

Tổng hợp vật liệu composite trên cơ sở nano tinh thể cellulose và nano bạc làm xúc tác cho phản ứng khử 4-nitrophenol

Vũ Năng An^{1,2,*}, Võ Huỳnh Trà My^{1,2}, Phạm Thị Thu Giang^{1,2}, Nguyễn Lê Kim Phụng³, Nguyễn Thái Ngọc Uyên^{1,2}

¹Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG-HCM, Việt Nam

²Đại học Quốc gia Thành phố Hồ Chí Minh, Việt Nam

³Viện Công nghệ Môi trường, Viện Hàn lâm Khoa học Việt Nam, Việt Nam

Liên hệ

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

Đại học Quốc gia Thành phố Hồ Chí Minh, Việt Nam

Email: vnana@hcmus.edu.vn

Lịch sử

- Ngày nhận: 14-3-2023
- Ngày chấp nhận: 05-6-2024
- Ngày đăng: 30-6-2024

DOI:

<https://doi.org/10.32508/stdjns.v8i2.1272>



Bản quyền

© ĐHQG Tp.HCM. Đây là bài báo công bố mở được phát hành theo các điều khoản của the Creative Commons Attribution 4.0 International license.



TÓM TẮT

Bài báo trình bày việc nano tinh thể cellulose (CNC) được tổng hợp từ nguồn phụ phẩm bã mía Việt Nam bằng phương pháp hóa học và thủy phân bằng acid. Sau đó, composite trên cơ sở CNC và Ag (CNC/Ag) đã được chế tạo bằng cách tổng hợp Ag NPs trực tiếp trên giá mang CNC với sự hỗ trợ của chất hoạt động bề mặt cation là hexadecyltrimethylammoniumbromide (CTAB). Hình thái, cấu trúc và thành phần của vật liệu được phân tích bằng các phương pháp như phổ tử ngoại-khả kiến (UV-Vis), giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD), phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FT-IR) và ảnh hiển vi điện tử truyền qua (TEM). Kết quả ảnh TEM cho thấy vật liệu CNC có dạng sợi, với chiều dài và đường kính trung bình lần lượt là 400 ± 12 nm và 10 ± 2 nm. Composite CNC/Ag được sử dụng làm xúc tác trong phản ứng khử 4-nitrophenol (4-NP) để tạo 4-aminophenol (4-AP). Phản ứng khử 4-NP khi có xúc tác CNC/Ag tuân theo phương trình động học giả bậc một, trong đó hằng số tốc độ biểu kiến (k_{app}) và hệ số hoạt tính (k) có giá trị lần lượt là $0,25 \pm 0,02$ phút⁻¹ và $20,82 \pm 1,4$ phút⁻¹. g⁻¹. Trong phản ứng này, xúc tác CNC/Ag giúp phản ứng vượt rào cản động học bằng cách chuyển electron gián tiếp từ ion BH₄⁻ sang 4-NP qua hợp chất trung gian là Ag NPs. Ngoài ra, vật liệu CNC/Ag cũng cho thấy hoạt tính kháng khuẩn đối với cả hai chủng vi khuẩn là Gram dương, *Staphylococcus aureus* và vi khuẩn Gram âm, *Escherichia coli*.

Từ khoá: composite cellulose/Ag, hạt nano Ag, nano tinh thể cellulose, vật liệu kháng khuẩn, xúc tác khử 4-nitrophenol

MỞ ĐẦU

Dân số cùng các hoạt động công nghiệp của con người gia tăng đã đòi hỏi nhu cầu sử dụng nguồn nước ngày càng nhiều, kèm theo đó là phát sinh ra những nguồn nước thải độc hại. Tác nhân gây ô nhiễm chính trong nguồn nước thải này bao gồm cả các chất hữu cơ và vô cơ, như phẩm nhuộm¹, các hợp chất nitrophenol², các kim loại nặng và một số loại vi sinh vật có hại³. Hợp chất 4-nitrophenol (4-NP) là một đồng phân trong nhóm nitrophenol, được cơ quan bảo vệ môi trường Hoa Kỳ (EPA) xếp vào loại chất độc nghiêm trọng⁴, do có độc tính cao và không bị phân hủy sinh học. Hợp chất này được sử dụng rộng rãi để sản xuất thuốc trừ sâu, dược phẩm và thuốc nhuộm tổng hợp⁵. Sau quá trình sản xuất, dư lượng của các hợp chất này tồn tại dưới dạng hòa tan ổn định trong nước và được thải ra môi trường. Cơ thể người khi bị phơi nhiễm trực tiếp với 4-NP có thể bị tổn thương tế bào máu, tổn thương hệ thần kinh trung ương, tác động gây đột biến đối với sinh vật, đồng thời đây cũng là hóa chất có khả năng gây ung thư cho con người⁶⁻⁸. Chính vì lý do đó, rất nhiều các nghiên cứu đã được thực hiện nhằm loại bỏ 4-NP ra khỏi

nguồn nước⁹⁻¹⁴. Trong đó, phản ứng khử 4-NP độc hại để tạo thành 4-aminophenol (4-AP) thân thiện với môi trường đang là hướng nghiên cứu thu hút được nhiều sự quan tâm^{15,16}. Không những vậy, 4-AP còn là một loại amino thơm thiết yếu, là tiền chất quan trọng trong dược phẩm để sản xuất các loại thuốc như paracetamol, phenacetin, acetanilide, ...¹⁷.

Trong hơn hai thập kỷ qua, các hạt nano bạc (Ag NPs) đã được ứng dụng nhiều trong các lĩnh vực như chất xúc tác^{18,19}, chất kháng khuẩn²⁰, lớp phủ dẫn điện và cảm biến²¹ nhờ sở hữu các đặc tính quang học và điện tử độc đáo. Ứng dụng quan trọng của Ag NPs đang thu hút được nhiều sự quan tâm nghiên cứu gần đây là sử dụng làm xúc tác dị thể cho các phản ứng hóa học, nhất là các phản ứng phân hủy phẩm nhuộm hữu cơ hay các hợp chất nitro có chứa vòng thơm gây ô nhiễm môi trường nước. Chất xúc tác Ag NPs không những có khả năng phản ứng cao, có tính chọn lọc, tính ổn định mà chi phí tổng hợp Ag NPs cũng tương đối thấp hơn so với các hạt nano kim loại quý khác như Au, Pt, Pd, ...

Tuy nhiên, nhược điểm chính của Ag NPs là các hạt dễ tập hợp lại, để tạo thành vật liệu khối có kích

Trích dẫn bài báo này: An V N, My V H T, Giang P T T, Phụng N L K, Uyên N T N. Tổng hợp vật liệu composite trên cơ sở nano tinh thể cellulose và nano bạc làm xúc tác cho phản ứng khử 4-nitrophenol. *Sci. Tech. Dev. J. - Nat. Sci.* 2024; 8(2):2886-2899.

thước lớn trong dung dịch do có năng lượng tự do bề mặt lớn. Điều này làm giảm đáng kể hoạt tính xúc tác của Ag NPs²². Để giải quyết vấn đề này, một phương án đặt ra là tổng hợp Ag NPs trên một giá mang có diện tích bề mặt lớn, cụ thể là các loại polymer. Một số loại polymer đã được sử dụng để tổng hợp Ag NPs như polyacrylamide (PAM)²³, poly(methyl acrylate) (PMAA), polyvinylpyrrolidone (PVP)²⁴. Những polymer có phân tử lượng lớn này có thể đóng vai trò là giá mang, giúp ngăn chặn sự kết tụ, cố định sự hình thành phát triển của Ag NPs và nâng cao hiệu quả xúc tác. Tuy nhiên, đa phần những loại polymer này có nguồn gốc từ dầu mỏ nên rất khó phân hủy và có khả năng tồn tại lâu dài trong tự nhiên. Điều này dẫn đến những hệ lụy cho môi trường trong tương lai²⁵. Chính vì lý do đó, việc sử dụng các loại polymer sinh học, có nguồn gốc tự nhiên như cellulose làm giá mang, đang thu hút được rất nhiều sự quan tâm²⁶. Đây không những là loại polymer có trữ lượng dồi dào trong tự nhiên mà còn là loại polymer không độc hại, có khả năng tương thích sinh học và phân hủy sinh học tốt.

Nano tinh thể cellulose (CNC) được tổng hợp từ cellulose bằng quá trình thủy phân acid. CNC là vật liệu dạng sợi, có cấu trúc tinh thể cứng chắc với đường kính 1–100 nanomet, và chiều dài khoảng vài trăm nanomet tùy thuộc vào nguồn nguyên liệu cellulose ban đầu. Nhờ tính năng cơ lý tốt, tỷ lệ giữa chiều dài và đường kính lớn, kích thước nanomet, tương thích sinh học và còn có khả năng tái tạo nên CNC được ứng dụng trong nhiều lĩnh vực, trong đó có sử dụng làm giá mang cho các loại xúc tác²⁷. Giá mang CNC không những bền nhiệt, có diện tích bề mặt lớn để giúp ổn định các xúc tác kim loại/ oxide kim loại mà còn không độc hại, phân hủy sinh học, thuận lợi cho quá trình thu hồi, tái sử dụng nên có khả năng áp dụng trên quy mô công nghiệp.

Hiện nay, nghiên cứu sử dụng các nguồn phụ phẩm nông nghiệp, là nguồn sản phẩm dư thừa sau các hoạt động công nghiệp và canh tác nông nghiệp của con người, để tổng hợp cellulose và CNC đang thu hút được nhiều sự quan tâm. Đây được xem là nguồn nguyên liệu thô dồi dào và có giá thành rẻ. Thêm nữa, việc tìm hiểu ảnh hưởng của thành phần các nguồn phụ phẩm này đến độ kết tinh, tính ổn định nhiệt và thành phần hóa học của sản phẩm cellulose cũng rất cần được nghiên cứu. Một số nghiên cứu tổng hợp cellulose từ các nguồn nguyên liệu khác nhau như bã mía²⁸, xơ dừa²⁹, rơm rạ³⁰, thân cây chuối³¹, bã lá trà³², ... đã được công bố. Bã mía là nguồn phụ phẩm còn sót lại sau quá trình ép mía sản xuất đường. Theo ước tính, mỗi 1000 tấn mía sau chế biến, có thể tạo ra 270 tấn bã mía^{33,34}. Năm 2015, khoảng 1,81 tỷ

tấn mía được sản xuất trên toàn thế giới và dự kiến số lượng này sẽ đạt hơn 2,21 tỷ tấn vào năm 2024³⁴. Do sản xuất ra với số lượng dư thừa nên bã mía được sử dụng làm thức ăn cho gia súc, chôn lấp làm phân bón cho cây trồng hay chủ yếu được đốt để lấy nhiệt lượng. Các cách xử lý này không những không mang lại nguồn lợi về mặt kinh tế mà còn nguy hại đến môi trường³⁵. Trong thành phần bã mía có chứa 32 - 45 % cellulose, 20 - 32% hemicellulose, 17 - 32% lignin và 1 - 9% tro và các thành phần khác^{36,37}. Vì vậy, sử dụng bã mía làm nguồn nguyên liệu tổng hợp CNC được xem là một giải pháp không những đem lại lợi ích về kinh tế mà cả môi trường. Tuy nhiên, ở Việt Nam hiện vẫn còn khá ít các nghiên cứu chế tạo CNC từ nguồn nguyên liệu này.

Việc sử dụng CNC làm giá mang để tổng hợp Ag NPs đã được một số nhóm nghiên cứu thực hiện trong khoảng gần hai thập kỷ qua. Tam và các cộng sự³⁸ đã sử dụng CNC được biến tính bằng dopamine (DP) để ổn định huyền phù của Ag NPs, từ đó tăng cường hoạt tính kháng khuẩn của tổ hợp vật liệu CNC–DP–Ag NPs. Cùng hướng tiếp cận này, Toyoko Imae cùng các cộng sự³⁹ đã biến tính CNC bằng polymer có cấu trúc nhánh cây thế hệ thứ tư là poly(amido amine) nhằm cố định Ag NPs. Trong cả hai nghiên cứu này, quá trình hình thành và phát triển của Ag NPs đều được quyết định bởi nhóm –NH₂ cuối mạch của dopamine hay poly(amido amine). Trong lĩnh vực xúc tác khử 4-NP, nhóm nghiên cứu của Heidari⁴⁰ đã chế tạo vật liệu composite CNC/Ag, bằng việc sử dụng hydrogel của các vi sợi cellulose làm chất ổn định, đồng thời cũng là chất khử để khử các ion Ag⁺ thành Ag. Một số phương pháp hóa học đã được áp dụng để chế tạo vật liệu CNC/Ag⁴¹⁻⁴⁴, hay gần đây là vật liệu nanocomposite CNC/Ag dạng vi sợi được chế tạo bằng phương pháp electrospinning¹⁸. Đặc điểm chung của các phương pháp này là đều sử dụng quá trình biến tính hóa học, tạo nhóm chức mới trên bề mặt CNC. Sau đó, chính các nhóm chức này đóng vai trò chất khử để khử các ion Ag⁺, tạo Ag gắn kết trên bề mặt CNC. Tuy nhiên, quá trình biến tính hóa học có thể gây ra sự phức tạp trong cấu trúc sản phẩm cũng như làm thay đổi khả năng tương thích sinh học của CNC. Bài báo trình bày việc tổng hợp CNC bằng phương pháp hóa học từ nguồn phụ phẩm bã mía Việt Nam. Sau đó, Ag NPs được tổng hợp trực tiếp trên giá mang CNC với sự hỗ trợ của chất hoạt động bề mặt cation là hexadecyltrimethylammonium bromide (CTAB). Vật liệu CNC/Ag tạo thành được khảo sát hoạt tính xúc tác khử 4-NP và khả năng kháng khuẩn đối với cả hai chủng vi khuẩn là Gram dương, *Staphylococcus aureus* (S. aureus) và vi khuẩn Gram âm, *Escherichia coli* (E.coli).

VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP

Vật liệu

Nguồn phụ phẩm bã mía được thu gom từ khu vực làng Đại học Quốc Gia, Linh Trung, Thủ Đức, TP Hồ Chí Minh. Bã mía thô được cắt bỏ phần cứng giữa các mắt mía, rửa sạch, phơi khô và được nghiền thành bột mịn để sử dụng cho các bước xử lý tiếp theo. Hóa chất hexadecyltrimethylammonium bromide (CTAB, $\geq 98\%$) sử dụng là dạng tinh khiết thương mại của hãng Merck, Đức. Tiền chất của Ag là siver nitrate (AgNO_3 , $\geq 99\%$) cùng các hóa chất khác như formic acid (HCOOH , 90%), hydroperoxide (H_2O_2 , 30%), sodium hydroxide (NaOH , 96%) và hydrochloric acid (HCl , 37%) đều là dạng thương mại được mua từ hãng Xilong, Trung Quốc. Ethanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, 99,5%) và acetone (CH_3COCH_3 , 99,7%) là dung môi được cung cấp bởi hãng Chemsol, Việt Nam. Tất cả hóa chất được sử dụng trực tiếp, không cần phải tinh chế lại và nước khử ion (nước DI) được sử dụng để pha các dung dịch trong quá trình thực nghiệm.

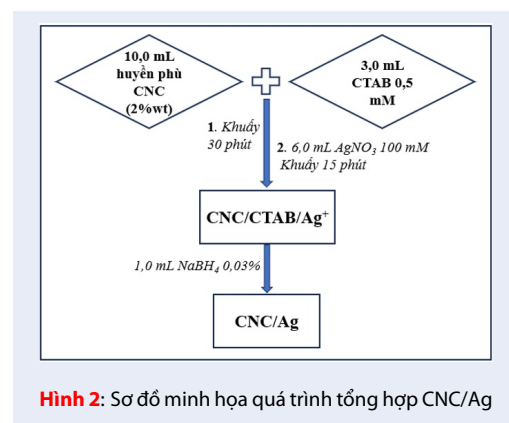
Cô lập cellulose từ bã mía và thủy phân tạo CNC

Quá trình cô lập cellulose từ bã mía được thực hiện bằng quy trình formic acid/ peroxyformic acid (Hình 1) theo nghiên cứu đã được công bố của nhóm⁴⁵. Đầu tiên, bột bã mía được rửa bằng nước ở khoảng 100°C trong 1 giờ để loại bỏ các tạp chất hữu cơ tan trong nước bám trên bề mặt. Sau đó, bã mía được lọc và phơi khô tự nhiên. Tiếp đến, bã mía được xử lý với HCOOH 90 % (tỉ lệ giữa khối lượng sợi và thể tích HCOOH 90 % là 1:15) ở 100°C bằng cách khuấy hoàn lưu liên tục trong 2 giờ. Sản phẩm của quá trình này được lọc, rửa nhiều lần bằng nước nóng và sấy khô ở 80°C trong 6 giờ. Tiếp theo, bã mía lại tiếp tục được khuấy hoàn lưu với dung dịch peroxyformic acid (90 % HCOOH , 4 % H_2O_2 , 6 % H_2O) ở 80°C trong 2 giờ. Sản phẩm sau khi xử lý acid lại được lọc, rửa nhiều lần bằng nước cất và sấy khô ở 80°C trong 12 giờ. Giai đoạn tiếp theo là tẩy trắng bằng hỗn hợp $\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}_2$. Cụ thể, bã mía sau khi xử lý PFA được tạo dung dịch huyền phù với nước (4%), huyền phù được điều chỉnh đến pH 11 bằng dung dịch NaOH 1M, tiếp đến H_2O_2 30% (khối lượng chiếm 40% khối lượng bã mía) được thêm vào từ từ và hỗn hợp được khuấy ở 80°C trong 1 giờ. Kết thúc giai đoạn tẩy trắng, sản phẩm được lọc và rửa nhiều lần bằng nước cất và sấy ở 80°C trong 12 giờ. Sau quá trình này, sản phẩm thu được có dạng bột màu trắng sáng. Đây chính là cellulose được cô lập từ bã mía, được ký hiệu là Cell. Cell sau đó được tiến hành thủy phân bằng dung dịch acid HCl 6M (tỷ lệ khối lượng

sợi: thể tích acid là 1:25) ở 90°C trong 90 phút. Kết thúc phản ứng, hỗn hợp được cho vào bercher chứa sẵn 1000 mL nước cất và thu được huyền phù. Huyền phù được để lắng, thay nước vài lần rồi ly tâm với nước DI ở tốc độ 6.000 vòng/phút trong 10 phút. Bước ly tâm này được thực hiện nhiều lần đến khi phần lỏng có pH 7. Sau đó, ly tâm tiếp 2 lần với acetone và sấy khô ở 80°C . Sản phẩm sau quá trình thủy phân có dạng bột mịn màu trắng, được ký hiệu là CNC.

Tổng hợp CNC/Ag

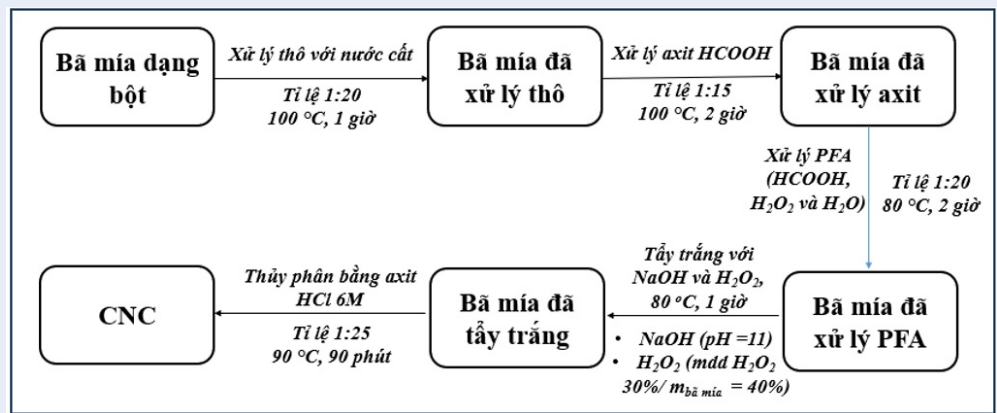
Quá trình tổng hợp Ag trên CNC (Hình 2), sử dụng chất hoạt động bề mặt CTAB được thực hiện theo quy trình đã được công bố bởi Yalcinkaya cùng các cộng sự⁴⁶. Đầu tiên, huyền phù của CNC (2 % khối lượng) được chế tạo bằng cách phân tán CNC vào nước DI bằng đầu phát siêu âm UP200St (Hielscher, Đức) có công suất 100 W, trong thời gian 15 phút. Tiếp đến, 3,0 mL dung dịch CTAB 0,5 mM được cho vào 10,0 mL huyền phù CNC. Khuấy hỗn hợp này 30 phút tại nhiệt độ phòng, sau đó 6,0 mL dung dịch AgNO_3 100 mM được thêm vào và hỗn hợp được khuấy tiếp thêm 15 phút. Cuối cùng, 1,0 mL dung dịch NaBH_4 0,03% được cho vào và hỗn hợp được khuấy trong 60 phút ở tốc độ 200 vòng/phút, tại nhiệt độ phòng, trong điều kiện không có ánh sáng. Sau khi phản ứng kết thúc, sản phẩm rắn được ly tâm tại lực ly tâm RCF là $4124\times g$ trong 10 phút và được rửa bằng nước DI cho đến khi pH trung hòa. Tiếp đến, sản phẩm rắn lại được rửa bằng cách ly tâm 3 lần với ethanol. Cuối cùng, vật liệu CNC/Ag dạng bột màu nâu đen thu được sau khi sấy sản phẩm sau ly tâm ở 60°C đến khi khối lượng không đổi.



Hình 2: Sơ đồ minh họa quá trình tổng hợp CNC/Ag

Khảo sát hoạt tính xúc tác khử 4-NP

Hoạt tính xúc tác trong phản ứng khử 4-NP thành 4-AP của vật liệu được khảo sát trong dung dịch 4-NP



Hình 1: Sơ đồ minh họa quá trình cô lập cellulose và thủy phân tạo CNC từ bã mía

khi có chứa lượng dư NaBH_4 . Quy trình thực nghiệm là hỗn hợp gồm 1,0 mL 4-NP (0,005 M) và 20,0 mL nước DI được trộn với 10,0 mL NaBH_4 (0,2 M). Tiếp đến, 600 μL huyền phù của CNC/Ag (2 mg. mL^{-1}) được cho vào dung dịch trên để xúc tác cho phản ứng xảy ra. Sau các khoảng thời gian 2 phút, một phần hỗn hợp phản ứng (4,0 mL) được lọc bằng màng lọc Syringe (Whatman, Anh) có đường kính 25 mm và kích thước lỗ lọc 0,2 μm . Phần dung dịch sau lọc được đo phổ UV–Vis, trong vùng bước sóng từ 250–600 nm, với giá trị bước nhảy là 2 nm để xác định độ hấp thụ của 4-NP tại bước sóng 400 nm. Nồng độ của 4-NP tại từng thời điểm phản ứng được xác định từ độ hấp thụ của 4-NP bằng phương pháp dựng đường chuẩn. Trong phản ứng này, tỷ lệ nồng độ giữa NaBH_4 và 4-NP là 1:40, vì vậy một cách gần đúng có thể xem động học của phản ứng khử 4-NP là độc lập với NaBH_4 và tuân theo động học phản ứng giả bậc một, có phương trình: $\ln(C_0/C_t) = k_{app}t$ (1). Trong đó, C_t và C_0 lần lượt là nồng độ của 4-NP tại thời điểm t và thời điểm bắt đầu phản ứng, k_{app} là hằng số tốc độ biểu kiến. Hệ số hoạt tính (activity factor) k đặc trưng cho hiệu năng xúc tác của CNC/Ag được tính theo công thức: $k = k_{app}/m$ (2), với m là khối lượng của xúc tác⁴². Phản ứng khử 4-NP thành 4-AP với xúc tác CNC/Ag được khảo sát ba lần trong cùng điều kiện để lấy giá trị trung bình.

Khảo sát khả năng kháng khuẩn

Khả năng kháng vi khuẩn Gram dương, *Staphylococcus aureus* (S. aureus) và vi khuẩn Gram âm, *Escherichia coli* (E.coli) của vật liệu được khảo sát bằng phương pháp đo đường kính vòng kháng khuẩn. Đầu tiên thực hiện hoạt hóa vi khuẩn bằng cách cho 100 μL tế bào vi khuẩn cần hoạt hóa vào 5 mL môi trường LB. Dung dịch được để vào tủ ấm ở 37 °C trong 24 giờ.

Sau 24 giờ, dung dịch đục hơn, do vi khuẩn đã được hoạt hóa. Kế đến là rải vi khuẩn để lấy khuẩn lạc bằng cách đổ môi trường LB Agar ra các đĩa petri và chờ môi trường đông thành thạch. Sau đó dùng que cấy ria, thực hiện cấy ria vi khuẩn đã được hoạt hóa trên đĩa thạch rồi cho vào tủ ấm 37 °C trong 24 giờ. Bước cuối cùng của quá trình là thực hiện thí nghiệm vòng kháng khuẩn. Sau khi đã có khuẩn lạc, 3–5 khuẩn lạc được hòa tan vào trong falcon chứa môi trường LB. Tiếp đến, lấy 100 μL dung dịch vi khuẩn từ falcon rồi thực hiện trải đều khắp đĩa petri đã đổ sẵn môi trường LB Agar đến khi nào mặt thạch khô. Tiếp đến, một lượng nhỏ CNC/Ag (~ 0,01 g) được đặt lên mặt môi trường thạch đã cấy vi khuẩn tại 3 vị trí khác nhau tại nhiệt độ phòng. Sau thời gian 24 giờ, ion Ag^+ trong CNC/Ag đã giải ly, khuếch tán trên môi trường thạch và ức chế sự sinh trưởng của vi khuẩn, tạo vòng kháng khuẩn. Hoạt tính kháng khuẩn mạnh hay yếu tùy thuộc vào đường kính vòng kháng khuẩn lớn hay nhỏ.

Phương pháp phân tích

Phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FT–IR) của các mẫu dạng bột được phân tích trên máy quang phổ TENSOR 27 (Bruker, Đức) trong vùng số sóng 4000–400 cm^{-1} với độ phân giải là 4 cm^{-1} . Cấu trúc tinh thể và thành phần pha của vật liệu được xác định bằng giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD). Giản đồ XRD được phân tích trên máy D2 PHARSER (Bruker, Đức), với góc quét 2θ 10°–80° và bước chuyển 0,02°/phút. Hàm lượng tinh thể (CrI) của Cell và CNC được tính từ công thức Segal⁴⁷: $\text{CrI} (\%) = \frac{I_{200} - I_{am}}{I_{200}} \times 100$ (3). Trong đó I_{200} là cường độ nhiễu xạ cực đại của đỉnh đặc trưng cho mặt mạng (200) ở $2\theta = 22,6^\circ$ và I_{am} là cường độ được xác định tại vùng trung giữa các đỉnh (110) và (200). Kích thước

ting thể D (nm) của Ag NPs trong CNC/Ag được xác định từ giản đồ XRD theo công thức Debye-Scherrer: $D = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos \theta}$ (4). Trong đó D là kích thước tinh thể, λ là bước sóng của bức xạ tia X (1,5406 Å), β là độ bán rộng của đỉnh nhiễu xạ (FWHM) và θ là góc nhiễu xạ Bragg đo bằng radian⁴⁸. Hình thái học của CNC và CNC/Ag được đánh giá qua ảnh hiển vi điện tử truyền qua (TEM) được chụp trên máy JEM-1400 F (JEOL, Nhật Bản). Trước khi quan sát, các mẫu phân tích dạng bột được phân tán trong nước (0,01 mg. mL⁻¹) trong 30 phút bằng bể siêu âm Elma S 100 H ở tần số là 37 kHz, sau đó một giọt của hệ huyền phù này được đưa lên lưới đồng, có phủ một bên bề mặt bằng một lớp carbon mỏng, tiếp đến mẫu được sấy khô trước khi phân tích. Kết quả ảnh TEM được xử lý bằng phần mềm ImageJ (phiên bản 1.53k). Kích thước của vật liệu được xác định dựa trên hình thái kết hợp với thang đo của ảnh TEM. Từ giá trị kích thước của ít nhất hơn 100 điểm ảnh, sử dụng phần mềm *Origin Pro 9.0* vẽ đồ thị phân bố kích thước hạt (histogram), qua đó tính được kích thước trung bình của vật liệu. Phổ UV-Vis được đo bằng máy UV-Vis V-670 (Jasco, Nhật Bản) trong vùng bước sóng 300–800 nm, với tốc độ 400 nm/phút.

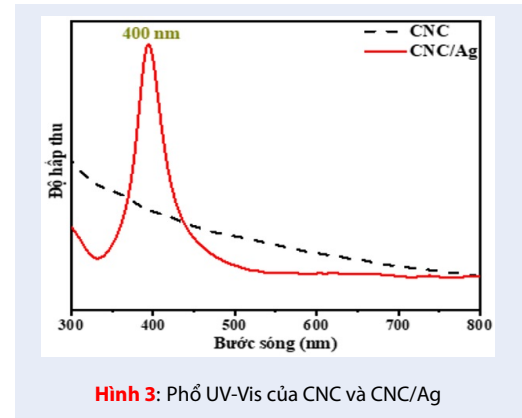
KẾT QUẢ THẢO LUẬN

Phổ UV-Vis

Hình 3 là phổ UV-Vis của huyền phù CNC và CNC/Ag. Vật liệu CNC không cho đỉnh hấp thụ trong khoảng bước sóng 300–800 nm. Kết quả này phù hợp với công bố Orelma cùng cộng sự⁴⁹ khi nghiên cứu về đặc tính quang học của vật liệu cellulose. Khác với CNC, phổ UV-Vis của CNC/Ag xuất hiện một đỉnh hấp thụ rõ tại bước sóng 400 nm. Đây chính là tín hiệu đặc trưng cho cộng hưởng plasmon bề mặt của Ag NPs⁵⁰. Theo kết quả nghiên cứu về hiệu ứng plasmon bề mặt của Ag NPs được công bố bởi Benjamin J. Wiley và cộng sự⁵⁰, thì trên phổ UV-Vis ứng với bước sóng hấp thụ tại 400 nm, Ag NPs thu được có dạng hạt cầu với đường kính khoảng 40 nm.

Giản đồ XRD

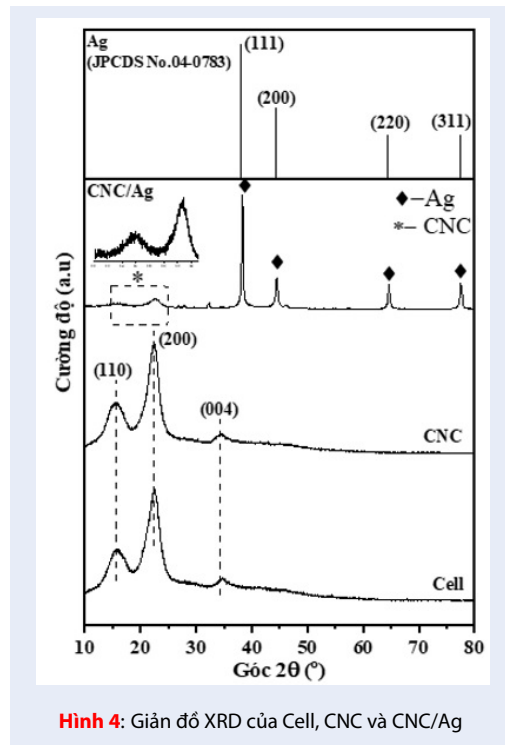
Hình 4 là giản đồ XRD của Cell, CNC và composite CNC/Ag. Cấu trúc tinh thể của Cell và CNC được đặc trưng bởi ba đỉnh nhiễu xạ tại các vị trí 2θ lần lượt là 16,5°; 22,6° và 34,5°. Theo dữ liệu XRD chuẩn (ID COD 4114994)⁵¹, đây là những đỉnh nhiễu xạ đặc trưng cho cấu trúc của tinh thể cellulose-I, ứng với các mặt mạng (110), (200) và (004)²⁶. Giá trị CrI của Cell và CNC tính theo công thức Segal (3) lần lượt là 68,3% và 73,5%.



Hình 3: Phổ UV-Vis của CNC và CNC/Ag

Về mặt hóa học, Cell cô lập từ bã mía là một polymer bán kết tinh có cấu trúc gồm các chuỗi mạch cellulose sắp xếp trật tự (vùng kết tinh) xen kẽ với vùng mất trật tự (vùng vô định hình). Trong quá trình thủy phân Cell bằng HCl để tạo CNC, các ion H₃O⁺ đã tác kích vào các vùng vô định hình có cấu trúc lỏng lẻo này và cắt đứt các liên kết glycoside của cellulose. Quá trình này cắt bỏ các vùng vô định hình và giữ lại các vùng kết tinh. Do đó CNC không những vẫn giữ được cấu trúc tinh thể ban đầu của Cell, mà độ kết tinh còn được cải thiện lên đến 73,5%. Đối với vật liệu CNC/Ag, giản đồ XRD xuất hiện các đỉnh đặc trưng cho tinh thể Ag tại các góc $2\theta = 38,2^\circ; 44,4^\circ; 64,6^\circ$ và $77,5^\circ$ tương ứng với các mặt mạng (111), (200), (220) và (311) trong cấu trúc lập phương tâm mặt (FCC) của Ag NPs (JPCDS No.04-0783)⁵². Kích thước tinh thể trung bình của Ag NPs tính theo công thức Debye-Scherrer (4) là 20,2 nm.

Ngoài ra, kết quả XRD của CNC/Ag cũng cho thấy cường độ hai đỉnh nhiễu xạ tương ứng với các mặt mạng (110) và (200) của CNC tại vị trí 2θ lần lượt là 16,5° và 22,6° giảm đi đáng kể. Điều này cho thấy cấu trúc tinh thể của CNC đã bị phá vỡ trong quá trình tổng hợp CNC/Ag. Nguyên nhân chủ yếu là do quá trình chế tạo huyền phù CNC và sự có mặt của CTAB. Để tổng hợp CNC/Ag, đầu tiên huyền phù của CNC được chế tạo bằng cách phân tán CNC vào nước (CNC chiếm 2% khối lượng) bằng siêu âm. Năng lượng siêu âm đã bẻ gãy các liên kết hydrogen nội phân tử và liên phân tử, từ đó làm yếu và phá vỡ tương tác liên phân tử giữa các chuỗi mạch cellulose. Hậu quả là cấu trúc tinh thể của CNC không còn hoàn hảo so với ban đầu. Tiếp đến, dung dịch CTAB được thêm vào và hình thành nên cấu trúc nhũ lớp của CTAB (Hình 7). Chính cấu trúc nhũ lớp của CTAB trên bề mặt CNC đã đẩy các mạch cellulose ra xa nhau, dẫn đến phá vỡ cấu trúc tinh thể của CNC.

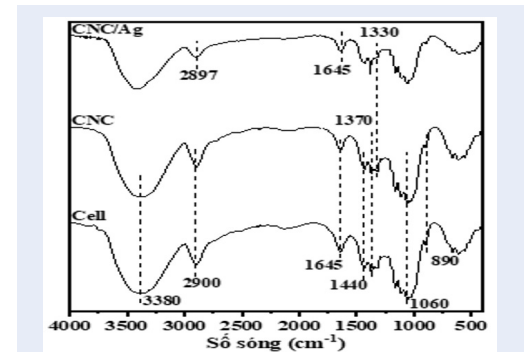


Hình 4: Giải đồ XRD của Cell, CNC và CNC/Ag

Phổ FT-IR

Phổ FT-IR của Cell, CNC và CNC/Ag được thể hiện trên Hình 5. Cả hai phổ FT-IR của Cell và CNC đều xuất hiện dải phổ rộng tại số sóng 3380 cm^{-1} , đặc trưng cho dao động kéo dãn của các nhóm hydroxyl (-OH) trong cấu trúc của Cell và CNC. Mũi hấp thụ tại số sóng 1645 cm^{-1} xuất hiện trên phổ FT-IR của cả hai vật liệu liên quan đến sự hấp thụ hơi ẩm tạo liên kết hydrogen liên phân tử của nhóm hydroxyl với các phân tử nước trong không khí. Mũi hấp thụ tại 2900 cm^{-1} và 1370 cm^{-1} là dao động kéo dãn và dao động biến dạng bất đối xứng của liên kết C-H^{53,54}. Mũi 1440 cm^{-1} ứng với dao động biến dạng của các nhóm -CH₂-. Các mũi ở $1000 - 1200\text{ cm}^{-1}$ do dao động kéo dãn của liên kết C-O. Dao động khung C-O-C của vòng pyranose làm xuất hiện một dải nổi bật tại 1060 cm^{-1} , đặc trưng cho hợp chất polysaccharide⁵³. Mũi hấp thụ đặc trưng cho cấu trúc của cellulose xuất hiện tại số sóng 890 cm^{-1} . Mũi này nhỏ và nhọn đặc trưng cho dao động biến dạng C-H kết hợp với dao động uốn của O-H trong liên kết β -glycoside⁵⁴. Nhìn chung, các dao động đặc trưng của các liên kết trong CNC không thay đổi trong phổ FT-IR của CNC/Ag. Kết quả phổ FT-IR của CNC/Ag quan sát được cường độ của dải phổ tại 3380 cm^{-1} (dao động kéo dãn O-H) và tại $1000-1200\text{ cm}^{-1}$ (dao động kéo dãn liên kết C-O) giảm. Theo nghiên cứu của Yalcinkaya cùng các cộng sự⁴⁶, điều này cho thấy có sự tương tác của

Ag NPs với các nhóm -OH trên CNC. Ngoài ra, tỉ lệ cường độ giữa mũi hấp thụ đặc trưng cho biến dạng quạt của nhóm -CH₂ (1330 cm^{-1}) với mũi hấp thụ ở số sóng 1645 cm^{-1} trong CNC/Ag giảm so với CNC thuần. Điều này được giải thích là do Ag liên kết với các nhóm -OH của -CH₂OH, từ đó làm cho nhóm -CH₂ lúc này khó biến dạng hơn nên cường độ hấp thụ giảm. Sự gắn kết của Ag NPs lên CNC được hình thành thông qua liên kết phối trí được hình thành giữa đôi electron tự do trên nguyên tử oxygen của nhóm -OH với các orbital *d* trống của Ag NPs.

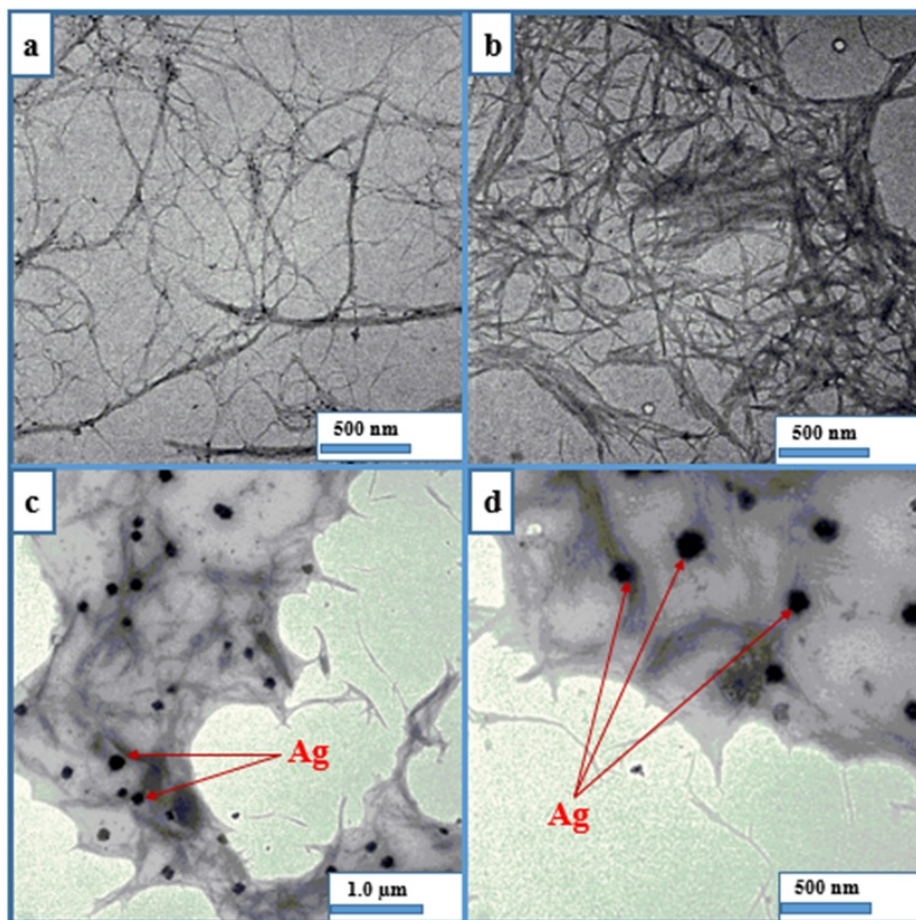


Hình 5: Phổ FT-IR của Cell, CNC và CNC/Ag

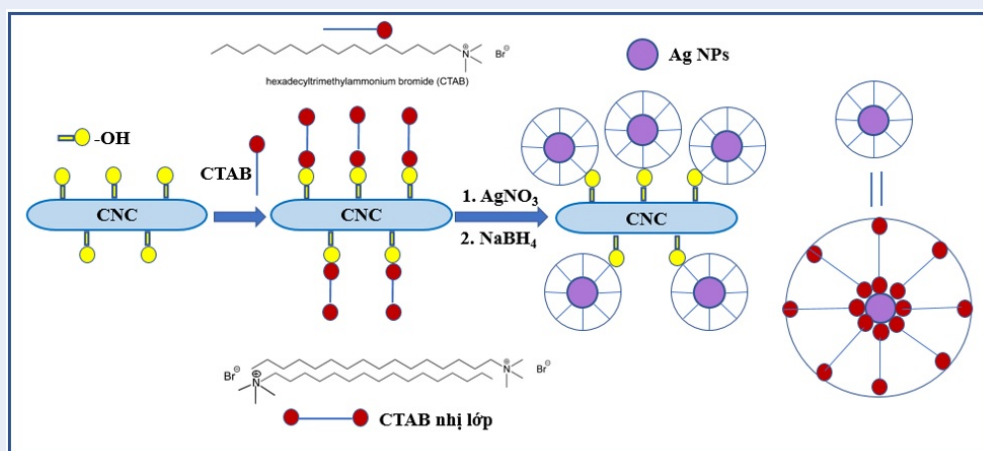
Ảnh TEM

Ảnh TEM của Cell, CNC và CNC/Ag được thể hiện trên Hình 6. Cellulose cô lập từ bã mía (Cell) bằng quy trình formic acid/ peroxyformic acid có hình thái dạng sợi với chiều dài khoảng vài micromet. Sau khi thủy phân, CNC thu được vẫn còn dạng sợi, nhưng có chiều dài ngắn hơn Cell và kích thước khá đồng đều. Ảnh TEM được phân tích bằng phần mềm ImageJ (phiên bản 1.53k) cho kết quả chiều dài và đường kính trung bình của CNC lần lượt là $400 \pm 12\text{ nm}$ và $10 \pm 2\text{ nm}$. Sau quá trình tổng hợp có sử dụng chất hoạt động bề mặt CTAB, kết quả ảnh TEM của CNC/Ag đã chứng minh rằng Ag NPs dạng hạt cầu có kích thước trung bình $134 \pm 27\text{ nm}$ đã được gắn lên bề mặt CNC.

Dựa vào các kết quả phân tích ở trên, quá trình gắn Ag lên CNC có thể được mô tả như tại Hình 7. Khi dung dịch CTAB được thêm vào huyền phù CNC, CTAB với bản chất có một đầu ưa nước và một đuôi kỵ nước đã hình thành nên cấu trúc nhũ lớp trên bề mặt CNC. Cấu trúc này được hình thành thông qua tương tác giữa nhóm hydroxyl ưa nước của CNC với đầu ưa nước của CTAB⁵⁵. Sau đó, lần lượt AgNO₃ và NaBH₄ được thêm vào hỗn hợp. Chất khử NaBH₄ đã khử các ion Ag⁺ thành Ag⁰. Khi Ag NPs được tạo thành trong



Hình 6: Ảnh TEM của Cell (a), CNC (b) và CNC/Ag (c,d)



Hình 7: Sơ đồ quy trình gắn Ag lên CNC khi có mặt chất hoạt động bề mặt CTAB

dung dịch, các phân tử CTAB đã được hấp phụ trên bề mặt của Ag NPs. Quá trình hấp phụ và tái sắp xếp của CTAB trên Ag NPs đã hình thành nên cấu trúc micelle của CTAB bao bọc xung quanh Ag NPs. Chính tập hợp này đã bảo vệ Ag NPs tránh kết tụ lại thông qua chướng ngại lập thể và điện tích bề mặt của micelle⁵⁶. Như vậy về mặt cấu trúc, Ag NPs được ổn định trong các micelle của CTAB, các micelle này sẽ gắn và phân tán trên CNC nhờ vào tương tác giữa bề mặt micelle với nhóm hydroxyl phân cực trên bề mặt CNC.

Hoạt tính xúc tác khử 4-NP

Kết quả khảo sát hoạt tính xúc tác của vật liệu CNC/Ag trong phản ứng khử 4-NP khi có mặt lượng dư NaBH_4 được thể hiện trên Hình 8. Trong phản ứng khử này, quá trình phản ứng được theo dõi qua sự thay đổi cường độ của đỉnh hấp thụ ở vị trí 400 nm trên phổ UV-Vis của 4-NP theo thời gian. Kết quả phổ UV-Vis trên Hình 8a cho thấy sau khi thêm NaBH_4 , đỉnh hấp thụ đặc trưng của 4-NP ở bước sóng 317 nm đã dịch chuyển về bước sóng 400 nm. Điều này là do sự hình thành của ion 4-nitrophenolate từ 4-NP khi có mặt NaBH_4 , kèm theo là hiện tượng dung dịch chuyển từ màu vàng nhạt sang màu vàng sáng⁵⁷. Khi có mặt chất xúc tác CNC/Ag thì mũi hấp thụ của 4-nitrophenolate tại bước sóng 400 nm giảm theo thời gian (Hình 8b). Trong khi đó, phổ UV-Vis xuất hiện một mũi hấp thụ mới tại bước sóng 300 nm, và cường độ của mũi này lại tăng theo thời gian phản ứng. Đây là đỉnh hấp thụ đặc trưng của 4-aminophenol (4-AP)^{58,59}. Ngược lại, khi sử dụng vật liệu CNC-CTAB làm xúc tác thì phổ UV-Vis không có bất kỳ sự thay đổi nào. Điều này cho thấy vật liệu CNC/Ag có hoạt tính xúc tác tốt trong phản ứng khử 4-NP, và hoạt tính xúc tác có được là do sự có mặt của Ag NPs. Sản phẩm 4-AP trong phản ứng này được tạo thành khi tác chất 4-NP nhận được electron từ các ion BH_4^- , được tạo ra sau quá trình ion hóa NaBH_4 ⁵⁷. Tuy nhiên, quá trình chuyển electron từ chất cho là BH_4^- sang chất nhận là 4-NP bị khống chế về mặt động học do sự khác nhau về thế oxy hóa khử giữa cặp borate/borohydride và cặp 4-NP/4-AP⁶⁰⁻⁶². Khi xúc tác CNC/Ag được thêm vào thì BH_4^- và 4-NP được hấp phụ trên bề mặt CNC/Ag. Lúc này, Ag NPs đóng vai trò làm chất trung gian để chuyển electron. Quá trình chuyển electron này giúp cho phản ứng vượt được rào cản động học và tạo thành 4-AP⁶³. Hằng số tốc độ biểu kiến (k_{app}) và hệ số hoạt tính (k) của phản ứng này có giá trị là $0,25 \pm 0,02 \text{ phút}^{-1}$ và $20,82 \pm 1,4 \text{ phút}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$. Bảng 1 là kết quả so sánh hai giá trị k_{app} và k của xúc tác CNC/Ag với một số loại xúc tác đã được công bố trước đây. Từ Bảng 1 có thể thấy hoạt tính

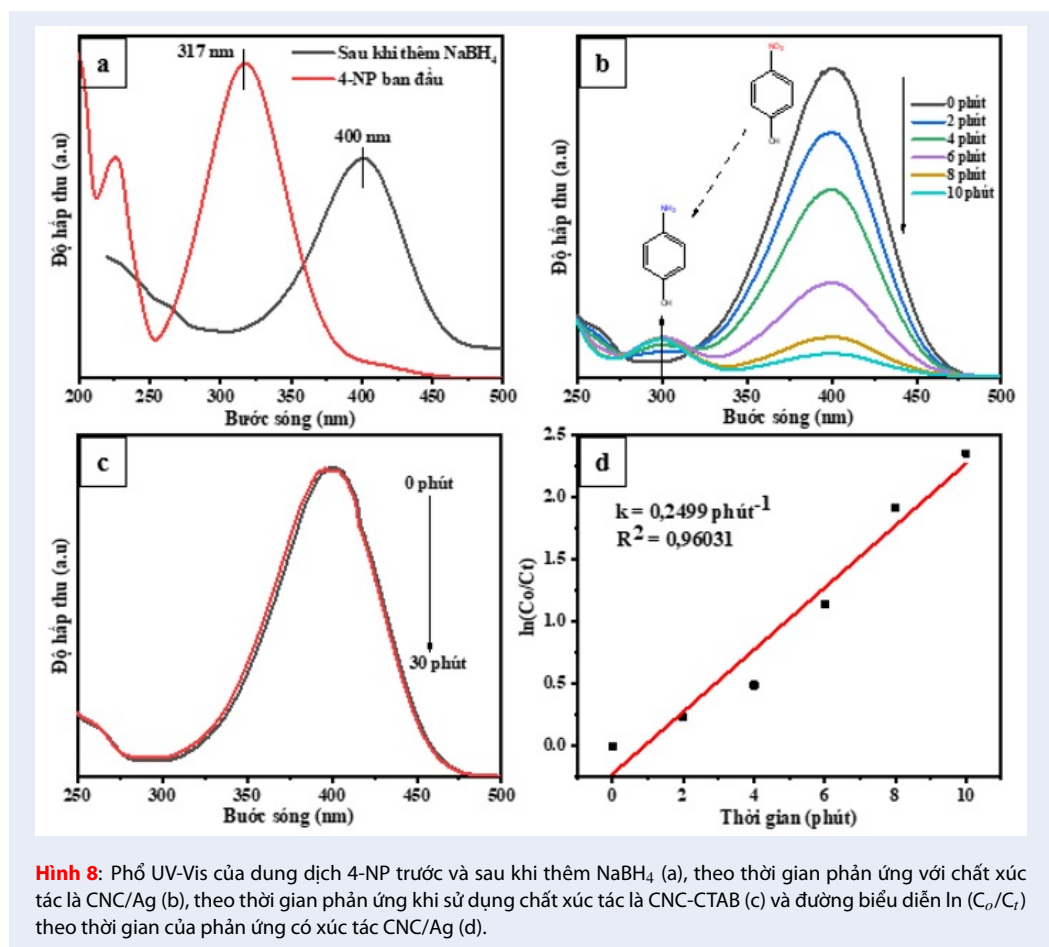
xúc tác trong phản ứng khử 4-NP của CNC/Ag có thể so sánh được với những kết quả của những công bố khác. Ngoài ra, ưu điểm của vật liệu này là phương pháp chế tạo đơn giản, không cần đến những trang thiết bị chuyên dụng và tiêu tốn ít năng lượng.

Khả năng kháng khuẩn

Hình 9 là kết quả kháng khuẩn của vật liệu CNC/Ag đối với cả hai chủng vi khuẩn *S. aureus* và *E. coli*. So với mẫu đối chứng, vòng kháng khuẩn của CNC/Ag có đường kính tại ba vị trí lần lượt là 7,05 mm, 6,42 mm và 7,07 mm đối với chủng vi khuẩn *E. coli*. Đối với chủng vi khuẩn *S. aureus*, đường kính vòng kháng khuẩn tại ba vị trí là 10,50 mm, 11,80 mm và 11,70 mm. Điều này cho thấy, vật liệu CNC/Ag dạng bột có hoạt tính kháng khuẩn tương đối tốt trên cả hai chủng vi khuẩn Gram âm (*E. coli*) và Gram dương (*S. aureus*). Theo kết quả nghiên cứu của Feng cùng các cộng sự⁷⁰ thì phản ứng giữa ion Ag^+ với nhóm thiol (-SH) trong protein đóng vai trò quan trọng trong quá trình ức chế vi khuẩn. Khi CNC/Ag được đặt lên mặt môi trường thạch thì thành phần Ag trong vật liệu sẽ giải ly một phần thành các ion Ag^+ . Các ion này sẽ nhanh chóng khuếch tán trong môi trường thạch, tiếp xúc và làm xáo trộn chức năng của thành tế bào thông qua việc tấn công vào các nhóm -SH làm bất hoạt enzyme hô hấp, tạo ra các tác nhân oxy hóa mạnh (Reactive Oxygen Species - ROS). Đồng thời, các nhóm -SH bị mất H cùng với nhau hình thành liên kết mới -S-S- trên thành tế bào và sẽ ngăn cản sự vận chuyển điện tử qua thành tế bào⁷⁰.

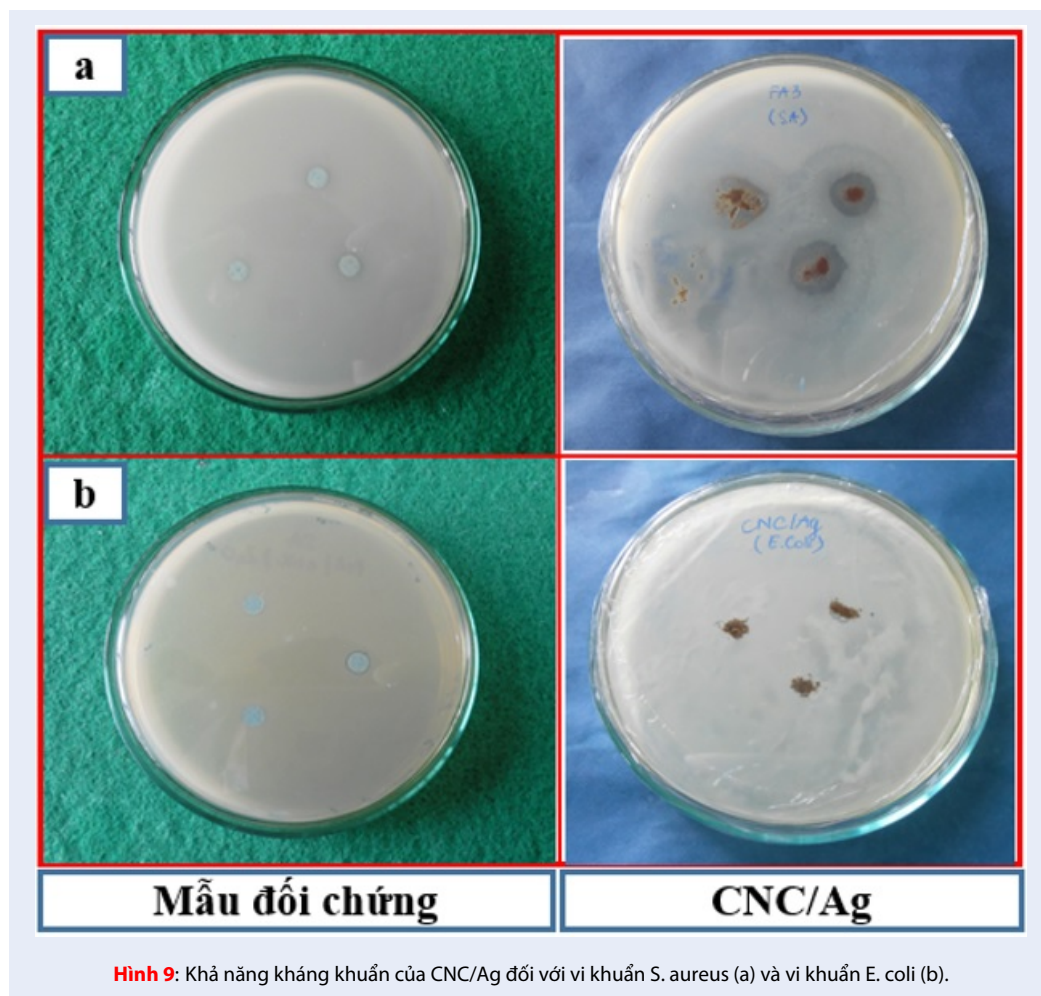
KẾT LUẬN

Vật liệu composite trên cơ sở nano tinh thể cellulose và Ag (CNC/Ag) đã được chế tạo bằng cách tổng hợp Ag NPs trực tiếp trên giá mang CNC với sự hỗ trợ của chất hoạt động bề mặt cation là hexadecyltrimethylammoniumbromide (CTAB). Cellulose được cô lập từ nguồn phụ phẩm bã mía Việt Nam, đã được thủy phân trong môi trường acid HCl để tạo CNC. Vật liệu CNC dạng sợi, có chiều dài và đường kính trung bình lần lượt là 400 nm và 10 nm, được sử dụng làm giá mang giúp Ag NPs gắn kết lên bề mặt. Quá trình hình thành, ổn định và phân tán của Ag NPs lên bề mặt CNC được hỗ trợ bởi chất hoạt động bề mặt CTAB. Composite CNC/Ag có hoạt tính xúc tác tốt trong phản ứng khử 4-nitrophenol (4-NP) để tạo 4-aminophenol (4-AP). Trong phản ứng này, Ag NPs đóng vai trò làm chất trung gian để chuyển electron từ ion BH_4^- sang 4-NP. Quá trình chuyển electron này giúp cho phản ứng vượt được rào cản động học và tạo thành 4-AP. Giá trị hằng số tốc độ biểu kiến (k_{app}) và hệ số hoạt tính (k) của phản ứng này lần lượt là 0,25



Bảng 1: So sánh giá trị k_{app} và k của xúc tác CNC/Ag với một số loại xúc tác đã được công bố trước đây

Xúc tác	k_{app} (phút ⁻¹)	k (phút ⁻¹ .g ⁻¹)	Tham khảo
9,6 nm Ag NPs	0,126	88,9	64
Composite C/Ag NPs	0,1014	101,4	65
Tổ hợp $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ag}$ trên giá mang vi sợi cellulose (NFC)	0,20	33,33	66
Composite Ag NPs@PGMA-SH	0,2364	262,8	67
Micron- SiO_2/Ag NPs	0,2136	15,96	68
Ag NPs gắn kết trên Co_3O_4	0,1218	48,72	69
CNC/Ag	0,25	20,82	Nghiên cứu này



Hình 9: Khả năng kháng khuẩn của CNC/Ag đối với vi khuẩn *S. aureus* (a) và vi khuẩn *E. coli* (b).

$\pm 0,02 \text{ phút}^{-1}$ và $20,82 \pm 1,4 \text{ phút}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$. Ngoài ra, vật liệu CNC/Ag cũng cho thấy khả năng kháng khuẩn đối với vi khuẩn là Gram dương *S. aureus* và vi khuẩn Gram âm *E. coli*. Các kết quả trên cho thấy triển vọng ứng dụng của loại vật liệu này trong lĩnh vực xử lý các hợp chất nitrophenol và vi khuẩn độc hại trong môi trường nước.

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 VL2020-18-05. Nhóm tác giả xin chân thành cảm ơn.

DANH MỤC CÁC TỪ VIẾT TẮT

FT-IR: Phổ hồng ngoại biến đổi Fourier
 TEM: Ảnh hiển vi điện tử truyền qua
 UV-Vis: Phổ tử ngoại-khả kiến
 XRD: Nhiễu xạ tia X

XUNG ĐỘT LỢI ÍCH

Nhóm tác giả cam kết không có xung đột lợi ích

ĐÓNG GÓP CỦA CÁC TÁC GIẢ

Võ Huỳnh Trà My, Phạm Thị Thu Giang, Nguyễn Lê Kim Phụng: thực nghiệm.

Vũ Năng An, Nguyễn Thái Ngọc Uyên: chuẩn bị bản thảo và chỉnh sửa/phản hồi phản biện, hoàn chỉnh bản thảo.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- Mittal A, Mittal J, Malviya A, Kaur D, Gupta VK. Adsorption of hazardous dye crystal violet from wastewater by waste materials. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2010;343(2):463–73; PMID: 20045526. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2009.11.060>.
- Gupta VK, Srivastava SK, Tyagi R. Design parameters for the treatment of phenolic wastes by carbon columns (obtained from fertilizer waste material). *Water Research*. 2000;34(5):1543–50; Available from: [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(99\)00322-X](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(99)00322-X).
- Gupta VK, Rastogi A, Nayak A. Biosorption of nickel onto treated alga (*Oedogonium hatei*): Application of isotherm and kinetic models. *Journal of Colloid and Interface Science*.

- 2010;342(2):533-9;PMID: 20004906. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2009.10.074>.
4. Hidalgo A, León G, Gómez M, Murcia M, Gómez E, Giner C. Behaviour of RO90 membrane on the removal of 4-nitrophenol and 4-nitroaniline by low pressure reverse osmosis. *Journal of Water Process Engineering*. 2015;7:169–75; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2015.06.007>.
 5. Kavitha V, Palanivelu K. Degradation of nitrophenols by Fenton and photo-Fenton processes. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2005;170(1):83–95; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2004.08.003>.
 6. Coche-Guerente L, Labbé P, Mengesaud V. Amplification of amperometric biosensor responses by electrochemical substrate recycling. 3. Theoretical and experimental study of the phenol– polyphenol oxidase system immobilized in laponite hydrogels and layer-by-layer self-assembled structures. *Analytical Chemistry*. 2001;73(14):3206–18;PMID: 11476217. Available from: <https://doi.org/10.1021/ac001534l>.
 7. Navarro AE, Cuizano NA, Portales RF, Llanos BP. Adsorptive removal of 2-nitrophenol and 2-chlorophenol by cross-linked algae from aqueous solutions. *Separation Science and Technology*. 2008;43(11-12):3183-99; Available from: <https://doi.org/10.1080/01496390802221642>.
 8. Yu S, Hu J, Wang J. Gamma radiation-induced degradation of p-nitrophenol (PNP) in the presence of hydrogen peroxide (H₂O₂) in aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*. 2010;177(1-3):1061–7;PMID: 20097472. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.01.028>.
 9. Gupta VK, Atar N, Yola ML, Üstündağ Z, Uzun L. A novel magnetic Fe@ Au core-shell nanoparticles anchored graphene oxide recyclable nanocatalyst for the reduction of nitrophenol compounds. *Water Research*. 2014;48:210–7;PMID: 24112627. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2013.09.027>.
 10. Aktaş Ö, Çeçen F. Adsorption and cometabolic bioregeneration in activated carbon treatment of 2-nitrophenol. *Journal of Hazardous Materials*. 2010;177(1-3):956–61;PMID: 20083350. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.01.011>.
 11. Kuosa M, Laari A, Solonen A, Haario H, Kallas J. Multicomponent reaction kinetics for the ozonation of p-nitrophenol and its decomposition products under acidic conditions at constant pH. *Chemical Engineering Science*. 2009;64(10):2332–42; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.ces.2009.02.014>.
 12. Kulkarni P. Nitrophenol removal by simultaneous nitrification denitrification (SND) using *T. pantotropha* in sequencing batch reactors (SBR). *Bioresource Technology*. 2013;128:273–80;PMID: 23196250. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.10.054>.
 13. Oturan MA, Peirotten J, Chartrin P, Acher AJ. Complete destruction of p-nitrophenol in aqueous medium by electro-Fenton method. *Environmental Science & Technology*. 2000;34(16):3474–9; Available from: <https://doi.org/10.1021/es990901b>.
 14. Belhousse S, Belhaneche-Bensemra N, Lasmi K, Mezaache I, Sedrati T, Sam S. Modified porous silicon for electrochemical sensor of para-nitrophenol. *Materials Science and Engineering: B*. 2014;189:76–81; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2014.08.004>.
 15. Chen Y, Wu T, Xing G, Kou Y, Li B, Wang X. Fundamental formation of three-dimensional Fe₃O₄ microcrystals and practical application in anchoring Au as recoverable catalyst for effective reduction of 4-nitrophenol. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2019;58(33):15151–61; Available from: <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b02777>.
 16. Botsa SM, Kumar YP, Basavaiah K. Facile simultaneous synthesis of tetraaniline nanostructures/silver nanoparticles as heterogeneous catalyst for the efficient catalytic reduction of 4-nitrophenol to 4-aminophenol. *RSC Advances*. 2020;10(37):22043–53; Available from: <https://doi.org/10.1039/D0RA03327H>.
 17. Gazi S, Ananthakrishnan R. Metal-free-photocatalytic reduction of 4-nitrophenol by resin-supported dye under the visible irradiation. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2011;105(3-4):317–25; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2011.04.025>.
 18. Xu P, Cen C, Chen N, Lin H, Wang Q, Xu N, et al. Facile fabrication of silver nanoparticles deposited cellulose microfibrer nanocomposites for catalytic application. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2018;526:194–200;PMID: 29729970. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.04.045>.
 19. Xing Y, Bai X-H, Gong Y, Peng M-L, Zhang Y-Y, Ma X-R. Enhanced catalytic properties of Fe₃O₄/Ag magnetic microspheres synthesized by a novel thermal co-reduction method. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2020;510:166951; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2020.166951>.
 20. Zhang X, Sun H, Tan S, Gao J, Fu Y, Liu Z. Hydrothermal synthesis of Ag nanoparticles on the nanocellulose and their antibacterial study. *Inorganic Chemistry Communications*. 2019;100:44–50; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2018.12.012>.
 21. Fernandes IJ, Aroche AF, Schuck A, Lamberty P, Peter CR, Hasenkamp W, et al. Silver nanoparticle conductive inks: synthesis, characterization, and fabrication of inkjet-printed flexible electrodes. *Scientific Reports*. 2020;10(1):8878;PMID: 32483302. Available from: <https://doi.org/10.1038/s41598-020-65698-3>.
 22. Henglein A. Colloidal Silver Nanoparticles: Photochemical preparation and interaction with O₂, CCl₄, and some metal ions. *Chemistry of Materials*. 1998;10(1):444–50; Available from: <https://doi.org/10.1021/cm970613j>.
 23. Zhang W, Sun Y, Zhang L. Fabrication of high efficient silver nanoparticle catalyst supported on poly(glycidylmethacrylate)polyacrylamide. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2016;55(48):12398–406; Available from: <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.6b03393>.
 24. Zhong L, Yang T, Wang J, Huang CZ. A study of the catalytic ability of in situ prepared AgNPs-PMAA-PVP electrospun nanofibers. *New Journal of Chemistry*. 2015;39(12):9518–24; Available from: <https://doi.org/10.1039/C5NJ01519G>.
 25. Hebeish A, El-Rafie MH, El-Sheikh MA, El-Naggar ME. Nanostructural features of silver nanoparticles powder synthesized through concurrent formation of the nanosized particles of both starch and silver. *Journal of Nanotechnology*. 2013;2013:201057; Available from: <https://doi.org/10.1155/2013/201057>.
 26. Habibi Y, Lucia LA, Rojas OJ. Cellulose nanocrystals: chemistry, self-assembly, and applications. *Chemical Reviews*. 2010;110(6):3479-500;PMID: 20201500. Available from: <https://doi.org/10.1021/cr900339w>.
 27. Rana A, Sudhaik A, Raizada P, Khan AAP, Van Le Q, Singh A, et al. An overview on cellulose-supported semiconductor photocatalysts for water purification. *Nanotechnology for Environmental Engineering*. 2021;6(2):40; Available from: <https://doi.org/10.1007/s41204-021-00135-y>.
 28. Feng Y-H, Cheng T-Y, Yang W-G, Ma P-T, He H-Z, Yin X-C. Characteristics and environmentally friendly extraction of cellulose nanofibrils from sugarcane bagasse. *Industrial Crops and Products*. 2018;111:285–91; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2017.10.041>.
 29. Nascimento DM, Almeida JS, Vale MdS, Leitão RC, Muniz CR, de Figueiredo MCB. A comprehensive approach for obtaining cellulose nanocrystal from coconut fiber. Part I: Proposition of technological pathways. *Industrial Crops and Products*. 2016;93:66–75; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2015.12.078>.
 30. Lu P, Hsieh Y-L. Preparation and characterization of cellulose nanocrystals from rice straw. *Carbohydrate Polymers*. 2012;87(1):564–73;PMID: 34663005. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.08.022>.

31. Mueller S, Weder C, Foster EJ. Isolation of cellulose nanocrystals from pseudostems of banana plants. *RSC Advances*. 2014;4(2):907–15; Available from: <https://doi.org/10.1039/C3RA46390G>.
32. Abdul Rahman NH, Chieng BW, Ibrahim NA, Abdul Rahman N. Extraction and characterization of cellulose nanocrystals from tea leaf waste fibers. *Polymers*. 2017;9(11):588; PMID: 30965890. Available from: <https://doi.org/10.3390/polym9110588>.
33. Saratale GD, Saratale RG, Kim SH, Kumar G. Screening and optimization of pretreatments in the preparation of sugarcane bagasse feedstock for biohydrogen production and process optimization. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2018;43(25):11470–83; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.01.187>.
34. Martinez-Hernandez E, Amezcua-Allieri MA, Sadhukhan J, Anell JA. Sugarcane bagasse valorization strategies for bioethanol and energy production. *Sugarcane-Technology and Research*. 2018; Available from: <https://doi.org/10.5772/intechopen.72237>.
35. Mokhena TC, Mochane MJ, Motaung TE, Langaniso LZ, Thekiso OMM, Songca SP, editors. *Sugarcane Bagasse and Cellulose Polymer Composites 2017*; PMID: 30961288. Available from: <https://doi.org/10.5772/intechopen.71497>.
36. Yao S, Nie S, Yuan Y, Wang S, Qin C. Efficient extraction of bagasse hemicelluloses and characterization of solid remainder. *Bioresource Technology*. 2015;185:21–7; PMID: 25746474. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.02.052>.
37. Al Arni S. Extraction and isolation methods for lignin separation from sugarcane bagasse: a review. *Industrial Crops and Products*. 2018;115:330–9; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2018.02.012>.
38. Shi Z, Tang J, Chen L, Yan C, Tanvir S, Anderson WA. Enhanced colloidal stability and antibacterial performance of silver nanoparticles/cellulose nanocrystal hybrids. *Journal of Materials Chemistry B*. 2015;3(4):603–11; PMID: 32262342. Available from: <https://doi.org/10.1039/C4TB01647E>.
39. Ramaraju B, Imae T, Destaye AG. Ag nanoparticle-immobilized cellulose nanofibril films for environmental conservation. *Applied Catalysis A: General*. 2015;492:184–9; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2014.12.045>.
40. Heidari H. Ag Nanoparticle/Nanofibrillated Cellulose Composite as an Effective and Green Catalyst for Reduction of 4-Nitrophenol. *Journal of Cluster Science*. 2018;29(3):475–81; Available from: <https://doi.org/10.1007/s10876-018-1351-0>.
41. Fujii Y, Imagawa K, Omura T, Suzuki T, Minami H. Preparation of cellulose/silver composite Particles Having a Recyclable Catalytic Property. *ACS Omega*. 2020;5(4):1919–26; PMID: 32039328. Available from: <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b03634>.
42. Zhang S, Xu X, Ye Z, Liu Y, Wang Q, Chen Q. A large-nanosphere/small-nanosphere (cellulose/silver) antibacterial composite with prominent catalytic properties for the degradation of p-nitrophenol. *Applied Surface Science*. 2023;608:155192; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.155192>.
43. Musino D, Rivard C, Landrot G, Novales B, Rabilloud T, Capron I. Hydroxyl groups on cellulose nanocrystal surfaces form nucleation points for silver nanoparticles of varying shapes and sizes. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2021;584:360–71; PMID: 33080498. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2020.09.082>.
44. Xu P, Wang Y, Cen C, Zheng M, Wu Z, Zhou M. Preparation of silver nanoparticles anchored regenerated cellulose microfibers for anti-microorganism by aldehyde group mediated in situ reduction. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 2020;112:162–8; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2020.07.003>.
45. Nang An V, Chi Nhan HT, Tap TD, Van TTT, Van Viet P, Van Hieu L. Extraction of high crystalline nanocellulose from biorenewable sources of Vietnamese agricultural wastes. *Journal of Polymers and the Environment*. 2020;28(5):1465–74; Available from: <https://doi.org/10.1007/s10924-020-01695-x>.
46. Yalcinkaya EE, Puglia D, Fortunati E, Bertoglio F, Bruni G, Visai L. Cellulose nanocrystals as templates for cetyltrimethylammonium bromide mediated synthesis of Ag nanoparticles and their novel use in PLA films. *Carbohydrate Polymers*. 2017;157:1557–67; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.11.038>.
47. Nam S, French AD, Condon BD, Concha M. Segal crystallinity index revisited by the simulation of X-ray diffraction patterns of cotton cellulose I β and cellulose II. *Carbohydrate Polymers*. 2016;135:1–9; PMID: 26453844. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.08.035>.
48. Subramaniam S, Kumarasamy S, Narayanan M, Ranganathan M, Rathinavel T, Chinnathambi A, et al. Spectral and structure characterization of Ferula assafoetida fabricated silver nanoparticles and evaluation of its cytotoxic, and photocatalytic competence. *Environmental Research*. 2022;204:111987; PMID: 34474035. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.111987>.
49. Orelma H, Hokkanen A, Leppänen I, Kammiovirta K, Kapulainen M, Harlin A. Optical cellulose fiber made from regenerated cellulose and cellulose acetate for water sensor applications. *Cellulose*. 2020;27(3):1543–53; Available from: <https://doi.org/10.1007/s10570-019-02882-3>.
50. Wiley BJ, Im SH, Li Z-Y, McLellan J, Siekkinen A, Xia Y. Maneuvering the surface plasmon resonance of silver nanostructures through shape-controlled synthesis. *ACS Publications*; 2006. p. 15666–75; PMID: 16898709. Available from: <https://doi.org/10.1021/jp0608628>.
51. Lefatshe K, Muiva CM, Kebaabetswe LP. Extraction of nanocellulose and in-situ casting of ZnO/cellulose nanocomposite with enhanced photocatalytic and antibacterial activity. *Carbohydrate Polymers*. 2017;164:301–8; PMID: 28325329. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.02.020>.
52. Xu Q, Jin L, Wang Y, Chen H, Qin M. Synthesis of silver nanoparticles using dialdehyde cellulose nanocrystal as a multi-functional agent and application to antibacterial paper. *Cellulose*. 2019;26(2):1309–21; Available from: <https://doi.org/10.1007/s10570-018-2118-3>.
53. Sankar R, Manikandan P, Malarvizhi V, Fathima T, Shivashangari KS, Ravikumar V. Green synthesis of colloidal copper oxide nanoparticles using Carica papaya and its application in photocatalytic dye degradation. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2014;121:746–50; PMID: 24388701. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.saa.2013.12.020>.
54. Mariño M, Lopes da Silva L, Durán N, Tasic L. Enhanced materials from nature: nanocellulose from citrus waste. *Molecules (Basel, Switzerland)*. 2015;20(4):5908–23; PMID: 25854755. Available from: <https://doi.org/10.3390/molecules20045908>.
55. Tsgakropoulou G, Allen FJ, Clarke SM, Camp PJ. Self-assembly and adsorption of cetyltrimethylammonium bromide and didodecylmethylammonium bromide surfactants at the mica-water interface. *Soft Matter*. 2019;15(41):8402–11; PMID: 31608355. Available from: <https://doi.org/10.1039/C9SM01464K>.
56. Walekar LS, Kondekar UR, Gore AH, Pawar SP, Sudarsan V, Anbhule PV. Ultrasensitive, highly selective and naked eye colorimetric recognition of d-penicillamine in aqueous media by CTAB capped AgNPs: applications to pharmaceutical and biomedical analysis. *RSC Advances*. 2014;4(102):58481–8; Available from: <https://doi.org/10.1039/C4RA05741D>.
57. Zheng H, Huang J, Zhou T, Jiang Y, Jiang Y, Gao M. Recyclable Magnetic Cu/CuFe2O4 Nanocomposites for the Rapid Degradation of 4-NP. *Catalysts*. 2020;10(12); Available from: <https://doi.org/10.3390/catal10121437>.
58. Berahim N, Basirun WJ, Leo BF, Johan MR. Synthe-

- sis of bimetallic gold-silver (Au-Ag) nanoparticles for the catalytic reduction of 4-nitrophenol to 4-aminophenol. *Catalysts*. 2018;8(10):412;Available from: <https://doi.org/10.3390/catal8100412>.
59. Xiong LL, Huang R, Chai HH, Yu L, Li CM. Facile synthesis of Fe₃O₄@Tannic acid@Au nanocomposites as a catalyst for 4-nitrophenol and methylene blue removal. *ACS Omega*. 2020;5(33):20903–11;PMID: 32875225. Available from: <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c02347>.
 60. Gangula A, Podila R, M R, Karanam L, Janardhana C, Rao AM. Catalytic Reduction of 4-nitrophenol Using biogenic gold and silver nanoparticles derived from *Breynia rhamnoides*. *Langmuir*. 2011;27(24):15268–74;PMID: 22026721. Available from: <https://doi.org/10.1021/la2034559>.
 61. Guo Y, Zhang L, Liu X, Li B, Tang D, Liu W, Synthesis of magnetic core-shell carbon dot@MFe₂O₄ (M = Mn, Zn and Cu) hybrid materials and their catalytic properties. *Journal of Materials Chemistry A*. 2016;4(11):4044–55;Available from: <https://doi.org/10.1039/C5TA10708C>.
 62. Hao P, Hu M, Xing R, Zhou W. Synergistic degradation of methylparaben on CuFe₂O₄-rGO composite by persulfate activation. *Journal of Alloys and Compounds*. 2020;823:153757;Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.153757>.
 63. Wissmeyer G, Pleitez MA, Rosenthal A, Ntziachristos V. Looking at sound: optoacoustics with all-optical ultrasound detection. *Light: Science & Applications*. 2018;7(1):53;PMID: 30839640. Available from: <https://doi.org/10.1038/s41377-018-0036-7>.
 64. Liu Y, Zhang Y, Ding H, Xu S, Li M, Kong F, Self-assembly of noble metallic spherical aggregates from monodisperse nanoparticles: their synthesis and pronounced SERS and catalytic properties. *Journal of Materials Chemistry A*. 2013;1(10):3362–71;Available from: <https://doi.org/10.1039/c3ta00953j>.
 65. Tang S, Vongehr S, Meng X. Carbon Spheres with Controllable Silver Nanoparticle Doping. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2010;114(2):977–82;Available from: <https://doi.org/10.1021/jp9102492>.
 66. Xiong R, Lu C, Wang Y, Zhou Z, Zhang X. Nanofibrillated cellulose as the support and reductant for the facile synthesis of Fe₃O₄/Ag nanocomposites with catalytic and antibacterial activity. *Journal of Materials Chemistry A*. 2013;1(47):14910–8;Available from: <https://doi.org/10.1039/c3ta13314a>.
 67. Zhang W, Sun Y, Zhang L. In Situ synthesis of monodisperse silver nanoparticles on sulfhydryl-functionalized poly(glycidyl methacrylate) microspheres for catalytic reduction of 4-nitrophenol. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2015;54(25):6480–8;Available from: <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5b01010>.
 68. Wang M, Tian D, Tian P, Yuan L. Synthesis of micron-SiO₂@nano-Ag particles and their catalytic performance in 4-nitrophenol reduction. *Applied Surface Science*. 2013;283:389–95;Available from: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.06.120>.
 69. Liu J, Li J, Meng R, Jian P, Wang L. Silver nanoparticles-decorated-Co₃O₄ porous sheets as efficient catalysts for the liquid-phase hydrogenation reduction of p-nitrophenol. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2019;551:261–9;Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2019.05.018>.
 70. Feng QL, Wu J, Chen GQ, Cui F, Kim T, Kim J. A mechanistic study of the antibacterial effect of silver ions on *Escherichia coli* and *Staphylococcus aureus*. *Journal of Biomedical Materials Research*. 2000;52(4):662–8;PMID: 11033548. Available from: [https://doi.org/10.1002/1097-4636\(20001215\)52:4<662::AID-JBM10>3.0.CO;2-3](https://doi.org/10.1002/1097-4636(20001215)52:4<662::AID-JBM10>3.0.CO;2-3).

Preparation of cellulose nanocrystal/ silver nanoparticle composite as a catalyst for 4-nitrophenol reduction

Vu Nang An^{1,2,*}, Vo Huynh Tra My^{1,2}, Pham Thi Thu Giang^{1,2}, Nguyen Le Kim Phung³,
Nguyen Thai Ngoc Uyen^{1,2}

ABSTRACT

This paper presented the cellulose nanocrystals (CNC) were synthesized from the Vietnamese agricultural waste, sugarcane bagasse, by a chemical method and then acid hydrolysis. The composite based on CNC and Ag (CNC/Ag) was fabricated by directly synthesizing Ag–NPs on the CNC template with the support of a cationic surfactant, hexadecyltrimethylammonium bromide (CTAB). The morphology, chemical structure and composition of the materials were analyzed by physicochemical methods, ultraviolet-visible spectroscopy (UV-Vis), X-ray diffraction (XRD), Fourier–transform infrared spectroscopy (FT–IR), and transmission electron microscopy (TEM). The TEM image results determined that the CNC material was a fibre with an average length and diameter of 400 ± 12 nm and 10 ± 2 nm, respectively. The CNC/Ag composite was used as a catalyst in the 4-nitrophenol (4-NP) reduction to produce 4-aminophenol (4-AP). The 4-NP reduction reaction in the presence of the CNC/Ag catalyst followed a pseudo-first-order reaction kinetics where the catalytic rate constant (k_{app}) and the catalytic activity factor (k) were $0.25 \pm 0.02 \text{ min}^{-1}$ and $20.82 \pm 1.4 \text{ min}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$, respectively. The CNC/Ag catalyst helped this reaction to overcome the kinetic barrier by directly transferring electrons from the BH_4^- ion to 4-NP through the Ag NPs as an intermediate. In addition, the CNC/Ag material showed the antibacterial activity against both Gram-positive bacteria, *Staphylococcus aureus* and Gram-negative bacteria, *Escherichia coli*.

Key words: Antibacterial activity, cellulose nanocrystals, cellulose/silver composite, silver nanoparticle, 4-nitrophenol catalytic reduction

¹University of science, VNU-HCM, Vietnam

²Vietnam National University Ho Chi Minh City, Vietnam

³Institute of Environmental Technology, Vietnam academy of Science and Technology, Vietnam

Correspondence

Vu Nang An, University of science, VNU-HCM, Vietnam

Vietnam National University Ho Chi Minh City, Vietnam

Email: vnan@hcmus.edu.vn

History

- Received: 14-3-2023
- Accepted: 05-6-2024
- Published Online: 30-6-2024

DOI : <https://doi.org/10.32508/stdjns.v8i2.1272>



Copyright

© VNUHCM Press. This is an open-access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution 4.0 International license.



Cite this article : An V N, My V H T, Giang P T T, Phung N L K, Uyen N T N. **Preparation of cellulose nanocrystal/ silver nanoparticle composite as a catalyst for 4-nitrophenol reduction.** *Sci. Tech. Dev. J. - Nat. Sci.* 2024, 8(2):2886-2899.