

ẢNH HƯỞNG CỦA THỜI GIAN KHUẤY Ủ NHIỆT ĐẾN QUÁ TRÌNH TỔNG HỢP XÚC TÁC NANO TỪ TÍNH CuFe_2O_4 BẰNG PHƯƠNG PHÁP ĐỒNG KẾT TỦA VÀ ỨNG DỤNG TRONG PHẢN ỨNG KHỬ NHANH *p*-NITROANILINE

*Effects of mild thermal stirring time on the synthesis of magnetic CuFe_2O_4 nanoparticles by the coprecipitation method and their application as catalysts for the rapid reduction of *p*-nitroaniline*

Ngô Đức Toàn⁽¹⁾, Trần Thị Trinh Thi⁽¹⁾, Nguyễn Thế Luân⁽¹⁾, Hoàng Châu Ngọc⁽¹⁾,
Trần Thụy Tuyết Mai⁽²⁾, Lưu Thị Xuân Thi⁽¹⁾, Lê Tiến Khoa^{(1)*}

⁽¹⁾Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Thành phố Hồ Chí Minh

⁽²⁾Trường Đại học Bách khoa, Đại học Quốc gia Thành phố Hồ Chí Minh

Tóm tắt

Trong nghiên cứu này, các hạt nano từ tính CuFe_2O_4 đã được tổng hợp bằng kỹ thuật đồng kết tủa - khuấy ủ nhiệt trong các khoảng thời gian khác nhau nhằm ứng dụng làm xúc tác cho phản ứng khử *p*-nitroaniline ở nhiệt độ phòng. Kết quả cho thấy các mẫu xúc tác khi được tổng hợp bằng phương pháp này đều thể hiện cấu trúc pha spinel ổn định, cùng hàm lượng ion kim loại trên bề mặt tăng dần theo thời gian khuấy ủ nhiệt, từ đó cho phép chuyển hóa hoàn toàn *p*-nitroaniline thành *p*-phenylenediamine chỉ trong khoảng 1,25 phút. Ngoài ra, những vật liệu CuFe_2O_4 này còn có thể dễ dàng được thu hồi bằng nam châm và có thể tái sử dụng trong nhiều chu kỳ liên tiếp.

Từ khóa: CuFe_2O_4 ; phương pháp đồng kết tủa – khuấy ủ nhiệt; xúc tác từ tính; khử *p*-nitroaniline; *p*-phenylenediamine.

Abstract

In this study, magnetic CuFe_2O_4 nanoparticles were synthesized by a coprecipitation – mild thermal stirring method with different thermal stirring times and employed as catalysts for the reduction of *p*-nitroaniline at room temperature. The results revealed that all catalysts synthesized by this method exhibited a stable spinel crystal structure, while the surface metal ion content gradually increased with increasing thermal stirring time, enabling the complete conversion of *p*-nitroaniline to *p*-phenylenediamine within only 1.25 min. Furthermore, the CuFe_2O_4 catalysts could be readily recovered using an external magnet and reused for multiple consecutive catalytic cycles.

Keywords: CuFe_2O_4 ; coprecipitation – mild thermal stirring method, magnetic catalyst, *p*-nitroaniline reduction; *p*-phenylenediamine

*Tác giả liên hệ: ltkhoa@hcmus.edu.vn

1. Giới thiệu

Trong nhiều thập kỷ qua, việc sử dụng ngày càng nhiều các hợp chất nitroarene trong một loạt lĩnh vực công nghiệp khác nhau đã gây ra những lo ngại đáng kể cho môi trường, đặc biệt là đối với các hệ sinh thái thủy sinh [1]. Trong số đó, *p*-nitroaniline (PNA), một hợp chất nitroarene điển hình thường được phát hiện trong nước thải công nghiệp, đặc biệt gây quan ngại do có độ bền cao [2], khả năng chống phân hủy sinh học [3], cùng nguy cơ gây đột biến và ung thư cho con người [3–5]. Để giải quyết vấn đề này, nhiều kỹ thuật đã được phát triển nhằm loại bỏ PNA khỏi nguồn nước, bao gồm các phương pháp hấp phụ [6], tách màng [7], oxi hóa [8], phân hủy kiểu Fenton [9], và quang xúc tác [10]. Tuy nhiên, các phương pháp này thường gặp phải những hạn chế trong thực tế như hiệu suất thấp, thời gian phản ứng kéo dài, chi phí vận hành cao, hoặc cần thêm bước xử lý thứ cấp. Trong số các phương pháp đó, quá trình khử PNA sử dụng xúc tác và NaBH_4 làm chất khử đã cho thấy nhiều triển vọng nhờ có thể chuyển hóa hiệu quả nhóm nitro độc hại trong PNA thành nhóm amino ít độc hơn trong môi trường nước [11–14]. Sản phẩm thu được, *p*-phenylenediamine (PPD), là một hợp chất trung gian có giá trị trong sản xuất nhiều loại hóa chất khác nhau, bao gồm thuốc nhuộm tóc, dược phẩm và chất chống oxi hóa cho cao su [15, 16].

Nhiều nghiên cứu gần đây đã chứng minh rằng CuFe_2O_4 , một vật liệu ferrite có cấu trúc spinel điển hình, là chất xúc tác hiệu quả cho quá trình khử nhanh nhiều hợp chất nitroarene, chủ yếu nhờ sự hiện diện của các ion kim loại đa hóa trị trên bề mặt. Ví dụ, Ahmed và cộng sự đã tổng hợp các hạt nano CuFe_2O_4 bằng phương pháp sol–gel và sử dụng chúng làm chất xúc tác dị thể cho phản ứng khử 4-nitrophenol [17]. Với sự có mặt của NaBH_4 , phản ứng diễn ra nhanh chóng ở nhiệt độ phòng, tuân theo động học bậc nhất với hằng số tốc độ là $0,4365 \text{ phút}^{-1}$ [17]. Tương tự, Naghash và các cộng sự đã cải thiện hoạt tính xúc tác của CuFe_2O_4 được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt thông qua con đường kết hợp CuFe_2O_4 với các chấm lượng tử carbon, qua đó đạt hiệu suất khử 96,7% 2-nitroaniline chỉ trong 45 giây [18]. Trong một nghiên cứu khác, vật liệu nanocomposite $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{CuFe}_2\text{O}_4$ được tổng hợp bằng phương pháp chiếu siêu âm kết hợp thủy nhiệt đã thể hiện hiệu suất đáng kể, chuyển hóa hoàn toàn PNA thành PPD trong vòng 10 phút [19]. Ngoài hiệu quả xúc tác cao, các vật liệu dựa trên CuFe_2O_4 này còn có tính từ mạnh, giúp dễ dàng thu hồi và tái sử dụng. Tuy nhiên, trong hầu hết các nghiên cứu đã được báo cáo, CuFe_2O_4 vẫn được tổng hợp bằng các phương pháp phức tạp như sol–gel hoặc thủy nhiệt, vốn thường đòi hỏi thời gian phản ứng dài, nhiệt độ nung cao và thiết bị tinh vi, do đó làm hạn chế khả năng ứng dụng ở quy mô công nghiệp.

Vì vậy, trong nghiên cứu này, chúng tôi giới thiệu một phương pháp tổng hợp đơn giản, thân thiện với môi trường và tiết kiệm chi phí, dựa trên quy trình đồng kết tủa kết hợp với khuấy ủ nhiệt nhẹ ở 90°C trong dung dịch nước với các thời gian khác nhau (30, 60 và 90 phút), nhằm tổng hợp các hạt nano từ tính CuFe_2O_4 , ứng dụng làm xúc tác cho quá trình khử nhanh PNA thành PPD ở nhiệt độ phòng. Phương pháp này được kỳ vọng sẽ cho phép hình thành vật liệu nano có cấu trúc spinel bằng thiết bị đơn giản mà không cần giai đoạn nung kéo dài ở nhiệt độ cao. Đồng thời, ảnh hưởng của thời gian khuấy nhiệt nhẹ đến các đặc tính hóa lý, từ tính và hoạt tính xúc tác của các mẫu thu được cũng được khảo sát và thảo luận.

2. Đối tượng và phương pháp nghiên cứu

2.1. Tổng hợp xúc tác từ tính CuFe_2O_4

Như đã đề cập ở phần giới thiệu, các hạt nano từ tính CuFe_2O_4 trong nghiên cứu này được tổng hợp bằng phương pháp đồng kết tủa kết hợp với khuấy ủ nhiệt đơn giản. Các hóa chất sử dụng trong thí nghiệm có nguồn gốc từ công ty Xylong (Trung Quốc), đều là loại tinh khiết và được dùng trực tiếp mà không cần tinh chế thêm. Theo đó, 2,50 g muối $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ và 6,00 g muối $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ được hòa tan hoàn toàn trong 100 mL nước cất. Tiếp theo, từng giọt dung dịch NaOH 4 M được nhỏ vào hỗn hợp dung dịch trên để điều chỉnh pH đến giá trị 11. Trong suốt quá trình cho NaOH vào, hỗn hợp được khuấy trộn liên tục. Sau khi đồng kết tủa, toàn bộ hỗn hợp dung dịch cùng kết tủa được đem đi khuấy trong bể ổn nhiệt ở 90°C trong các thời gian khác nhau (30, 60 và 90 phút). Tiếp theo, hỗn hợp được lọc dưới áp suất kém và rửa sạch nhiều lần bằng nước RO cho đến khi pH của nước sau lọc trở về trung tính. Chất rắn thu được tiếp tục được sấy ở 150°C trong 2 giờ, để nguội rồi nghiền mịn và tuyển từ trước khi tiến hành phân tích vật liệu và đánh giá hoạt tính xúc tác. Các mẫu vật liệu tổng hợp được đặt tên là CuFeO-X , với X tương ứng thời gian khuấy ủ nhiệt khác nhau (30, 60 và 90 phút). Để so sánh, một mẫu CuFe_2O_4 khác cũng được điều chế bằng phương pháp đồng kết tủa ở pH 11 nhưng không có quá trình khuấy ủ nhiệt và sẽ được ký hiệu là CuFeO-0 .

2.2. Các phương pháp phân tích vật liệu

Cấu trúc tinh thể của các mẫu CuFeO-X và CuFeO-0 được phân tích bằng phương pháp nhiễu xạ tia X dạng bột (XRD) trên nhiễu xạ kế BRUKER D8 ADVANCE được trang bị nguồn bức xạ $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$). Quá trình đo được thực hiện ở nhiệt độ phòng với góc quét 2θ từ 20° đến 70° , với khoảng bước nhảy $0,02627^\circ \text{ s}^{-1}$. Thành phần pha của mỗi mẫu được xác định thông qua phương pháp hiệu chỉnh Rietveld thông qua phần mềm FullProf Suite. Kích thước tinh thể trung bình (D) của CuFe_2O_4 được tính toán từ độ rộng tại một nửa chiều cao cực đại (FWHM) của các đỉnh nhiễu xạ XRD bằng phương trình Scherrer (Công thức 1):

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

Trong đó λ (nm) là bước sóng tia X ($\text{Cu K}\alpha$); FWHM là bề rộng ở một nửa chiều cao của peak có cường độ nhiễu xạ lớn nhất (radian); θ là góc nhiễu xạ Bragg (radian) và 0,9 là hệ số ứng với tinh thể dạng hình cầu

Các đặc điểm hình thái, kích thước hạt và thành phần nguyên tố bề mặt của các mẫu được khảo sát bằng kính hiển vi điện tử quét phát xạ trường (FESEM) HITACHI S-4800 được trang bị đầu dò phổ tán sắc năng lượng (EDS) ở thế gia tốc 10 kV. Các liên kết hóa học trên bề mặt của mẫu được xác định thông qua phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FTIR) được đo ở nhiệt độ phòng trên máy quang phổ PerkinElmer MIR/NIR Frontier trong dải số sóng $4000\text{--}400 \text{ cm}^{-1}$ sau khi đã ép viên KBr. Các thông số từ tính, bao gồm từ độ bão hòa (M_s), độ từ dư (M_R), và lực kháng từ (H_C), được xác định từ các vòng từ trễ thông qua

phương pháp từ kế mẫu rung (VSM) trên thiết bị Quantum Design PPMS 6000 dưới một từ trường ngoài ± 12000 Oe ở nhiệt độ phòng.

2.3. Hoạt tính xúc tác khử PNA

Hoạt tính xúc tác của các mẫu được đánh giá thông qua quá trình khử PNA bằng NaBH_4 ở nhiệt độ phòng. Thí nghiệm được tiến hành bằng cách hòa tan 2,00 g NaBH_4 trong 100 mL dung dịch PNA có nồng độ $1,5 \times 10^{-3}$ M dưới điều kiện khuấy liên tục. Khi NaBH_4 tan hoàn toàn, 0,30 mL dung dịch được rút từ bình phản ứng và pha loãng với 2,70 mL nước cất trong cuvette để đo mật độ quang ban đầu ($C_{0 \text{ PNA}}$) bằng máy UV-Vis Analytik Jena Specord 200 Plus tại bước sóng hấp thụ cực đại $\lambda_{\text{max}} = 382$ nm. Sau đó, 0,07 g xúc tác được thêm vào hệ để bắt đầu phản ứng. Dung dịch khảo sát được lấy sau mỗi t phút bằng micropipette (0,30 mL dung dịch phản ứng + 2,70 mL nước cất). Trong quá trình lấy mẫu, xúc tác được thu hồi bằng nam châm. Độ chuyển hóa của PNA được tính toán theo Công thức 2:

$$\text{Độ chuyển hóa (\%)} = \frac{C_{0 \text{ PNA}} - C_{t \text{ PNA}}}{C_{0 \text{ PNA}}} \times 100\% \quad (2)$$

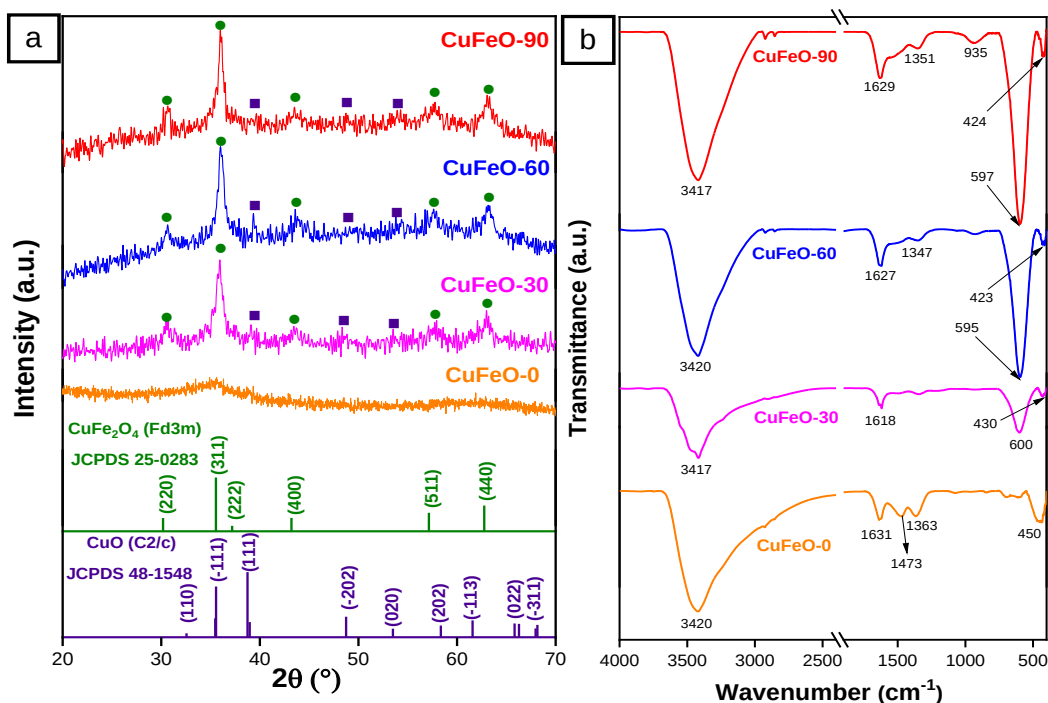
trong đó $C_{0 \text{ PNA}}$, $C_{t \text{ PNA}}$ lần lượt là nồng độ ban đầu và nồng độ sau thời gian t của PNA.

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Cấu trúc tinh thể và thành phần pha

Giản đồ XRD của các mẫu CuFeO-0 và CuFeO-X được thể hiện trong Hình 1a. Thành phần pha cùng phần trăm khối lượng của từng pha được trình bày chi tiết trong Bảng 1. Theo đó, mẫu CuFeO-0 , được tổng hợp mà không qua bước khuấy ủ nhiệt, không thể hiện bất kỳ đỉnh nhiễu xạ rõ ràng nào, chứng tỏ vật liệu có cấu trúc gần như vô định hình. Ngược lại, khi trải qua quá trình khuấy ủ nhiệt, các mẫu CuFeO-X đều cho thấy có sự hình thành pha spinel lập phương CuFe_2O_4 (nhóm không gian $\text{Fd}3\text{m}$, thẻ JCPDS số 25-0283) thông qua sự xuất hiện của các mũi nhiễu xạ đặc trưng tại các vị trí 2θ $30,12^\circ$; $35,37^\circ$; $42,91^\circ$; $57,60^\circ$ và $62,76^\circ$, lần lượt tương ứng với các mặt mạng (220), (311), (400), (511) và (440). Sự hiện diện của những mũi nhiễu xạ này nhấn mạnh vai trò then chốt của quá trình khuấy ủ nhiệt trong việc hình thành pha spinel. Nhiều khả năng, khi hỗn hợp đồng kết tủa mới được tạo thành với mức độ tinh thể hóa chưa cao, sự linh động của các ion kim loại vẫn còn đủ lớn. Do đó, quá trình khuấy ủ nhiệt có thể cung cấp đủ năng lượng để khiến các ion kim loại Cu^{2+} và Fe^{3+} hấp thụ và khuếch tán dễ dàng vào nhau, từ đó tái cấu trúc và hình thành pha tinh thể spinel lập phương. Hệ quả là cả 3 mẫu CuFeO-30 , CuFeO-60 , và CuFeO-90 đều có thành phần pha chủ đạo là pha spinel (hơn 90% khối lượng). Ngoài ra, các mẫu CuFeO-X còn thể hiện một số đỉnh nhiễu xạ cường độ thấp tại $35,63^\circ$; $48,86^\circ$ và $53,43^\circ$, tương ứng với các mặt mạng (111), (-202) và (020) của pha tenorite CuO (nhóm không gian $\text{C}2/\text{c}$, thẻ JCPDS số 48-1548). Sự xuất hiện của CuO cho thấy trong quá trình khuấy ủ nhiệt, một phần ion Cu^{2+} vẫn chưa được khuếch tán hoàn toàn từ pha tenorite vào cấu trúc spinel. Tuy nhiên, có thể nhận thấy, khi tăng thời gian khuấy ủ nhiệt, sự khuếch tán này dần được cải thiện với sự tăng dần hàm lượng pha spinel CuFe_2O_4 , đồng thời độ nhiễu đường nền của giản đồ XRD giảm trong khi kích thước tinh thể tăng dần, cho thấy mức độ tinh thể hóa của mẫu dần được

cải thiện. Ngoài ra, sự thiếu vắng các tín hiệu nhiễu xạ tương ứng với các pha tinh thể chứa Fe như Fe_2O_3 có thể được giải thích là do pha Fe_2O_3 này tồn tại ở trạng thái vô định hình, hoặc trong quá trình tuyển từ sau khi thu xúc tác, lượng Fe_2O_3 không có từ tính đã bị loại bỏ. Trong khi đó, các tinh thể CuO nhiều khả năng đã hình thành liên kết với cấu trúc spinel CuFe_2O_4 nên vẫn được giữ lại cùng pha spinel sau quá trình tuyển từ.



Hình 1: Giản đồ XRD (a) và phổ FTIR (b) của các mẫu CuFeO-0 và CuFeO-X

Bảng 1: Thành phần pha tinh thể và kích thước tinh thể CuFe_2O_4 trung bình của các mẫu CuFeO-0 và CuFeO-X

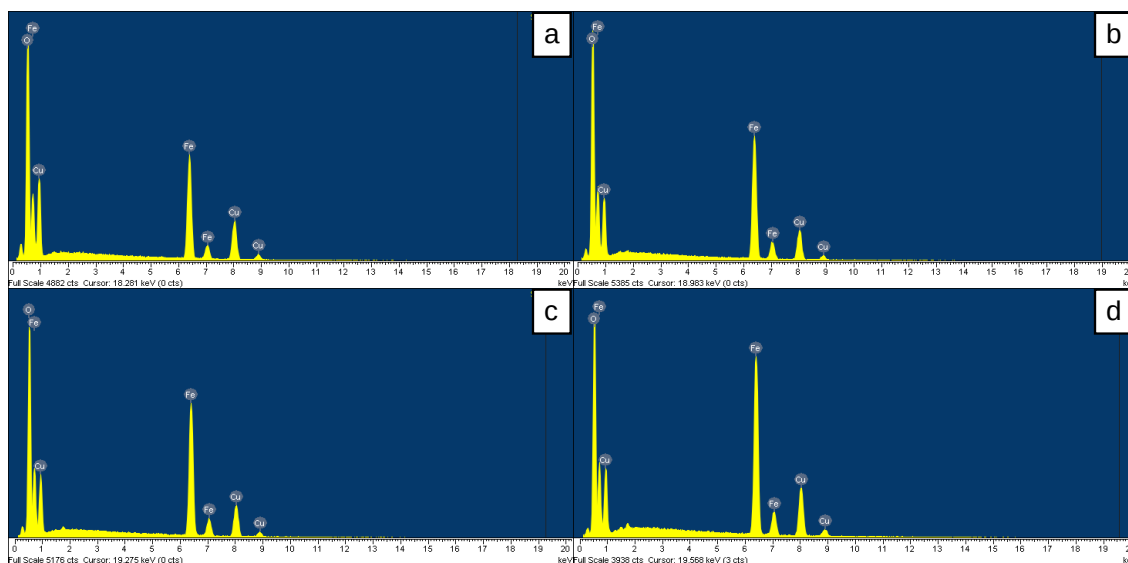
Mẫu	Thành phần pha (% khối lượng)		Kích thước tinh thể CuFe_2O_4 trung bình (nm)
	CuFe_2O_4 (Fd3m)	CuO (C2/c)	
CuFeO-0	—	—	—
CuFeO-30	91,91	8,09	21,2
CuFeO-60	92,18	7,82	27,9
CuFeO-90	95,13	4,87	29,4

3.2. Nhóm chức và thành phần nguyên tố bề mặt

Các liên kết và nhóm chức trên bề mặt của bốn mẫu xúc tác được xác định bằng phổ FTIR, như thể hiện trong Hình 1b. Có thể nhận thấy, cả bốn mẫu vật liệu đều có một dải hấp thụ rộng trong khoảng số sóng từ $3000\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$, cùng với một đỉnh hấp thụ yếu tại $1618\text{--}1631\text{ cm}^{-1}$ tương ứng với các dao động hóa trị và biến dạng của nhóm hydroxyl trên bề mặt vật liệu [20, 21]. Các nhóm hydroxyl này có thể xuất phát từ các phân tử nước bị

hấp phụ vật lý trong quá trình bảo quản mẫu [20]. Đối với mẫu CuFeO-0 (không trải qua giai đoạn khuấy ủ nhiệt), vùng đầu vãn tay chỉ thể hiện một đỉnh hấp thụ tại 450 cm^{-1} . Điều này cho thấy mẫu chưa hình thành pha spinel, do thiếu vắng hai đỉnh đặc trưng của pha này tại khoảng 430 cm^{-1} và 600 cm^{-1} [22, 23]. Kết quả quan sát này tương đồng với phương pháp XRD, cho thấy quá trình đồng kết tủa khi không có bước khuấy ủ nhiệt vẫn chưa tạo thành pha spinel. Khi bắt đầu có quá trình khuấy ủ nhiệt, pha spinel được hình thành, thể hiện thông qua các mũi hấp thụ đặc trưng tại $595\text{--}600\text{ cm}^{-1}$ và $423\text{--}430\text{ cm}^{-1}$ trong phổ FTIR của các mẫu CuFeO-X, lần lượt tương ứng với dao động liên kết kim loại–oxygen trong lỗ trống tứ diện và lỗ trống bát diện của cấu trúc spinel [22, 23]. Đặc biệt, mũi tín hiệu kim loại–oxygen trong lỗ trống tứ diện có cường độ vượt trội hơn hẳn mũi còn lại, chứng tỏ đây là liên kết chủ đạo trên bề mặt vật liệu spinel. Ngoài ra, trong số các mẫu trải qua quá trình khuấy ủ nhiệt, mẫu CuFeO-90 có các mũi tín hiệu của liên kết kim loại–oxygen mạnh nhất. Quan sát này gợi ý rằng thời gian khuấy ủ nhiệt có tác động quan trọng đến hàm lượng kim loại trên bề mặt của các mẫu, trong đó CuFeO-90 là mẫu có hàm lượng ion kim loại trên bề mặt lớn nhất.

Phổ EDS được sử dụng để khảo sát thành phần nguyên tố trên bề mặt của các mẫu (Hình 2). Kết quả phân tích cho thấy các mẫu chủ yếu chứa các nguyên tố Cu, Fe và O, không có sự hiện diện của bất kỳ nguyên tố tạp khác. Kết quả định lượng chi tiết được thể hiện trong Bảng 2. Có thể quan sát thấy mẫu CuFeO-0 có hàm lượng kim loại trên bề mặt tương đối thấp, với giá trị chỉ khoảng 9,46 % đối với Cu và 14,94 % đối với Fe. Điều này cho thấy, sự phân bố của kim loại trên bề mặt vật liệu bị hạn chế nếu không có quá trình khuấy ủ nhiệt. Ngược lại, khi có quá trình này, tổng hàm lượng kim loại trên bề mặt tăng dần, tương đồng với những gì được quan sát từ phân tích FTIR. Điều này chứng tỏ thành phần nguyên tố bề mặt phụ thuộc vào thời gian khuấy ủ nhiệt: thời gian càng dài, hàm lượng kim loại trên bề mặt càng cao. Hàm lượng kim loại trên bề mặt đạt cực đại ở mẫu được khuấy ủ nhiệt trong 90 phút, với Cu đạt 10,46 at% và Fe đạt 2,14 at%, phù hợp với tỷ lệ hợp thức của spinel ferrite.



Hình 2: Phổ EDS của các mẫu CuFeO-0 (a), CuFeO-30 (b), CuFeO-60 (c), và CuFeO-90 (d)

Bảng 2: Thành phần phần trăm nguyên tố trên bề mặt của các mẫu CuFeO-0 và CuFeO-X

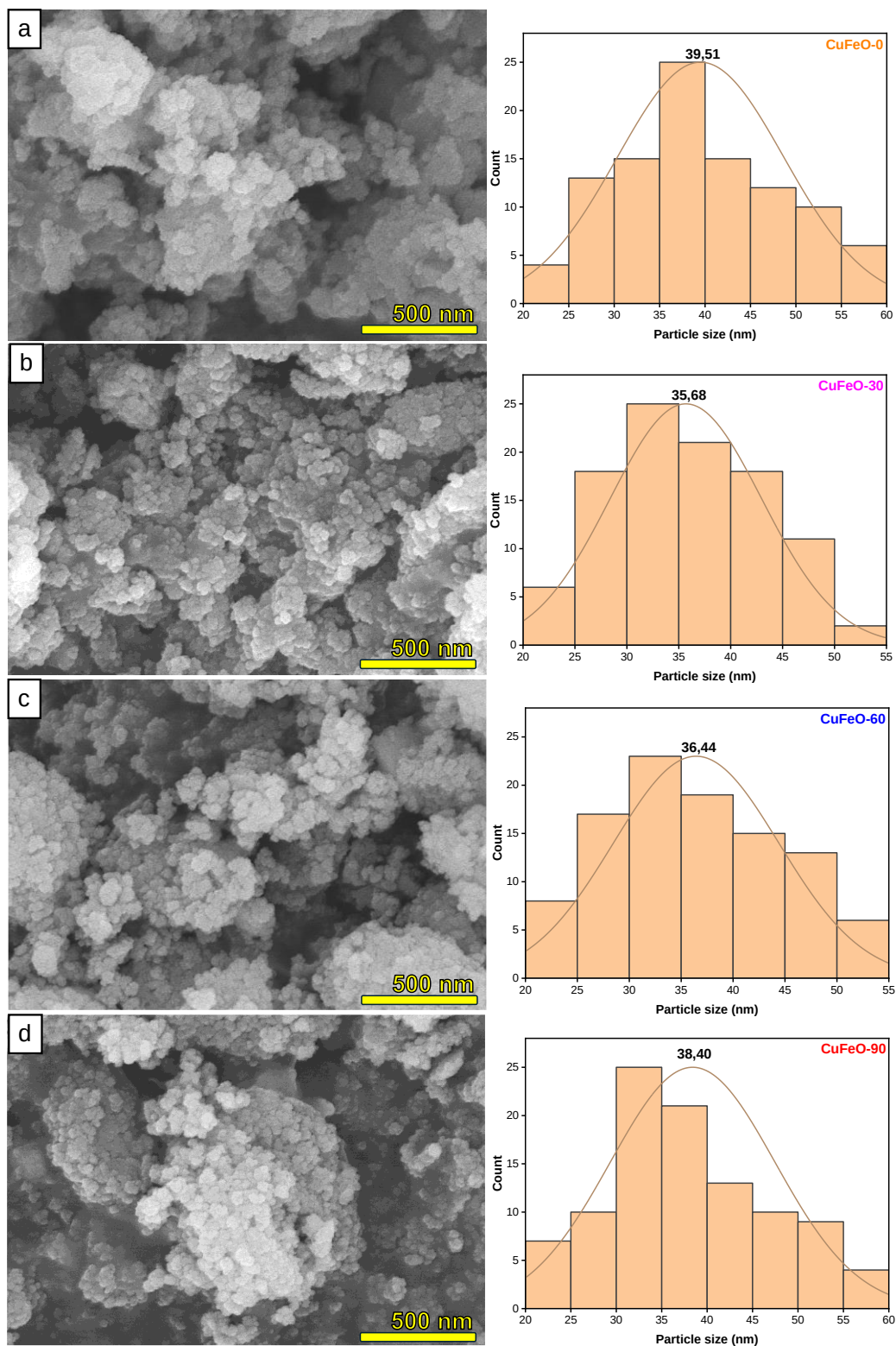
Mẫu	Thành phần phần trăm nguyên tố (%) trên bề mặt		
	O	Fe	Cu
CuFeO-0	75,60	14,94	9,46
CuFeO-30	74,28	18,26	7,46
CuFeO-60	72,14	19,72	8,14
CuFeO-90	67,40	22,14	10,46

3.3. Đặc điểm hình thái

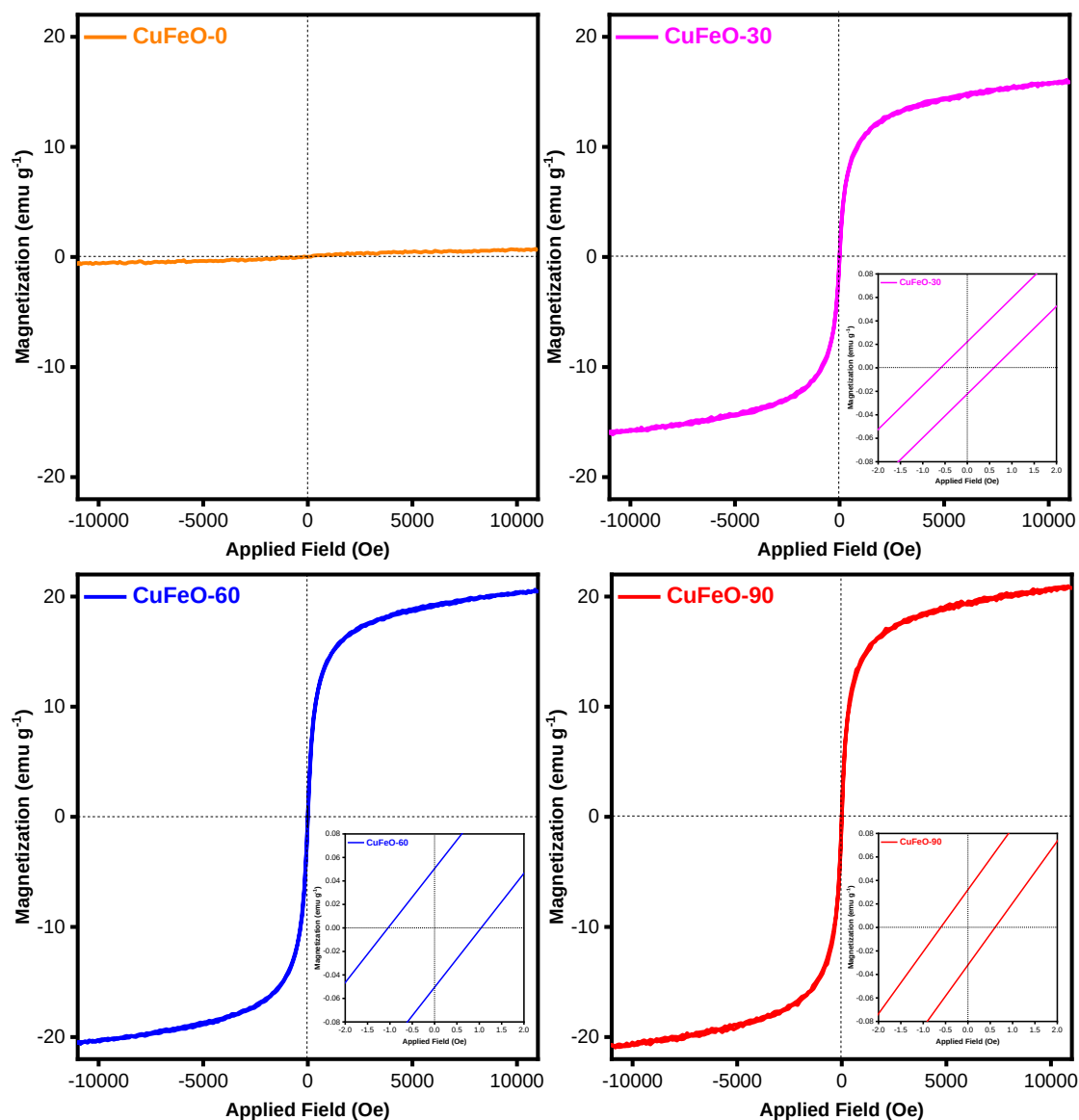
Ảnh hiển vi điện tử quét phát xạ trường (FESEM) của các mẫu CuFeO-X và CuFeO-0 với độ phóng đại 60,0k lần được trình bày trong Hình 3a–3d. Tất cả các mẫu đều thể hiện hình thái gồm các hạt nano hình cầu với phân bố kích thước trong khoảng 20–60 nm, trong đó kích thước hạt trung bình thay đổi không đáng kể. Do tính chất từ, các hạt có xu hướng kết tụ mạnh, tạo thành những cụm lớn với kích thước khoảng 100–200 nm. Kết quả này cũng cho thấy quá trình khuấy ủ nhiệt không ảnh hưởng đáng kể đến kích thước hạt của các mẫu vật liệu.

3.4. Tính chất từ tính

Nhằm giải quyết khó khăn trong việc thu hồi xúc tác dạng bột sau phản ứng, chúng tôi tiến hành nghiên cứu chi tiết về tính chất từ của các vật liệu. Phép đo VSM được sử dụng để phân tích các mẫu được tổng hợp dưới hai điều kiện: có và không có quá trình khuấy ủ nhiệt. Đường cong từ trễ của các mẫu được thể hiện trong Hình 4, từ đó các thông số quan trọng như độ từ hóa bão hòa (M_S), từ dư (M_R) và lực kháng từ (H_C) được xác định và tóm tắt trong Bảng 3. Dựa trên các kết quả thu được, có thể thấy rằng mẫu CuFeO-0 được điều chế mà không trải qua quá trình khuấy ủ nhiệt, không thể hiện tính chất từ tính. Điều này phù hợp với việc pha spinel từ tính không xuất hiện trong cấu trúc tinh thể và đã được xác nhận thông qua phương pháp XRD. Ngược lại, nhờ sự hiện diện chủ đạo của pha spinel lập phương, tất cả các mẫu đã trải qua quá trình khuấy ủ nhiệt (CuFeO-30, CuFeO-60, và CuFeO-90) đều có từ tính tốt, cho phép chúng dễ dàng được tách ra khỏi dung dịch phản ứng bằng nam châm. Đặc biệt, việc kéo dài thời gian khuấy ủ nhiệt đã mang lại sự cải thiện đáng kể về tính chất từ của vật liệu. Cụ thể, khi tăng thời gian xử lý từ 30 phút lên 90 phút, độ từ hóa bão hòa (M_S) đã tăng từ 16,09 emu g⁻¹ lên 20,95 emu g⁻¹. Sự gia tăng này được cho là kết quả của việc tăng cường mức độ tinh thể hóa của pha spinel từ tính, vốn đóng vai trò then chốt trong việc nâng cao khả năng từ hóa của vật liệu dưới tác dụng của từ trường ngoài. Hơn nữa, độ tinh thể hóa được cải thiện cũng giúp giảm các khuyết tật cấu trúc, tạo điều kiện thuận lợi cho sự sắp xếp của các moment từ dưới tác dụng của từ trường ngoài, do đó góp phần làm giảm các giá trị H_C và M_R khi tăng thời gian khuấy ủ nhiệt từ 60 phút lên 90 phút. Những kết quả này cho thấy các mẫu trải qua quá trình khuấy ủ nhiệt, đặc biệt là mẫu CuFeO-90, đều rất phù hợp cho những ứng dụng làm xúc tác có từ tính, vừa dễ dàng thu hồi sau phản ứng, vừa dễ phân tán lại môi trường phản ứng cho những lần tiếp theo.



Hình 3: Ảnh FESEM của các mẫu CuFeO-0 (a), CuFeO-30 (b), CuFeO-60 (c), và CuFeO-90 (d) cùng đồ phân bố kích thước hạt



Hình 4: Đường cong từ trễ của các mẫu CuFeO-0 và CuFeO-X

Bảng 3: Thông số từ tính của các mẫu CuFeO-0 và CuFeO-X

Mẫu	Thông số từ tính		
	M_S (emu g ⁻¹)	H_C (Oe)	M_R (emu g ⁻¹)
CuFeO-0	0,728		
CuFeO-30	16,091	0,022	0,606
CuFeO-60	20,629	0,050	1,039
CuFeO-90	20,953	0,032	0,611

3.5. Hoạt tính xúc tác khử PNA

Hình 5a trình bày sự biến đổi của phổ UV–khả kiến của PNA theo thời gian với sự có mặt NaBH_4 và chất xúc tác CuFeO-90 . Theo đó, đỉnh hấp thụ đặc trưng của PNA ở 382 nm [24] giảm dần và gần như biến mất trong vòng 75s. Đồng thời, sự xuất hiện của hai đỉnh hấp thụ mới tại 240 nm và 305 nm xác nhận sự hình thành của sản phẩm PPD [25]. Quá trình chuyển đổi này được đặc trưng bởi sự xuất hiện của hai điểm isosbestic được quan sát thấy tại 280 nm và 304 nm. Sự hiện diện của các điểm này là minh chứng cho thấy phản ứng chuyển hóa PNA thành PPD diễn ra trực tiếp mà không hình thành bất kỳ sản phẩm phụ trung gian hoặc cuối cùng nào khác [26]. Hình 5b trình bày sự biến thiên nồng độ PNA theo thời gian trong điều kiện có và không có mặt của các vật liệu xúc tác. Quan sát cho thấy, khi không sử dụng chất xúc tác, sự suy giảm nồng độ PNA là không đáng kể. Ngược lại, khi các vật liệu xúc tác được thêm vào, nồng độ PNA giảm nhanh chóng. Điều này minh chứng cho hiệu suất xúc tác cao của các mẫu vật liệu trong việc khử PNA thành PPD một cách nhanh chóng.

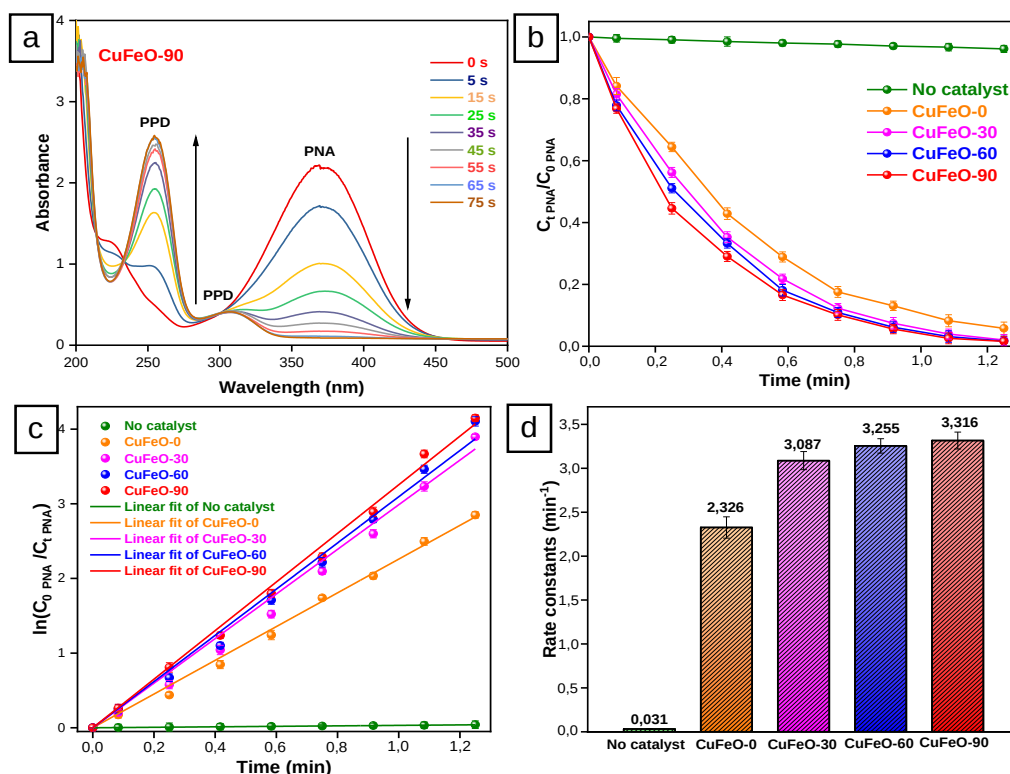
Động học của phản ứng được phân tích dựa trên mô hình động học giả bậc nhất (Hình 5c) [27]. Thông qua mô hình này, hoạt tính xúc tác của các mẫu vật liệu có thể được đánh giá và so sánh bằng cách sử dụng hằng số tốc độ phản ứng biểu kiến (k), được tính toán theo Công thức 3 và được trình bày chi tiết trong Hình 5d.

$$\ln \frac{C_{0 \text{ PNA}}}{C_{t \text{ PNA}}} = kt \quad (3)$$

trong đó, k là hằng số tốc độ phản ứng (phút^{-1}) và t là thời gian (phút) của phản ứng.

Kết quả cho thấy mẫu CuFeO-90 là xúc tác có giá trị hằng số tốc độ phản ứng cao nhất ($k = 3,316 \text{ phút}^{-1}$), cao hơn 1,4 lần so với mẫu CuFeO-0 được tổng hợp ở pH 11 mà không trải qua quá trình khuấy ủ nhiệt và cao hơn 107 lần so với thí nghiệm chỉ sử dụng NaBH_4 mà không có xúc tác. Ngoài ra, hoạt tính xúc tác của CuFeO-90 cũng nhỉnh hơn các mẫu CuFeO-30 và CuFeO-60 . Những kết quả này nhấn mạnh vai trò quan trọng của quá trình khuấy ủ nhiệt ở 90°C và việc kéo dài thời gian khuấy ủ nhiệt trong giai đoạn đồng kết tủa đối với việc tối ưu hóa hoạt tính xúc tác của các mẫu vật liệu.

Các kết quả thực nghiệm trên đã khẳng định rằng cả việc khuấy ủ nhiệt trong quá trình đồng kết tủa và bước chọn thời gian khuấy ủ nhiệt đều đóng vai trò quan trọng trong việc tổng hợp các hạt xúc tác nano từ tính CuFe_2O_4 . Theo đó, khi không qua bước khuấy ủ nhiệt, mẫu CuFeO-0 chỉ thể hiện cấu trúc vô định hình với độ tinh thể hóa rất kém, không hình thành được pha spinel lập phương mong muốn, dẫn đến việc vật liệu không có từ tính. Chỉ khi quá trình đồng kết tủa được kết hợp khuấy ủ nhiệt ở 90°C trong những khoảng thời gian nhất định, các hạt nano spinel CuFe_2O_4 từ tính mới được hình thành thành công. Điều này được giải thích là do hỗn hợp đồng kết tủa khi vừa được hình thành có bề mặt hạt chưa bị tro hóa. Nhờ vậy, mặc dù nhiệt độ 90°C tương đối thấp, quá trình khuấy hỗn hợp đồng kết tủa ở nhiệt độ này vẫn cung cấp đủ năng lượng nhiệt cần thiết để các ion Cu^{2+} và Fe^{3+} vượt qua các rào cản động học, khuếch tán vào nhau và sắp xếp lại để đạt được cấu trúc spinel lập phương ổn định. Đồng thời, kết quả từ XRD và VSM cũng chỉ ra rằng việc kéo dài thời gian khuấy ủ nhiệt sẽ làm tăng mức độ tinh thể hóa, qua đó cải thiện đáng kể từ tính của vật liệu.



Hình 5: Biến thiên phổ UV-khả kiến theo thời gian của dung dịch PNA trong sự hiện diện của NaBH_4 và CuFeO-90 (a); biến thiên $C_t \text{ PNA} / C_0 \text{ PNA}$ (b) và $\ln(C_0 \text{ PNA} / C_t \text{ PNA})$ (c) theo thời gian trong phản ứng khử PNA khi có mặt các mẫu xúc tác CuFeO-0 và CuFeO-X ; so sánh hằng số tốc độ phản ứng khử PNA khi không sử dụng và khi sử dụng xúc tác

Bên cạnh đó, thời gian khuấy ủ nhiệt phù hợp còn ảnh hưởng lớn đến hoạt tính xúc tác thông qua việc tác động đến sự phân bố của các ion kim loại trên bề mặt chất xúc tác. Theo nhiều nghiên cứu trước đó, phản ứng khử PNA với NaBH_4 thường được khơi mào bởi quá trình vận chuyển electron từ ion BH_4^- đến nhóm nitro của PNA thông qua các ion kim loại trên bề mặt xúc tác [28]. Vì vậy, khi hàm lượng ion kim loại trên bề mặt xúc tác được tối ưu, tốc độ phản ứng sẽ được tăng cường rất hữu hiệu. Cụ thể, sự dịch chuyển electron trên bề mặt chất xúc tác được thúc đẩy mạnh mẽ nhờ tính chất hóa trị hỗn hợp của CuFe_2O_4 , đó là sự phân bố đồng thời của các cặp cation $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ và $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ tại cả hai vị trí tứ diện và bát diện. Theo báo cáo trước đây của nhóm tác giả Kyung-Won Jeon, cấu trúc đặc biệt này là tác nhân cốt lõi trợ lực cho quá trình dịch chuyển electron giữa các cấu tử ion, từ đó nâng cao hiệu suất dịch chuyển điện tích vùng bề mặt, dẫn đến nâng cao khả năng xúc tác [29]. Thực tế cho thấy, hoạt tính xúc tác rất thấp của mẫu CuFeO-0 đến từ việc mẫu này có mức độ tinh thể hóa kém nhất cùng với hàm lượng ion kim loại trên bề mặt thấp nhất, dẫn đến quá trình vận chuyển electron không hiệu quả. Ngược lại, khi quá trình điều chế được tích hợp công đoạn khuấy ủ nhiệt, các mẫu CuFeO-X vừa có cấu trúc spinel với mức độ tinh thể hóa được cải thiện mạnh, vừa có hàm lượng Cu^{2+} và Fe^{3+} trên bề mặt được tăng cường, qua đó giúp đẩy mạnh hoạt tính xúc tác. Sự phân bố tối ưu các ion kim loại trên bề mặt nhiều khả năng đã giúp mẫu CuFeO-90 thể hiện hoạt tính xúc tác tốt nhất. Khi so sánh với các vật

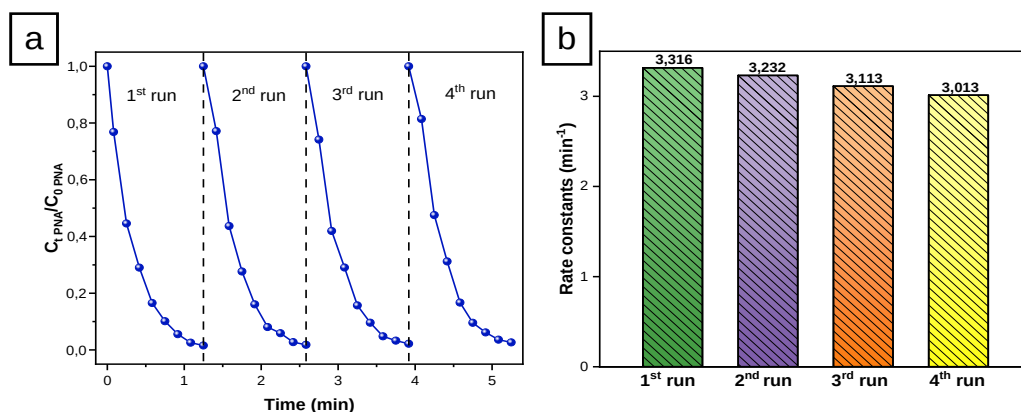
liệu xúc tác khác trong những công bố gần đây (Bảng 4), mẫu CuFeO-90 cho thấy khả năng vượt trội, hứa hẹn tiềm năng ứng dụng cao trong thực tế.

Bảng 4: So sánh thời gian phản ứng và hằng số tốc độ của phản ứng khử 4-NA bằng tác nhân NaBH₄ sử dụng xúc tác CuFeO-90 và một số chất xúc tác khác

Xúc tác	Thời gian phản ứng	k (phút ⁻¹)	Tài liệu tham khảo
Au	7 phút	0.401	14
Biochar@Cu-Ni	5 phút	0.637	30
CdS–TiO ₂ /Pd	6 phút	0.180	31
CuO(G)/SMNPs	4 phút	0.460	32
Ag	8 phút	0.298	33
SiO ₂ /NiFe ₂ O ₄	30 phút	0.310	34
CuFe ₂ O ₄ (thủy nhiệt)	40 giây	4.494	35
CuFeO-90	75 giây	3.316	Nghiên cứu này

3.6. Thí nghiệm tái sử dụng

Mẫu CuFeO-90 thể hiện hoạt tính xúc tác tối ưu và tính chất từ thuận lợi nhất trong số các mẫu, do đó được lựa chọn để đánh giá khả năng thu hồi và tái sử dụng qua nhiều chu kỳ. Sau lần thử nghiệm đầu tiên, chất xúc tác được tách ra khỏi dung dịch phản ứng bằng nam châm, rửa sạch bằng nước cất và sấy khô ở 150 °C trong 15 phút. Vật liệu sau đó được tái sử dụng cho ba chu kỳ khử PNA liên tiếp dưới cùng điều kiện phản ứng. Sự thay đổi nồng độ PNA theo thời gian cùng với hằng số tốc độ phản ứng ở từng chu kỳ được thể hiện trong hình. Sau ba chu kỳ thu hồi và tái sử dụng, hoạt tính xúc tác của CuFeO-90 chỉ giảm nhẹ. Sự suy giảm này có thể do bề mặt xúc tác bị che phủ một phần bởi lớp sản phẩm PPD chưa được giải hấp hoàn toàn, làm hạn chế khả năng tiếp xúc của xúc tác với PNA. Mặc dù vậy, những kết quả trên vẫn cho thấy CuFeO-90 duy trì được tính ổn định tốt và rất có tiềm năng ứng dụng trong xử lý PNA và sản xuất PPD.



Hình 6: So sánh biến thiên $C_{PNA}/C_{0 PNA}$ (a) và hằng số tốc độ (b) cho phản ứng khử PNA khi sử dụng xúc tác CuFeO-90

4. Kết luận

Các hạt nano CuFe_2O_4 có từ tính đã được điều chế thành công bằng phương pháp đồng kết tủa kết hợp với khuấy ủ nhiệt ở các khoảng thời gian khác nhau, một phương pháp tổng hợp đơn giản không cần quá trình nung thiêu kết ở nhiệt độ cao. Những mẫu vật liệu này đã thể hiện hoạt tính xúc tác vượt trội, cho phép chuyển hóa hoàn toàn *p*-nitroaniline thành *p*-phenylenediamine trong nước ở nhiệt độ phòng chỉ trong vòng khoảng 1,25 phút. Quá trình và thời gian khuấy ủ nhiệt được xác định là các yếu tố then chốt, chi phối trực tiếp cấu trúc tinh thể, thành phần pha, sự phân bố ion kim loại bề mặt, từ đó quyết định tính chất từ và hiệu quả xúc tác. Trong số các mẫu, xúc tác được khuấy ủ nhiệt trong 90 phút ở 90 °C (CuFeO-90) có mức độ tinh thể hóa của pha spinel lập phương và hàm lượng các ion kim loại trên bề mặt cao nhất. Những đặc tính này đã tạo nên từ tính mạnh và hoạt tính xúc tác vượt trội, giúp mẫu đạt hằng số tốc độ $3,316 \text{ phút}^{-1}$ cho phản ứng khử *p*-nitroaniline. Hơn nữa, mẫu CuFeO-90 còn cho thấy khả năng thu hồi dễ dàng nhờ có từ tính mạnh và khả năng tái sử dụng rất tốt, duy trì hoạt tính qua bốn chu kỳ liên tiếp mà không có sự suy giảm đáng kể.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu được tài trợ bởi Đại học Quốc gia Thành phố Hồ Chí Minh (ĐHQG-HCM) trong khuôn khổ Đề tài mã số 562-2025-18-06.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Bilal, M., Bagheri, A. R., Bhatt, P., and Chen, S. Environmental occurrence, toxicity concerns, and remediation of recalcitrant nitroaromatic compounds. *Journal of Environmental Management*, vol. 291, p.112685, 2021.
- [2] Li, M., Cao, H., Han, D., Li, X., and He, M. Kinetics and mechanism of the reactions of OH radicals with *p*-nitroaniline in gas-phase and aqueous solution. *Computational and Theoretical Chemistry*, vol. 1055, p. 68-77, 2015.
- [3] Ma, H., Yao, S., Zhang, J., Pu, C., Zhao, S., Wang, M., and Xiong, J. Steady-state and transient photolysis of *p*-nitroaniline in acetonitrile. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 202, n.1, p. 67-73, 2009.
- [4] Nair, R. S., Auletta, C. S., Schroeder, R. E., and Johannsen, F. R. Chronic toxicity, oncogenic potential, and reproductive toxicity of *p*-nitroaniline in rats. *Toxicological Sciences*, vol. 15, n.3, p. 607-621, 1990.
- [5] Rahmati, N., Hashemi, M., and Nasiri, A. Persulfate-enhanced photodegradation of para-nitroaniline in wastewater using $\text{AgCuFe}_2\text{O}_4@ \text{MC/AC}$ as a newly synthesized heterogeneous magnetic nanophotocatalyst: Mechanism study and bioassay of effluent. *Environmental Technology and Innovation*, vol. 38, p. 104181, 2025.
- [6] Gharaghani, M. A., Samaei, M., Mahdizadeh, H., Nasiri, A., Keshtkar, M., Mohammadpour, A., and Khaneghah, A. M. An effective magnetic nanobiocomposite: Preparation, characterization and its application for adsorption removal of P-nitroaniline from aquatic environments. *Environmental Research*, vol. 246, p. 118128, 2024.

- [7] León, G., Hidalgo, A. M., Gómez, M., Gómez, E., and Miguel, B. Efficiency, Kinetics and Mechanism of 4-Nitroaniline Removal from Aqueous Solutions by Emulsion Liquid Membranes Using Type 1 Facilitated Transport. *Membranes*, vol. 14, n. 1, p.13, 2024.
- [8] Jayachandrabal, B., Tikker, P., and Preis, S. Oxidation of aqueous p-Nitroaniline by pulsed corona discharge. *Separation and Purification Technology*, vol. 297, p. 121473, 2022.
- [9] Dapaah, M. F., Niu, Q., Yu, Y. Y., Jia, H., and Cheng, L. Tuning MIL-101 (Cr) MOF polymorphism towards efficient adsorption and localized Fenton-like degradation of para-nitroaniline by Fe incorporation. *Chemical Engineering Journal*, vol. 486, p. 150162, 2024.
- [10] Malakootian, M., Khatami, M., Mahdizadeh, H., Nasiri, A., and Amiri Gharaghani, M. A study on the photocatalytic degradation of p-Nitroaniline on glass plates by Thermo-Immobilized ZnO nanoparticle. *Inorganic and Nano-Metal Chemistry*, vol. 50, n. 3, p. 124-135, 2020.
- [11] Das, P., Ghosh, S., and Baskey, M. Heterogeneous catalytic reduction of 4-nitroaniline by RGO-Ni nanocomposite for water resource management. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 30, n. 22, p. 19731-19737, 2019.
- [12] Din, M. I., Khalid, R., Hussain, Z., Najeeb, J., Sahrif, A., Intisar, A., and Ahmed, E. Critical review on the chemical reduction of nitroaniline. *RSC advances*, vol. 10, n. 32, p. 19041-19058, 2020.
- [13] Abedinpour, S., Mahkam, M., and Zonouz, A. M. Graphenic molybdenum disulfide nanocomposites as heterogeneous nano-catalyst for reduction of nitroanilines. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 448, p. 115281, 2024.
- [14] Selvarani, J. F. L., Pushpavalli, K. S., Kala, S. M. J., and Prakash, K. S. Eco-friendly synthesis of gold nanoparticles using Ruta graveolens Leaf extract and their efficient catalytic reduction of 4-Nitroaniline, Methylene Blue and Antibiotic Nitrofurantoin. *Journal of Organometallic Chemistry*, vol. 1036, p. 123706, 2025.
- [15] Sharj-Sharifi, M., Taghvaei-Ganjali, S., and Motiee, F. The effect of protecting waxes on staining antidegradant performance in tyre sidewall formulation. *Journal of Rubber Research*, vol. 23, n. 2, p. 111-124, 2020.
- [16] Al-Enezi, M. H., and Aldawsari, F. S. Study of P-phenylenediamine (PPD) concentrations after hair dye mixing: a call for safety reassessment. *Cosmetics*, vol. 9, n.2, p. 41, 2022.
- [17] Ahmed, M. A., Ahmed, M. A., and Mohamed, A. A. Removal of 4-nitrophenol and indigo carmine dye from wastewaters by magnetic copper ferrite nanoparticles: Kinetic, thermodynamic and mechanistic insights. *Journal of Saudi Chemical Society*, vol. 27, n. 6, p. 101748, 2023.

- [18] Naghash-Hamed, S., Arsalani, N., and Mousavi, S. B. Facile fabrication of CuFe_2O_4 coated with carbon quantum dots nanocomposite as an efficient heterogeneous catalyst toward the reduction of nitroaniline compounds for management of aquatic resources. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 443, p. 114822, 2023.
- [19] Amani, A., Derikvand, Z., and Ghadermazi, M. Modification of new magnetic nanocomposites $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{CuFe}_2\text{O}_4$ and its excellent catalytic reduction for toxic nitroaromatic compounds and chromium (VI). *Inorganic and Nano-Metal Chemistry*, vol. 55, n. 7, p. 864-879, 2025.
- [20] Sahoo, A., Acharya, A. N., Jena, P., Moonis, M., Biswal, J. P., Swain, S., and Tripathy, M. C. Zirconium ferrite nanoparticles as smart materials for energy and environmental applications: fractional-order supercapacitors, reservoirs of F^- ions, and efficient electrocatalysts for water splitting. *Nanoscale Advances*, vol. 7, p. 6575-6595, 2025.
- [21] Sebah, I., and Belmouden, M. Copper ferrite–graphene oxide catalyst for enhanced peroxymonosulfate activation and pollutant degradation. *Nanoscale Advances*, vol. 7, p. 5646, 2025.
- [22] Akbar, A., Howlader, A., Islam, Q. A., Chatterjee, T., and Ghosh, M. Magnetically recoverable biogenic CuFe_2O_4 nanoparticles for sustainable catalytic degradation of organic dyes. *Journal of Water Process Engineering*, vol. 79, p. 108871, 2025.
- [23] Synthiya, J. J., Arumugapriya, K., Jenila, R. M., and Shakina, J. Structural, optical, and electrochemical investigation on cobalt ferrite nanoparticles synthesized using Punica granatum peel extract. *Next Materials*, vol. 8, p. 100921, 2025.
- [24] Suzuki, S., Takeoka, Y., Rikukawa, M., and Yoshizawa-Fujita, M. Brønsted acidic ionic liquids for cellulose hydrolysis in an aqueous medium: structural effects on acidity and glucose yield. *RSC advances*, vol. 8, n. 26, p. 14623-14632, 2018.
- [25] Maiti, S., Sinha, S. S., Suchowski, H., and Singh, M. Process parameter optimization for the detoxification of emerging environmental pollutant, PPD. *Journal of Hazardous Materials Advances*, vol. 10, p. 100290, 2023.
- [26] Du, M., Liu, Q., Huang, C., and Qiu, X. One-step synthesis of magnetically recyclable $\text{Co}@\text{BN}$ core–shell nanocatalysts for catalytic reduction of nitroarenes. *RSC advances*, vol. 7, n.56, p. 35451-35459, 2017.
- [27] Ngo, D. T., Tran, T. T. T., Nguyen, T. L., Hoang, C. N., Tran-Thuy, T. M., Luu, T. X. T., and Le, T. K. Microwave-assisted synthesis of magnetic CuFe_2O_4 nanocatalysts for rapid room-temperature reduction of 4-nitroaniline. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, vol. 100, n. 10, p. 2163-2175, 2025.
- [28] Jayachandrabal, B., Tikker, P., and Preis, S. Oxidation of aqueous p-Nitroaniline by pulsed corona discharge. *Separation and Purification Technology*, vol. 297, p. 121473, 2022.

- [29] Jeon, K. W., Park, J. W., Lee, R. R., Gong, J. H., Jang, W. J., Shim, J. O. and Ju, Y. W. Facile synthesis of CuFe_2O_4 catalyst by the electrospinning method to produce hydrogen via the water gas shift of waste-derived syngas. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 11, n. 3, p. 110105, 2023.
- [30] Zarei, M., Mohammadzadeh, I., Saidi, K. and Sheibani, H. Fabrication of biochar@Cu-Ni nanocatalyst for reduction of aryl aldehyde and nitroarene compounds. *Biomass Conversion and Biorefinery*, vol. 14, n. 2, p. 2761-2776, 2024.
- [31] Ansari, A., Badhe, R. A. and Garje, S. S. Preparation of CdS-TiO_2 -based palladium heterogeneous nanocatalyst by solvothermal route and its catalytic activity for reduction of nitroaromatic compounds. *ACS omega*, vol. 4, n. 12, p. 14937-14946, 2019.
- [32] Maleki, M. H., Shirani, M. A. and Dinari, M. Facile synthesis of green and efficient copper-based magnetically recoverable nanocatalyst for the reduction of nitrophenol derivatives. *Journal of Molecular Liquids*, vol. 365, p. 120189, 2022.
- [33] Kumbhar, G. S., Patil, S. V., Sarvalkar, P. D., Vadanagekar, A. S., Karvekar, O. S., Patil, S. S., Rane, M. R., Kurhe, D. N. and Prasad, N. R. Synthesis of a Ag/rGO nanocomposite using *Bos taurus indicus* urine for nitroarene reduction and biological activity. *RSC advances*, vol. 12, n. 55, p. 35598-35612, 2022.
- [34] Yulizar, Y., Apriandanu, D. O. B. and Zahra, Z. A. $\text{SiO}_2/\text{NiFe}_2\text{O}_4$ nanocomposites: Synthesis, characterization and their catalytic activity for 4-nitroaniline reduction. *Materials Chemistry and Physics*, vol. 261, p. 124243, 2021.
- [35] Naghash-Hamed, S., Arsalani, N. and Mousavi, S. B. The catalytic reduction of nitroanilines using synthesized CuFe_2O_4 nanoparticles in an aqueous medium. *ChemistryOpen*, vol. 11, n. 11, p. e202200156, 2022.

Ngày nhận bài: 16/10/2025

Ngày chấp nhận đăng: 30/6/2026