (92,8% với 10 mg VLHP và 5 mg.L<sup>-1</sup> MB) tương đối cao so với các bài nghiên cứu trước đây (Azam et al., 2020; Tadesse et al., 2018; Zhang et al., 2013). Các nghiên cứu cho thấy có thể sử dụng nhiều loại vật liệu khác nhau để xử lý MB trong nước, tuy nhiên điểm nổi bật trong bài nghiên cứu này vật liệu có thể hấp phụ được MB ở nồng độ loãng với lượng chất xúc tác thấp cho hiệu suất cao. Nguyên nhân chủ yếu là do vật liệu có cấu trúc lỗ xốp, diện tích bề mặt cao giúp vật liệu hấp phụ được nhiều MB trong nước. Bên cạnh đó, VLHP còn có từ tính khá cao nên dễ dàng thu hồi sau quá trình xử lý vì thế nó có khả năng tái sử dụng và tránh gây thêm phát thải sau quá trình hấp phụ.

**4. KẾT LUẬN**

Trong nghiên cứu này, vật liệu nano từ tính Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> đính Fe<sup>0</sup> mới có cấu trúc lõi-vỏ đã được điều chế để loại bỏ phẩm nhuộm methyl blue. Hiệu suất xử lý methyl blue cao, hơn 90% methyl blue từ dung dịch ban đầu có nồng độ 5 mg.L<sup>-1</sup> đã được xử lý bằng 10 mg vật liệu Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> đính Fe<sup>0</sup> trong điều kiện tối ưu là 40 phút ở pH 6,0 với sự có mặt của H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Qua kết quả khảo sát, cơ chế chính của quá trình xử lý methyl blue bởi Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> đính Fe<sup>0</sup> là quá trình hấp phụ vật lý với q<sub>max</sub> = 10,09 mg.L<sup>-1</sup>. Ngoài ra, không chỉ có MB mà vật liệu Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> đính Fe<sup>0</sup> còn có thể thử nghiệm để xử lý được các kim loại nặng khác hay các chất hữu cơ bền gây ô nhiễm môi trường.

**TÀI LIỆU THAM KHẢO**

Abdulla-Al-Mamun, M., Kusumoto, Y., Zannat, T., Horie, Y., & Manaka, H. (2013). Au-ultrathin functionalized core-shell (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@Au) monodispersed nanocubes for a combination of magnetic/plasmonic photothermal cancer cell killing. *RSC advances*, 3, 7816-7827.

Azam, K., Raza, R., Shezad, N., Shabir, M., Yang, W., Ahmad, N., Shafiq, I., Akhter, P., Razzaq, A., & Husain, M. (2020). Development of recoverable magnetic mesoporous carbon adsorbent for removal of methyl blue and methyl orange from wastewater. *Journal of*

*Environmental Chemical Engineering*, 8(5), 104220.

Beg, M.S., Mohapatra, J., Pradhan, L., Patkar, D., & Bahadur, D. (2017). Porous Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub> core-shell nanorods as high-performance MRI contrast agent and drug delivery vehicle. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 428, 340-347.

Daas, A., & Hamdaoui, O. (2010). Extraction of anionic dye from aqueous solutions by emulsion liquid membrane. *Journal of Hazardous Materials*, 178(1-3), 973-981.

Dương Hiếu Dâu, Lê Minh Tùng, Trần Hoàng Hải, & Lâm Văn Ngươn (2011). Tổng hợp hạt nano siêu thuận từ Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> và qui trình phủ lớp vỏ trên hạt nano Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. *Tạp chí Khoa học Trường Đại học Cần Thơ*, 19, 38-46.

Delnavaz, M., & Kazemimofrad, Z. (2020). Nano zerovalent iron (NZVI) adsorption performance on acidic dye 36 removal: Optimization of effective factors, isotherm and kinetic study. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 39(4), e13349-13361.

Dong, H., Zhao, F., He, Q., Xie, Y., Zeng, Y., Zhang, L., Tang, L., & Zeng, G. (2017). Physicochemical transformation of carboxymethyl cellulose-coated zero-valent iron nanoparticles (nZVI) in simulated groundwater under anaerobic conditions. *Separation and Purification Technology*, 175, 376-383.

Dupont, D., Brullot, W., Bloemen, M., Verbiest, T., & Binnemans K. (2014). Selective uptake of rare earths from aqueous solutions by EDTA-functionalized magnetic and nonmagnetic nanoparticles. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 6(7), 4980-4988.

El-Gohary, F., & Tawfik, A. (2009). Decolorization and COD reduction of disperse and reactive dyes wastewater using chemical-coagulation followed by sequential batch reactor (SBR) process. *Desalination*, 249(3), 1159-1164.

El-Naas, M.H., Al-Muhtaseb, S.A., & Makhlof, S. (2009). Biodegradation of phenol by *Pseudomonas putida* immobilized in polyvinyl alcohol (PVA) gel. *Journal of Hazardous Materials*, 164, 720-725.

El-Shafei, M.M., Hamdy, A., & Hefny, M. (2018). Zero-valent iron nanostructures: synthesis,

- characterization and application. *Journal of Environment & Biotechnology Research*, 7, 1-10.
- Fan, L., Luo, C., Li, X., Lu, F., Qiu, H., & Sun, M. (2012). Fabrication of novel magnetic chitosan grafted with graphene oxide to enhance adsorption properties for methyl blue. *Journal of Hazardous Materials*, 215, 272-279.
- Feng, Z., Chen, N., Feng, C., & Gao, Y. (2018). Mechanisms of Cr(VI) removal by FeCl<sub>3</sub>-modified lotus stem-based biochar (FeCl<sub>3</sub>@ LS-BC) using mass-balance and functional group expressions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 551, 17-24.
- Godiya, C.B., Xiao, Y., & Lu, X. (2020). Amine functionalized sodium alginate hydrogel for efficient and rapid removal of methyl blue in water. *International Journal of Biological Macromolecules*, 144, 671-681.
- Gomes, H.T., Machado, B.F., Ribeiro, A., Moreira, I., Rosário, M., Silva, A.M.T., Figueiredo, J.L., & Faria, J.L. (2008). Catalytic properties of carbon materials for wet oxidation of aniline. *Journal of Hazardous Materials*, 159(2-3), 420-426.
- Hermanson, G.T. (2013). *Bioconjugate techniques* (3<sup>rd</sup> ed.), Academic Press.
- Hu, J., Chen, G., & Lo, I.M. (2005). Removal and recovery of Cr (VI) from wastewater by maghemite nanoparticles. *Water Research*, 39(18), 4528-4536.
- Hu, J., Lo, I., & Chen, G. (2004). Removal of Cr (VI) by magnetite. *Water Science and Technology*, 50(12), 139-146.
- Hui, C., Shen, C., Tian, J., Bao, L., Ding, H., Li, C., Tian, Y., Shi, X., & Gao, H. (2011). Core-shell Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> nanoparticles synthesized with well-dispersed hydrophilic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> seeds. *Nanoscale*, 3, 701-705.
- Koesnarpadi, S., Santosa, S.J., Siswanta, D., & Rusdiarso, B. (2015). Synthesis and characterization of magnetite nanoparticle coated humic acid (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/HA). *Procedia Environmental Sciences*, 30, 103-108.
- Ling, D., Hackett, M.J., & Hyeon, T. (2014). Surface ligands in synthesis, modification, assembly and biomedical applications of nanoparticles. *Nano Today*, 9(4), 457-477.
- Lu, W., Li, J., Sheng, Y., Zhang, X., You, J., & Chen, L. (2017). One-pot synthesis of magnetic iron oxide nanoparticle-multiwalled carbon nanotube composites for enhanced removal of Cr(VI) from aqueous solution. *Journal of Colloid and Interface Science*, 505, 1134-1146.
- Mahmoudi, M., Sant, S., Wang, B., Laurent, S., & Sen, T. (2011). Superparamagnetic iron oxide nanoparticles (SPIONs): development, surface modification and applications in chemotherapy. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 63(1-2), 24-46.
- Mostafaei, M., Hosseini, S.N., Khatami, M., Javidanbardan, A., Sepahy, A.A., & Asadi, E. (2018). Isolation of recombinant Hepatitis B surface antigen with antibody-conjugated superparamagnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> core-shell nanoparticles. *Protein Expression and Purification*, 145, 1-6.
- Nikmah, A., Taufiq, A., & Hidayat, A. (2019). Synthesis and Characterization of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> nanocomposites. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 276, 012046-012055.
- Oliveira, L.C.A., Petkowicz, D.I., Smaniotto, A., & Pergher, S.B.C. (2004). Magnetic zeolites: a new adsorbent for removal of metallic contaminants from water. *Water Research*, 38(17), 3699-3704.
- Qin, X., Zhang, H., Wang, Z., & Jin, Y. (2019). Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> mesoporous spheres as Fe(ii) donors loaded with artemisinin and a photosensitizer to alleviate tumor hypoxia in PDT for enhanced anticancer therapy. *New Journal of Chemistry*, 43, 8761-8773.
- Qin, Y., Wang, L., Zhao, C., Chen, D., Ma, Y., & Yang, W. (2016). Ammonium-functionalized hollow polymer particles as a pH-responsive adsorbent for selective removal of acid dye. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 8(26), 16690-16698.
- Rahman, Z.U., Zhang, T., Cui, S., & Wang, D. (2015). Preparation and characterization of magnetic nanocomposite catalysts with double Au nanoparticle layers. *RSC Advances*, 5(121), 99697-99705.
- Rathnayake, S.I., Martens, W.N., Xi, Y., Frost, R.L., & Ayoko, G.A. (2017). Remediation of Cr(VI) by inorganic-organic clay. *Journal of Colloid and Interface Science*, 490, 163-173.
- Shao, H., Qi, J., Lin, T., & Zhou, Y. (2018). Preparation and Characterization of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>@ NMDP core-shell structure composite magnetic nanoparticles. *Ceramics International*, 44, 2255-2260.
- Shen, L., Li, B., & Qiao, Y. (2018). Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles in targeted drug/gene delivery systems. *Materials*, 11(2), 324-352.
- Shin, S., & Jang, J. (2007). Thiol containing polymer encapsulated magnetic nanoparticles as reusable and efficiently separable adsorbent for heavy metal ions. *Chemical Communications*, 41, 4230-4232.
- Subhan, F., Aslam, S., Yan, Z., Khan, M., Etim, U., & Naeem, M. (2019). Effective adsorptive performance of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> core shell spheres for methylene blue: kinetics, isotherm and

- mechanism. *Journal of Porous Materials*, 26, 1465-1474.
- Sun, D., Lu, P., Zhang, J., Liu, Y., & Ni, J. (2011). Synthesis of the  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{SiO}_2\text{-Tb(PABA)}_3$  Luminomagnetic Microspheres. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 11(11), 9774-9779.
- Tadesse, A., RamaDevi, D., Hagos, M., & Battu, G. (2018). Synthesis of nitrogen doped carbon quantum dots/magnetite nanocomposites for efficient removal of methyl blue dye pollutant from contaminated water. *RSC Advances*, 8(16), 8528-8536.
- Tan, L., Xu, J., Xue, X., Lou, Z., Zhu, J., Baig, S.A., & Xu, X. (2014). Multifunctional nanocomposite  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-mPD/SP}$  for selective removal of Pb(II) and Cr(VI) from aqueous solutions. *RSC Advances*, 4(86), 45920-45929.
- Vilardi, G., Di Palma, L., & Verdone, N. (2018). On the critical use of zero valent iron nanoparticles and Fenton processes for the treatment of tannery wastewater. *Journal of Water Process Engineering*, 22, 109-122.
- Wang, J., Zheng, S., Shao, Y., Liu, J., Xu, Z., & Zhu, D. (2010). Amino-functionalized  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$  core-shell magnetic nanomaterial as a novel adsorbent for aqueous heavy metals removal. *Journal of Colloid and Interface Science*, 349, 293-299.
- 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.
- Wu, T., Cai, X., Tan, S., Li, H., Liu, J., & Yang, W. (2011). Adsorption characteristics of acrylonitrile, p-toluenesulfonic acid, 1-naphthalenesulfonic acid and methyl blue on graphene in aqueous solutions. *Chemical Engineering Journal*, 173(1), 144-149.
- Xiong, T., Yuan, X., Wang, H., Leng, L., Li, H., Wu, Z., Jiang, L., Xu, R., & Zeng, G. (2018). Implication of graphene oxide in Cd-contaminated soil: A case study of bacterial communities. *Journal of Environmental Management*, 205, 99-106.
- Xu, J., Ju, C., Sheng, J., Wang, F., Zhang, Q., Sun, G., & Sun, M. (2013). Synthesis and characterization of magnetic nanoparticles and its application in lipase immobilization. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 34(8), 2408-2412.
- Yang, L., Zhang, Y., Liu, X., Jiang, X., Zhang, Z., Zhang, T., & Zhang, L. (2014). The investigation of synergistic and competitive interaction between dye Congo red and methyl blue on magnetic  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ . *Chemical Engineering Journal*, 246, 88-96.
- Yang, S., Zeng, T., Li, Y., Liu, J., Chen, Q., Zhou, J., Ye, Y., & Tang, B. (2015). Preparation of graphene oxide decorated  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$  nanocomposites with superior adsorption capacity and SERS detection for organic dyes. *Journal of Nanomaterials*, 16(1), 337-344.
- Yavuz, C.T., Mayo, J.T., Yu, W.W., Prakash, A., Falkner, J.C., Yean, S., Cong, L., Shipley, H.J., Kan, M., Tomson, M., Natelson, D., & Colvin, V.L. (2006). Low-field magnetic separation of monodisperse  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanocrystals. *Science*, 314(5801), 964-967.
- Zhang, F., Lan, J., Yang, Y., Wei, T., Tan, R., & Song, W. (2013). Adsorption behavior and mechanism of methyl blue on zinc oxide nanoparticles. *Journal of Nanoparticle Research*, 15(11), 1-10.
- Zhang, H., Li, S., Liu, Y., Yu, Y., Lin, S., Wang, Q., Miao, L., Wei, H., & Sun, W. (2020).  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{GO}$  magnetic nanocomposites protect mesenchymal stem cells and promote osteogenic differentiation of rat bone marrow mesenchymal stem cells. *Biomaterials Science*, 8, 5984-5993.