Open Access Full Text Article

# Tổng hợp vật liệu composite từ tính Ag/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> làm vật liệu kháng khuẩn và xúc tác cho phản ứng khử 4-Nitrophenol

Lê Thị Ngọc Hoa<sup>1,2</sup>, Võ Huỳnh Trà My<sup>1,2</sup>, Phạm Thị Thu Giang<sup>1,2</sup>, Nguyễn Lê Kim Phụng<sup>3</sup>, Vũ Năng An<sup>1,2,\*</sup>

#### TÓM TẮT

Trong nghiên cứu này, vật liệu CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (CFO) được điều chế bằng phương pháp thủy nhiệt và sau đó sử dụng để tổng hợp composite Ag/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (Ag/CFO) từ tính có kích thước nanomet. Vật liệu Ag/CFO cũng được chế tạo bằng kỹ thuật thủy nhiệt dung dịch AgNO<sub>3</sub> có chứa CFO và được khảo sát để làm chất xúc tác khử 4-nitrophenol (4-NP). Cấu trúc, hình thái bề mặt và tính chất của vật liệu được phân tích bằng các phương pháp bao gồm giản đồ nhiễu xạ tia X dạng bột (PXRD), phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FT-IR), phổ tán sắc năng lượng tia X (EDX), ảnh hiển vi điện tử quét phát xạ trường (FE-SEM), ảnh phân bố nguyên tố (EDX mapping) và từ kế mẫu rung (VSM). Vật liệu composite Ag/CFO có dạng hạt với đường kính trung bình khoảng 25 – 28 nm. Tuy hàm lượng Ag trong Ag/CFO nhỏ (0,34% nguyên tử) nhưng vật liệu có hoạt tính xúc tác cao trong phản ứng khử 4-NP khi có mặt của NaBH<sub>4</sub>, với hiệu suất phản ứng lớn hơn 99% chỉ trong thời gian một phút. Trong phản ứng này, thành phần Ag trong Ag/CFO đóng vai trò chuyển electron trực tiếp từ ion  $BH_4^-$  sang 4-NP, để tạo thành 4-aminophenol (4-AP). Ngoài ra, vật liệu Ag/CFO cũng cho thấy hiệu quả kháng khuẩn tốt đối với cả 2 chủng vi khuẩn Gram dương *Staphylococcus aureus* và Gram âm *Pseudomonas aeruginosa*.

Từ khoá: Composite Ag/CoFe2O4, phản ứng khử 4-nitrophenol, thủy nhiệt, vật liệu kháng khuẩn

<sup>1</sup>Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG-HCM, Việt Nam

<sup>2</sup>Đại học Quốc gia Thành phố Hồ Chí Minh, Việt Nam

<sup>3</sup>Viện 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: vnan@hcmus.edu.vn

#### Lịch sử

- Ngày nhận: 14-3-2023
- Ngày sửa đổi: 18-6-2023
- Ngày chấp nhận: 23-10-2024
- Ngày đăng: 31-12-2024

DOI:

https://doi.org/10.32508/stdjns.v8i4.1273

Check for updates

#### 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.



# MỞ ĐẦU

Xử lý nước thải công nghiệp, đặc biệt là nguồn nước thải từ công nghiệp dệt may đang là một trong những vấn đề cấp thiết mà các nhà môi trường phải đối mặt. Thành phần gây ô nhiễm chính trong nguồn nước thải này bao gồm nhiều loại thuốc nhuộm hữu cơ<sup>1</sup>, một số các kim loại nặng như chì, crom, nikel, arsen và nitrophenol. Nitrophenol là các hợp chất hữu cơ nhân tạo, độc hại, được sử dụng rộng rãi trong các ngành công nghiệp hóa chất để sản xuất thuốc trừ sâu, dược phẩm và thuốc nhuộm tổng hợp<sup>2</sup>. 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. Vì vậy, đây được xem là những chất ô nhiễm phổ biến có trong các nguồn nước tự nhiên, cũng như nước thải công nghiệp. Trong nhóm nitrophenol, 4nitrophenol (4-NP) là một đồng phân quan trọng và đã được cơ quan bảo vệ môi trường Hoa Kỳ (EPA) xếp vào loại chất ô nhiễm độc hại nghiêm trọng<sup>3</sup>, do có độc tính cao và không bị phân hủy sinh học. Khi bị phơi nhiễm trực tiếp với 4-NP có thể gây 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 người <sup>4–6</sup>. Chính vì lý do đó, đã có rất nhiều các nghiên cứu được thực hiện nhằm loại bỏ 4-NP ra khỏi nguồn nước,

như phương pháp hấp phụ nhờ than hoạt tính <sup>7,8</sup>, quá trình ozon hóa<sup>9</sup>, quá trình khử nitrat<sup>10</sup>, quá trình Fenton chuyển điện tích <sup>11</sup>, cảm biến điện hóa <sup>12</sup>, v.v.. Hiện nay, hướng nghiên cứu đang thu hút được nhiều sự quan tâm đó là thực hiện phản ứng khử 4-NP độc hại để tạo thành 4-aminophenol (4-AP) thân thiện với môi trường <sup>13,14</sup>. Không những vậy, 4-AP còn là một loại aminoaromatic thiết yếu trong ngành được phẩm, là tiền chất quan trọng cho việc sản xuất các loại thuốc khác nhau như paracetamol, phenacetin, acetanilide, vy. <sup>15</sup>.

Trong vài thập kỷ vừa qua, các hạt nano bạc (Ag NPs) đã thu hút được rất nhiều sự quan tâm nghiên cứu do chi phí chế tạo thấp, hiệu quả cao cùng các đặc tính quang học và điện tử độc đáo. Vật liệu này cho thấy tiềm năng ứng dụng lớn trong các lĩnh vực như chất xúc tác <sup>16,17</sup>, chất kháng khuẩn <sup>18</sup>, lớp phủ dẫn điện và cảm biến <sup>19</sup>. Ứng dụng quan trọng của Ag NPs được nghiên cứu những năm 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 là Ag NPs có khả năng phản ứng cao, có tính chọn lọc, tính ổn định cũng như chi phí tổng hợp Ag NPs thấp so với các hạt nano kim loại quý khác như Au, Pt, Pd, vv.. Đặc biệt, Ag NPs có diện tích

Trích dẫn bài báo này: Hoa LTN, My V HT, Giang P TT, Phụng N L K, An V N. Tổng hợp vật liệu composite từ tính Ag/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>làm vật liệu kháng khuẩn và xúc tác cho phản ứng khử 4-Nitrophenol. Sci. Tech. Dev. J. - Nat. Sci. 2024; 8(4):3139-3151.

bề mặt lớn, bề mặt giàu điện tích nên dễ dàng tham gia vào quá trình khử màu thuốc thuộm. Tuy nhiên, do có tương tác Van der Waals cùng năng lượng bề mặt cao nên Ag NPs dễ bị kết tụ thành các khối có kích thước lớn. Điều này đã hạn chế phạm vi ứng dụng và làm giảm đáng kể hoạt tính xúc tác của chúng<sup>20</sup>. Một thách thức khác là quá trình tách xúc tác Ag NPs khỏi dung dịch sau phản ứng khá khó khăn, đòi hỏi các kỹ thuật ly tâm hoặc lắng lọc ở giai đoạn hậu xử lý phức tạp, tốn kém. Đây là một trở ngại lớn về mặt kinh tế khi ứng dụng xúc tác Ag NPs ở quy mô lớn.

Chính vì vậy, để khắc phục các nhược điểm trên, một giải pháp đã thu hút được rất nhiều sự quan tâm trong thời gian qua đó là chế tạo một tổ hợp vật liệu dị thể có từ tính trên cơ sở CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> và Ag NPs<sup>21-24</sup>. Với bản chất là loai vật liêu từ cứng, CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> có các tính chất như hằng số dị hướng cao, độ từ hóa bão hòa cao, từ tính cao, ổn định hóa học cùng quy trình tổng hợp đơn giản<sup>25,26</sup> sẽ đóng vai trò làm giá mang giúp ổn định, tăng khả năng phân tán của Ag NPs. Điều này không những giúp gia tăng hoạt tính xúc tác của Ag NPs mà còn giúp cho việc tách chúng ra khỏi hỗn hợp phản ứng dễ dàng và hiệu quả khi sử dụng từ trường bên ngoài. Năm 2014, Kooti và cộng sự 22 đã chế tạo tổ hợp vật liệu dị thể giữa CoFe2O4 và Ag NPs thông qua cầu nối polyaniline (PANI). Trong nghiên cứu này, CoFe2O4@PANI được điều chế thông qua phương pháp trùng hợp in-situ anilin trên bề mặt CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, sau đó Ag NPs lại được tiếp tục gắn trên bề mặt PANI bằng phương pháp khử hóa học. Mặc dù tính dẫn điện, hoạt tính xúc tác trong phản ứng khử 4nitrophenol và khả năng kháng khuẩn của tổ hợp vật liệu được tăng cường nhưng sự có mặt của các thành phần không từ tính là PANI và Ag NPs đã làm cho tính chất từ của vật liệu giảm đáng kể. Năm 2018, Hara và cộng sự đã chế tạo được vật liệu CoFe2O4@Ag đơn phân tán, với kích thước hạt trung bình khoảng 5,5 nm và có khả năng hấp thu ánh sáng tốt từ một quy trình phân hủy nhiệt hai giai đoạn. Tuy nhiên, từ tính của vật liệu CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> và CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@Ag trong nghiên cứu này khá thấp khi giá trị độ từ hóa bão hòa  $(M_s)$  lần lượt là 11 emu.  $g^{-1}$  và 3,3 emu.  $g^{-1}$ . Điều này gây khó khăn cho quá trình thu hồi xúc tác sau khi xử lý nước ô nhiễm<sup>21</sup>. Gần đây nhất, Li và cộng sự đã sử dụng SiO2 bao bọc bề mặt các hạt CoFe2O4 tạo cấu trúc lõivỏ (core-shell) để làm giá mang cho Ag NPs. Vật liệu tạo thành có hình thái giống quả dâu tây và được ứng dụng làm chất nền trong phân tích tán xạ Raman tăng cường bề mặt có độ nhạy cao 23. Việc sử dụng cầu nối PANI và SiO2 cho thấy hiệu quả trong việc cố định và phân tán Ag NPs lên bề mặt CoFe2O4. Tuy nhiên, trong các nghiên cứu này PANI và SiO<sub>2</sub> gần như bao phủ toàn bộ bề mặt hạt CoFe2O4, từ đó làm giảm đáng kể từ tính của tổ hợp vật liệu Ag/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Ngoài ra, các nghiên cứu trên cũng sử dụng các hóa chất đắt tiền, chất khủ độc hại không thân thiện với môi trường cùng quy trình phức tạp, nhiều giai đoạn. Tại Việt Nam, các nghiên cứu về tổ hợp vật liệu CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> và Ag NPs hiện nay còn rất hạn chế. Gần đây nhất là một số những nghiên cứu chế tạo tổ hợp vật liệu MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Ag<sup>27</sup> và Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Ag<sup>28</sup> bằng phương pháp đồng kết tủa và khủ hóa học. Tuy nhiên, tương tự như các nghiên cứu trên thế giới, nhược điểm của các tổ hợp vật liệu này là có từ tính khá thấp. Điều này dẫn đến hạn chế trong việc thu hồi và tái sử dụng khi vật liệu được ứng dụng trong lĩnh vực xúc tác xử lý các loại phẩm nhuộm hữu cơ hay các hợp chất nitro có trong môi trường nước.

Trong nghiên cứu này, vật liệu tổ hợp Ag/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> đã được chế tạo thành công bằng một quá trình hai giai đoạn, bao gồm tổng hợp hạt CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> có kích thước nanomet bằng phương pháp thủy nhiệt và gắn kết Ag NPs lên bề mặt CoFe2O4. Sự gắn kết Ag NPs lên CoFe2O4 cũng được thực hiện bằng kỹ thuật thủy nhiệt trực tiếp huyền phù của CoFe2O4 trong dung dịch AgNO3. Cả hai giai đoạn tổng hợp đều đơn giản, thân thiện với môi trường cùng các hóa chất đều là loại thông dụng, dễ kiếm và giá thành rẻ. Ngoài ra, việc không sử dụng thêm bất kỳ tác nhân tạo cầu nối nào giữa hai thành phần Ag NPs và CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> sẽ làm hạn chế đáng kể sự thay đổi từ tính của vật liệu tổ hợp Ag/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> so với pha nền CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ban đầu. Đây chính là điểm khác biệt và cũng là tính mới của nghiên cứu này so với các nghiên cứu trước đây<sup>21-24</sup>. Vật liệu Ag/CoFe2O4 tạo thành đã được khảo sát cả về cấu trúc, hình thái, từ tính và hoạt tính xúc tác trong phản ứng khử 4-NP thành 4-AP khi có mặt NaBH4 là chất cho electron.

# VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP

## Vật liệu

Hợp chất 4-nitrophenol (4-NP, 99,0%) sử dụng trong nghiên cứu này là hàng thương mại của Sigma-Aldrich. NaOH (98,0%), AgNO<sub>3</sub> (99,8%) cùng hai tiền chất của cobalt và sắt là cobalt (II) nitrate hexahydrate (Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O, 99,0%) và iron (III) chloride hexahydrate (FeCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O, 99,0%) đều là dạng thương mại có xuất xứ Trung Quốc. Ethanol (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, 99,5%) là dung môi tinh khiết 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 dùng để pha các dung dịch trong quá trình thực nghiệm.

#### Phương pháp nghiên cứu

Phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FT-IR) của mẫu dạng bột được phân tích ở độ phân giải là 4 cm $^{-1}$ , trong vùng số sóng từ 4000 – 400 cm $^{-1}$  trên thiết bị quang phổ Themo Fisher SCIENTIFIC (Mỹ). Khoảng 2 - 3 mg mẫu bột được ép viên với KBr với tỉ lệ khối lượng là 1:100 ở lực nén 250 kN. Giản đồ nhiễu xạ tia X dạng bột (PXRD) với đối âm cực là đồng (Cu) giúp xác định cấu trúc tinh thể và thành phần pha của các mẫu dạng bột trong nghiên cứu này được phân tích trên máy D2 PHARSER (Bruker, Đức), với góc quét  $2\theta$  từ  $10^{\circ}$  đến  $80^{\circ}$  và bước chuyển  $0,02^{\circ}$ /phút. Hình thái bề mặt vật liệu được phân tích bằng ảnh FE-SEM, được chụp trên thiết bị S-4800 với thế gia tốc 5,0 kV. Hàm lượng cũng như sự phân bố các nguyên tố hiện diện trên bề mặt được xác định thông qua phổ EDX cùng với ảnh EDX mapping, sử dụng hệ EMAX ENERGY kết hợp trên thiết bị S-4800. Các giá trị độ từ hóa bão hòa  $(M_s)$ , độ từ dư  $(M_r)$ , lực kháng từ ( $H_c$ ) và đường cong từ trễ được phân tích bằng phương pháp từ kế mẫu rung (VSM) trên thiết bị System ID:EV11, SN:2010062. Phép phân tích được thực hiện tại nhiệt độ phòng với giá trị từ trường ngoài -12000 đến +12000 Oe. Phổ UV-Vis được đo bằng máy UV-Vis V-670, trong vùng bước sóng từ 200 - 800 nm, với tốc độ 400 nm/phút.

## Quy trình tổng hợp CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (CFO)

Vật liệu CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt dựa trên việc cải thiện quy trình đã được công bố trước đây của nhóm chúng tôi 29. Đầu tiên, 10,0 mL nước DI được cho vào beaker đã chứa sẵn hai muối kim loai gồm 1,520 g Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O và 2,810 g FeCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O (tỉ lệ mol hai muối Co và Fe là 1:2). Hỗn hợp được siêu âm trong khoảng 15 phút trong bể siêu âm Elma S 100 H cho đến khi các chất rắn tan hoàn toàn. Tiếp đến, 100 mL dung dịch NaOH 1 M được thêm vào dung dich trên và dung dich tiếp tục được siêu âm thêm 1 giờ. Sau quá trình này, trong dung dịch đã xuất hiện kết tủa. Kết tủa sau đó được để lắng và phần dung dịch phía trên được gạn bỏ. Quá trình lắng, gạn rửa kết tủa được tiến hành tiếp tục cho đến khi còn lại 60 mL hỗn hợp có pH = 7. Sau đó, hỗn hợp được cho vào bình Teflon-thép không gỉ và tiến hành thủy nhiệt ở 150°C trong 4 giờ. Kết thúc thời gian, hệ thủy nhiệt được làm nguội đến nhiệt độ phòng. Chất rắn sau phản ứng được lọc, rửa nhiều lần bằng nước DI và ethanol; sau đó được mang đi sấy khô ở  $90^{\circ}$ C, thu được mẫu bột màu đen (CFO).

## Quy trình tổng hợp Ag/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (Ag/CFO)

Vật liệu Ag/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (Ag/CFO) trong nghiên cứu này được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt.

Đầu tiên, huyến phù CFO được chế tạo bằng cách phân tán 0,15 g CFO vào 30,0 mL nước DI. Song song với quá trình đó, dung dịch  $Ag^+$  cũng được chuẩn bị bằng cách hòa tan 0,15 g  $AgNO_3$  vào 30,0 mL nước DI. Tiếp đến, dung dịch  $Ag^+$  được cho vào huyền phù CFO và hỗn hợp được siêu âm trong 30 phút bằng bể siêu âm Elma S 100 H ở tần số là 37 kHz. Sau đó, hỗn hợp được cho vào bình Teflon-thép không gỉ và tiến hành thủy nhiệt ở  $180^{\circ}$ C trong 1 giờ. Kết thúc thời gian phẩn ứng hệ được làm nguội đến nhiệt độ phòng. Sản phẩm rắn được lọc rửa nhiều lần bằng nước DI và ethanol, sau đó được sấy khô ở  $60^{\circ}$ C cho đến khi khối lượng không đổi để thu được vật liệu Ag/CFO dạng bột.

## Khảo sát hoạt tính xúc tác khử 4-NP

Hoạt tính xúc tác của vật liệu CFO và Ag/CFO được khảo sát thông qua phản ứng khử 4-NP thành 4-AP. Đầu tiên, hỗn hợp gồm 0,1 mL 4-NP (0,005 mol.  $L^{-1}$ ) và 2,0 mL nước DI được trộn với 1,0 mL NaBH4 (0,2 mol.  $L^{-1}$ ). Tiếp đến, 60  $\mu$ L huyền phù của CFO hoặc Ag/CFO (2 mg.  $mL^{-1}$ ) được cho vào dung dịch trên để xúc tác cho phản ứng xảy ra. Sự thay đổi nồng độ của 4-NP được xác định bằng phổ UV-Vis thông qua sự thay đổi cường độ hấp thu của đỉnh ở vị trí 400 nm theo thời gian và phương trình đường chuẩn của 4-NP (Hình 1). Sau khi kết thúc phản ứng, vật liệu được tách ra khỏi dung dịch bằng nam châm đất hiếm và được rửa lại bằng nước và ethanol ba lần. Sau đó, xúc tác được sấy khô ở 90°C cho đến khi khối lượng không đổi và tiếp đến là thực hiện lại phản ứng trong điều kiện tương tự như ban đầu. Khả năng thu hồi và tái sử dụng của vật liệu Ag/CFO trong phản ứng khử 4-NP được đánh giá qua bảy chu kỳ sử dụng.





### Khảo sát khả năng kháng khuẩn

Khả năng kháng vi khuẩn Gram dương Staphylococcus aureus (S. aureus) và vi khuẩn Gram âm Pseudomonas aeruginosa (P. a eruginosa) 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  $\mu$ L tế bào vi khuẩn cần hoạt hóa vào 5 mL môi trường LB Agar. Dung dịch được để vào tủ ấm ở 37°C trong 24 giờ. Sau 24 giờ, dung dịch sẽ đục hơn do vi khuẩn đã được hoạt hóa. Kế đến là rải vi khuẩn để lấy khuẩn lạc bằng cách đồ môi trường LB Agar ra các đĩa petri và chờ môi trường khô 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.

# KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

## Giản đồ PXRD và phổ FT-IR

Hình 2 là giản đồ nhiễu xạ tia X (PXRD) của CFO và Ag/CFO. Vật liệu CFO xuất hiện các đỉnh nhiễu xạ tại vị trí góc  $2\theta = 18,3^{o}$ ;  $30,1^{o}$ ;  $35,5^{o}$ ;  $37,1^{o}$ ;  $43,1^{o}$ ;  $53,5^{o}$ ;  $57,0^{o}$ ;  $62,6^{o}$  và  $74,0^{o}$  tương ứng với các mặt mạng (111), (220), (311), (222), (400), (422), (511), (440) và (533), đặc trưng cho cấu trúc spinel ferrite của CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (JCPDS no. 022-1086). Ngoài các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng của CFO, vật liệu Ag/CFO còn có sự xuất hiện của đỉnh nhiễu xạ tại vị trí  $2\theta = 38,1^{o}$  tương ứng với mặt mạng (111), đặc trưng cho cấu trúc lập phương tâm mặt của nano Ag (JPCDS no. 04-0783).

Cấu trúc hóa học của cả hai vật liệu CFO và Ag/CFO được khảo sát bằng phổ FT-IR (Hình 3). Mũi bầu rộng trong vùng 3500 – 3400 cm $^{-1}$  và mũi tại 1627 cm $^{-1}$ xuất hiện trong phổ FT-IR của cả hai vật liệu là đặc trưng cho dao động kéo giãn và biến dạng của liên kết O-H trong phân tử H2O bị hấp phụ trong mẫu. Mũi hấp thu tại 584 cm $^{-1}$  đặc trưng cho dao động kéo giãn của liên kết kim loại - oxy trong mạng tứ diện ( $M_{tu \ dien}$ -O), trong khi đó mũi tại 400 cm<sup>-1</sup> đặc trưng cho dao động kéo giãn của liên kết kim loại oxy trong mạng bát diện (M<sub>bat dien</sub>-O)<sup>30</sup>. M<sub>tu dien</sub>-O có số sóng cao hơn số sóng của Mbat dien-O, do giá trị độ dài liên kết của M<sub>tu dien</sub>-O nhỏ hơn của M<sub>bat dien</sub>-O. Mũi tại 1382 cm<sup>-1</sup> đặc trưng cho dao động kéo giãn C=O của ion CO3<sup>2-</sup> trên bề mặt vật liệu. Nguyên nhân có sự xuất hiện của mũi hấp thu trên là do các oxit sắt (III) hoặc sắt (III) hydroxit dễ bị carbon hóa bởi CO2 trong khí quyển<sup>31</sup>. Phổ FT-IR của Ag/CFO quan sát thấy mũi hấp thu này dịch chuyển về số sóng thấp hơn là 1340 cm $^{-1}$  và có sự xuất hiện thêm một mũi hấp thu tại 1550 cm $^{-1}$ . Đây có thể là tín hiệu của liên kết C=O trong ion COO<sup>-</sup>, sau khi các ion này tạo ra sự tương tác với Ag có trong vật liệu 32.

## Ảnh FE-SEM, phổ EDX và ảnh EDX mapping

Hình 4 là ảnh FE-SEM cùng biểu đồ phân bố kích thước của CFO và Ag/CFO. Vật liệu CFO chế tạo bằng phương pháp thủy nhiệt có dạng hạt, ranh giới từng đơn hạt không rõ ràng và các hạt có xu hướng kết tụ thành từng cụm lớn. Kết quả ảnh FE-SEM cũng cho thấy vật liệu Ag/CFO cũng có hình thái tương tự, nhưng ranh giới giữa các đơn hạt Ag/CFO có phần sắc nét hơn so với CFO. Biểu đồ phân bố kích thước của cả hai vật liệu, thu được sau khi xử lý ảnh FE-SEM bằng phần mềm ImageJ (phiên bản 1.53k) với số lượng hạt phân tích là 100 hạt, cho thấy đường kính trung bình của CFO là 19,5  $\pm$  3,2 nm nhỏ hơn so với đường kính trung bình của Ag/CFO là 24,6  $\pm$  3,5 nm.



Hình 2: Giản đồ PXRD của CFO và Ag/CFO

Hình 5 là phổ EDX cùng thành phần khối lượng và nguyên tử của các nguyên tố trong CFO và Ag/CFO. Phương pháp thủy nhiệt đã chế tạo được CFO có độ tinh khiết cao, với thành phần chỉ gồm các nguyên tố Co, Fe và O mà không xuất hiện các nguyên tố lạ. Kết quả EDX của Ag/CFO cho thấy ngoài các nguyên tố là Co, Fe, O thì có thêm Ag với hàm lượng theo khối lượng là 1,27% và theo nguyên tử là 0,34%. Như vậy, lượng Ag gắn trên CFO sau khi thủy nhiệt CFO trong dung dịch AgNO<sub>3</sub> là khá nhỏ. Đây có thể là nguyên nhân làm cho hình thái của CFO và Ag/CFO gần như không có sự thay đổi như đã thấy trong kết quả ảnh FE-SEM. Ảnh EDX mapping của vật liệu Ag/CFO



Hình 4: Ảnh FE-SEM và biểu đồ phân bố kích thước hạt của CFO và Ag/CFO



(Hình 6) cũng đã xác nhận sự tồn tại và phân bố đồng đều của các nguyên tử Ag, Co, Fe và O trong cấu trúc của vật liệu Ag/CFO.

### Từ tính của vật liệu

Tính chất từ của cả hai vật liệu CFO và Ag/CFO được phân tích bằng phương pháp từ kế mẫu rung (VSM). Trong phương pháp này, mẫu đo dạng bột được gắn vào đầu cuối của một thanh thủy tinh và được đặt giữa hai cuộn dây cuốn ngược chiều, mắc nối tiếp. Toàn bộ hệ thống được đặt trong từ trường một chiều đồng nhất, tạo bởi hai cực của một nam châm điện. Tiếp đến, thanh thủy tinh sẽ được chuyển động tịnh tiến lên xuống ở một tần số nhất định, khi đó từ trường do mẫu tạo ra sẽ gây nên sự biến thiên từ thông trong hai cuộn dây và làm xuất hiện một suất điện động cảm ứng. Theo định luật cảm ứng điện từ thì momen từ của mẫu (M) sẽ liên hệ với suất điện động cảm ứng theo công thức  $E = NS_m M$ , với N là số vòng dây và S<sub>m</sub> là tiết diện vòng dây. Như vậy, thiết bị này cho phép khảo sát sự phụ thuộc của từ độ vào cường độ từ trường: M = f(H), qua đó sẽ dựng dược đường cong từ trễ (VSM). Đường cong VSM cùng các giá trị độ từ hóa bão hòa  $(M_s)$ , độ từ dư  $(M_r)$  và lực kháng từ  $(H_c)$  của CFO và Ag/CFO được thể hiện trên Hình 7. Kết quả cho thấy sự tồn tại của thành phần Ag không có từ tính đã làm cho vật liệu Ag/CFO có giá trị Ms và M<sub>r</sub> giảm trong khi H<sub>c</sub> tăng so với CFO thuần. Tuy nhiên, do hàm lượng Ag khá thấp nên giá trị M<sub>s</sub> của Ag/CFO chỉ giảm ít (5,3 emu.  $g^{-1}$ ) so với CFO. Giá trị M<sub>r</sub> giảm cho thấy từ dư của vật liệu Ag/CFO còn lại sau khi từ trường về 0 là thấp hơn CFO. Giá trị H<sub>c</sub> của Ag/CFO lớn hơn CFO, nghĩa là Ag/CFO cần năng lượng từ trường để loại bỏ từ dư lớn hơn. Như vậy, Ag cũng đã ảnh hưởng đến sự định hướng của



Hình 5: Phổ EDX của CFO và Ag/CFO



Hình 6: Bản đồ phân bố nguyên tố (EDX mapping) của Ag/CFO

các momen từ trong vật liệu. Mặc dù từ tính giảm so với CFO nhưng Ag/CFO vẫn có giá trị từ hóa bão hòa cao, cho thấy vật liệu này có thể dễ dàng tách khỏi dung dịch bằng từ trường ngoài.

## Hoạt tính xúc tác trong phản ứng khử 4-NP

Hoạt tính xúc tác của vật liệu CFO và Ag/CFO được khảo sát trong phản ứng khử 4-NP khi có mặt lượng dư NaBH<sub>4</sub>. Trong phản ứng khử này, quá trình phản ứng được đánh giá qua sự thay đổi cường độ của đỉnh hấp thu 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<sub>4</sub>, đỉnh hấp thu 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 4nitrophenolate từ 4-NP khi có mặt NaBH<sub>4</sub>, kèm theo là hiện tượng dung dịch chuyển từ màu vàng nhạt sang màu vàng sáng <sup>33</sup>. Dung dịch 4-NP bền và mũi hấp thu tại 400 nm gần như không thay đổi trong suốt hơn 8 giờ. Khi sử dụng xúc tác là CFO thì sau 1 phút mũi hấp thu ở bước sóng 400 nm, đặc trưng của 4-nitrophenolate, không thay đổi, tức nồng độ cũng không thay đổi. Tương tự dung dịch 4-NP, hiện tượng này cũng giữ nguyên trong suốt hơn 8 giờ. Điều









đó cho thấy CFO gần như không có hoạt tính xúc tác trong phản ứng khử 4-NP. Ngược lại, khi sử dụng Ag/CFO thì đỉnh hấp thu ở 400 nm trên phổ UV-Vis đã gần như biến mất hoàn toàn sau 1 phút, nồng độ 4-NP còn lại là 1%, đồng thời có sự xuất hiện một đỉnh mới tại khoảng 300 nm. Đây là đỉnh hấp thu đặc trưng của 4-aminophenol (4-AP)<sup>34,35</sup>. Sau khi cô lập xúc tác nhờ từ trường bằng nam châm đất hiếm, dung dịch sau phàn ứng (hình chèn nhỏ trong Hình 8b) trở nên trong suốt, không màu. Như vậy, phản ứng khử 4-NP thành 4-AP khi sử dụng xúc tác Ag/CFO đạt độ chuyển hóa gần như hoàn toàn. Sản phẩm 4-AP trong phản ứng này được tạo thành khi tác chất 4-NP nhận được electron từ các ion BH<sub>4</sub><sup>-</sup>, được tạo ra sau quá trình ion hóa NaBH4 33. Tuy nhiên, quá trình chuyển electron từ chất cho là BH4<sup>-</sup> sang chất nhận là 4-NP bị khống chế về mặt động học do sự khác nhau về thế oxi hóa khử giữa cặp borate/borohydride và cặp 4-NP/4-AP<sup>36-38</sup>. Khi xúc tác Ag/CFO được thêm vào thì BH4<sup>-</sup> và 4-NP sẽ khuếch tán từ dung dịch đến hấp phụ trên bề mặt Ag/CFO. Thành phần Ag trong Ag/CFO sẽ 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-AP<sup>39</sup>. Vật liệu Ag/CFO đóng vai trò chất xúc tác dị thể trong phản ứng này và mặc dù hàm lượng Ag trên bề mặt CFO (theo kết quả EDX) không cao nhưng Ag/CFO đã thể hiện hoạt tính xúc tác rất tốt. Hoạt tính xúc tác này gần như tương đương với các vật liệu tổ hợp của Ag trên các loại giá mang có từ tính được nghiên cứu gần đây<sup>40,41</sup>.

#### Khả năng tái sử dụng

Vật liệu Ag/CFO sau quá trình khảo sát đầu tiên được tách ra khỏi dung dịch bằng nam châm đất hiếm và được rửa lại bằng nước và ethanol ba lần. Tiếp đến, sản phẩm rắn được cô lập, sấy khô ở 90°C đến khi khối lượng không đổi và thực hiện lại quá trình xúc tác trong điều kiện tương tự như ban đầu. Khả năng thu hồi và tái sử dụng của vật liệu Ag/CFO trong phản ứng khử 4-NP được đánh giá qua bảy chu kỳ sử dụng. Hiệu suất khử 4-NP khi có mặt xúc tác Ag/CFO trong bảy chu kỳ sử dụng được thể hiện trên Hình 9. Kết quả cho thấy hiệu suất phản ứng khử 4-NP có sự giảm nhẹ qua bảy lần phản ứng liên tiếp nhau. Trong lần phản ứng đầu tiên, hiệu suất phản ứng đạt 99,7% chỉ trong thời gian 1 phút. Tuy nhiên, ở lần phản ứng thứ bảy thì hiệu suất chỉ còn đạt 85,6%. Hình 10 là giản đồ PXRD và phổ FT-IR của Ag/CFO trước và sau khi sử dụng làm xúc tác trong bảy chu kỳ liên tiếp. Kết quả cho thấy cấu trúc tinh thể cùng thành phần của Ag/CFO vẫn được duy trì sau bảy lần sử dụng. Đỉnh

nhiễu xạ ở vị trí  $2\theta = 38,1^{\circ}$ , đặc trưng cho nano Ag vẫn còn xuất hiện trên giản đồ PXRD. Phổ FT-IR của Ag/CFO sau xúc tác vẫn giữ nguyên các mũi hấp thu mạnh tại 584 cm<sup>-1</sup> và 400 cm<sup>-1</sup>, đặc trưng cho dao động kéo giãn của liên kết kim loại – oxy trong mạng tứ diện và mạng bát diện. Ngoài ra, phân tích EDX của Ag/CFO sau bảy chu kỳ xúc tác liên tiếp (Hình 11) vẫn phát hiện được sự hiện diện của Ag với hàm lượng nguyên tử chiếm 0,27%, thấp hơn so với kết quả phân tích EDX của Ag/CFO trước khi xúc tác (0,34%). Điều này có thể là do xúc tác Ag/CFO bị hao hụt trong các lần thu hồi trong quá trình khảo sát, dẫn đến hiệu suất phản ứng có sự giảm nhẹ qua bảy chu kỳ sử dụng. Những kết quả trên cho thấy Ag/CFO có khả năng thu hồi và tái sử dụng tốt nhờ có độ ổn định cao trong điều kiện phản ứng. Điều này không những mang lại giá trị về mặt kinh tế, mà còn ngăn chặn sự phát sinh của các nguồn ô nhiễm thứ cấp, được sinh ra do sự tồn dư của các chất xúc tác không được thu hồi sau các quá trình xử lý. Ngoài ra, ưu điểm của Ag/CFO trong nghiên cứu này là quy trình chế tạo đơn giản, không đòi hỏi các thiết bị chuyên dụng và chi phí thấp. So với xúc tác Ag NPs thuần được tổng hợp gần đây từ một số dịch chiết thực vật<sup>42,43</sup>, vật liệu Ag/CFO không những có hoạt tính xúc tác cao hơn mà còn có giá trị từ hóa bão hòa cao.



**Hình 9**: Hiệu suất khử 4-NP khi sử dụng xúc tác Ag/CFO trong bảy chu kỳ phản ứng (điều kiện phản ứng: 0,1 mL 4-NP 5 mM; 1,0 mL NaBH<sub>4</sub> 200 mM; 60  $\mu$ L Ag/CFO (2 mg.mL<sup>-1</sup>) và 2,0 mL nước DI).

## Khả năng kháng khuẩn

Trong phương pháp đo đường kính vòng kháng khuẩn, một lượng nhỏ (~ 0,01 g) vật liệu CFO và Ag/CFO được đặt lên mặt môi trường thạch có cấy vi khuẩn *P. aeruginosa* và *S. aureus* tại 3 vị trí khác nhau tại nhiệt độ phòng. Sau thời gian 24 giờ, vật liệu sẽ nhanh chóng khuếch tán trên môi trường thạch







Hình 11: Phổ EDX của Ag/CFO sau bảy chu kỳ làm xúc tác cho phản ứng khử 4-NP



Hình 12: Khả năng kháng khuẩn của CFO và Ag/CFO đối với vi khuẩn Gram dương *S. aureus* (S.A) và Gram âm *P. a* eruginosa (P.A)

và ức chế sự sinh trưởng và phát triển của vi khuẩn, tạo vòng kháng khuẩn. Tính kháng khuẩn mạnh hay yếu tuỳ thuộc vào đường kính vòng kháng khuẩn lớn hay nhỏ. Từ kết quả trên Hình 12, có thể thấy rằng CFO không tạo được vòng kháng khuẩn đối với cả vi khuẩn Gram âm và Gram dương, ngược lại vật liệu Ag/CFO lại có khả năng kháng khuẩn tốt đối với cả hai loại vi khuẩn này. So với mẫu đối chứng, vòng kháng khuẩn của Ag/CFO có đường kính trung bình là 29,40  $\pm$  2,12 mm đối với chủng vi khuẩn *S. aureus*. Đối với chủng vi khuẩn *P. a eruginosa*, đường kính vòng kháng khuẩn trung bình là 33,4  $\pm$  2,87 mm. Điều này cho thấy vật liệu Ag/ CFO có tiềm năng lớn trong việc xử lý các vi khuẩn gây hại trong môi trường nước ô nhiễm.

# **KẾT LUẬN**

Vật liệu Ag/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> từ tính đã được điều chế thành công bằng quá trình thủy nhiệt dung dịch AgNO<sub>3</sub> có chứa pha phân tán là CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Vật liệu tổ hợp Ag/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> có dạng hạt với đường kính trung bình khoảng 25 - 28 nm. Kết quả ảnh EDX mapping đã xác nhận sự tồn tại và phân bố đồng đều của các nguyên tử Ag, Co, Fe và O trong cấu trúc vật liệu. Đồng thời, theo phổ EDX thì hàm lượng Ag chiếm 1,27 (% khối lượng) và 0,34 (% nguyên tử). Mặc dù, lượng Ag gắn

trên pha CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> là khá nhỏ, nhưng Ag/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> có hoạt tính xúc tác rất tốt trong phản ứng khử 4-NP. Phản ứng khử 4-NP thành 4-AP khi sử dụng xúc tác Ag/CoFe2O4 đạt độ chuyển hóa gần như hoàn toàn chỉ sau 1 phút phản ứng. Ngoài ra, khác với CoFe2O4 không có khả năng kháng khuẩn, sự hiện diện của Ag trong cấu trúc đã làm cho vật liệu Ag/CoFe2O4 có hoạt tính kháng khuẩn tốt đối với cả hai chủng vi khuẩn Gram dương Staphylococcus aureus và vi khuẩn Gram âm Pseudomonas aeruginosa. Về mặt từ tính, vật liệu Ag/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> có giá trị  $M_s$  và  $M_r$  giảm trong khi H<sub>c</sub> tăng so với CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> thuần. Tuy nhiên, giá trị  $M_s$  của Ag/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> vẫn khá cao (65,1 emu. g<sup>-1</sup>), nên vật liệu này có thể dễ dàng tách khỏi dung dịch xử lý bằng từ trường ngoài và tái sử dụng. Ngoài ra, ưu điểm của Ag/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> trong nghiên cứu này là quy trình chế tạo đơn giản, không đòi hỏi các thiết bị chuyên dụng và chi phí thấp. Các kết quả trên mở ra tiềm năng ứng dụng của loại vật liệu này trong lĩnh vực xử lý các hợp chất nitrophenol và vi khuẩn độc hại trong nước. Điều này không những ngăn chặn sự phát sinh của các nguồn ô nhiễm thứ cấp, được sinh ra do sự tồn dư của các chất xúc tác không được thu hồi sau các quá trình xử lý, mà còn mang lại giá trị về măt kinh tế.

## **LỜI CẢM ƠN**

Nghiên cứu được tài trợ bởi Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG-HCM trong khuôn khổ Đề tài mã số **U2022-27**. Nhóm tác giả xin chân thành cám ơn.

# DANH MỤC CÁC TỪ VIẾT TẮT

EDX: Phổ tán sắc năng lượng tia X FT-IR: Phổ hồng ngoại biến đổi Fourier FE-SEM: Kính hiển vi điện tử quét phát xạ trường UV–Vis: Phổ tử ngoại khả kiến VSM: Từ kế mẫu rung PXRD: Nhiễu xạ tia X

# XUNG ĐỘT LỢI ÍCH

Nhóm tác giả cam kết không có xung đột lợi ích

# ĐÓNG GÓP CÁC TÁC GIẢ

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

Lê Thị Ngọc Hoa, Vũ Năng An: chuẩn bị bản thảo và chỉnh sửa/phản hồi phản biện, hoàn chỉnh bản thảo.

# TÀI LIỆU THAM KHẢO

- Hai FI, Yamamoto K, Fukushi K. Hybrid treatment systems for dye wastewater. Crit Rev Environ Sci Technol. 2007;37(4):315-77;.
- Kavitha V, Palanivelu K. Degradation of nitrophenols by Fenton and photo-Fenton processes. J Photochem Photobiol A Chem. 2005;170(1):83-95;.
- 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. J Water Process Eng. 2015;7:169-75;.
- Coche-Guerente L, Labbé P, Mengeaud 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. Anal Chem. 2001;73(14):3206-18;.
- Navarro AE, Cuizano NA, Portales RF, Llanos BP. Adsorptive removal of 2-nitrophenol and 2-chlorophenol by cross-linked algae from aqueous solutions. Sep Sci Technol. 2008;43(11-12):3183-99;.
- Yu S, Hu J, Wang J. Gamma radiation-induced degradation of p-nitrophenol (PNP) in the presence of hydrogen peroxide (H2O2) in aqueous solution. J Hazard Mater. 2010;177(1-3):1061-7;.
- 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 Res. 2014;48:210-7;.
- Aktaş Ö, Çeçen F. Adsorption and cometabolic bioregeneration in activated carbon treatment of 2-nitrophenol. J Hazard Mater. 2010;177(1-3):956-61;.
- 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. Chem Eng Sci. 2009;64(10):2332-42;.
- Kulkarni P. Nitrophenol removal by simultaneous nitrification denitrification (SND) using T. pantotropha in sequencing batch reactors (SBR). Bioresour Technol. 2013;128:273-80;.
- Oturan MA, Peiroten J, Chartrin P, Acher AJ. Complete destruction of p-nitrophenol in aqueous medium by electro-Fenton method. Environ Sci Technol. 2000;34(16):3474-9;.

- Belhousse S, Belhaneche-Bensemra N, Lasmi K, Mezaache I, Sedrati T, Sam S, et al. Modified porous silicon for electrochemical sensor of para-nitrophenol. Mater Sci Eng B. 2014;189:76-81;.
- Chen Y, Wu T, Xing G, Kou Y, Li B, Wang X, et al. Fundamental formation of three-dimensional Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> microcrystals and practical application in anchoring Au as recoverable catalyst for effective reduction of 4-nitrophenol. Ind Eng Chem Res. 2019;58(33):15151-61;.
- Botsa SM, Kumar YP, Basavaiah K. Facile simultaneous synthesis of tetraaniline nanostructures/silver nanoparticles as heterogeneous catalyst for the efficient catalytic reduction of 4nitrophenol to 4-aminophenol. RSC Adv. 2020;10(37):22043-53;.
- Gazi S, Ananthakrishnan R. Metal-free-photocatalytic reduction of 4-nitrophenol by resin-supported dye under the visible irradiation. Appl Catal B Environ. 2011;105(3-4):317-25;.
- Xu P, Cen C, Chen N, Lin H, Wang Q, Xu N, et al. Facile fabrication of silver nanoparticles deposited cellulose microfiber nanocomposites for catalytic application. J Colloid Interface Sci. 2018;526:194-200;.
- 17. Xing Y, Bai XH, Gong Y, Peng ML, Zhang YY, Ma XR, et al. Enhanced catalytic properties of  $Fe_3O_4/Ag$  magnetic microspheres synthesized by a novel thermal co-reduction method. J Magn Magn Mater. 2020;510:166951;
- Zhang X, Sun H, Tan S, Gao J, Fu Y, Liu Z. Hydrothermal synthesis of Ag nanoparticles on the nanocellulose and their antibacterial study. Inorg Chem Commun. 2019;100:44-50;.
- 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. Sci Rep. 2020;10(1):8878;.
- Henglein A. Colloidal silver nanoparticles: photochemical preparation and interaction with O<sub>2</sub>, CCl<sub>4</sub>, and some metal ions. Chem Mater. 1998;10(1):444-50;.
- Hara S, Aisu J, Kato M, Aono T, Sugawa K, Takase K, et al. One-pot synthesis of monodisperse CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@Ag core-shell nanoparticles and their characterization. Nanoscale Res Lett. 2018;13(1):1-7;.
- Kooti M, Kharazi P, Motamedi H. Preparation, characterization, and antibacterial activity of CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/polyaniline/Ag nanocomposite. J Taiwan Inst Chem Eng. 2014;45(5):2698-704;.
- Li Y, Duan W, Wei J. CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/Ag nanostructures as highly sensitive surface-enhanced Raman scattering substrates. ACS Appl Nano Mater. 2021;4(4):4181-8;.
- Soares Jr F, Pinheiro A, Morales M, Soares JM. Novel one-pot preparation of CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>–Ag nanocrystalline powders. Mater Lett. 2013;113:67-70;.
- Amiri S, Shokrollahi H. The role of cobalt ferrite magnetic nanoparticles in medical science. Mater Sci Eng C. 2013;33:1-8;.
- Houshiar M, Zebhi F, Jafari Z, Alidoust A, Askari Z. Synthesis of cobalt ferrite (CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) nanoparticles using combustion, coprecipitation, and precipitation methods: A comparison study of size, structural, and magnetic properties. J Magn Magn Mater. 2014;371:43-8;.
- Huy LT, Tam LT, Phan VN, Trung T, Tung LM, Thanh DTN, et al. Effect of synthesis parameters on the structure and magnetic properties of magnetic manganese ferrite/silver composite nanoparticles synthesized by wet chemistry method. J Nanosci Nanotechnol. 2016;16(8):7919-28;.
- Tung LM, Cong NX, Huy LT, Lan NT, Phan VN, Hoa NQ, et al. Synthesis, characterizations of superparamagnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>–Ag hybrid nanoparticles and their application for highly effective bacteria inactivation. J Nanosci Nanotechnol. 2016;16(6):5902-12;.
- 29. Vu AN, Le NHT, Tran TT, Nguyen VKN, Le KT, Van Le H. Preparation of magnetic CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/cellulose nanocrystals composite as a catalyst for methylene blue degradation. Sci Technol Dev J Nat Sci. 2022;6(2):press-press;.

- Ngo Tuong, Le Tien Khoa. Polyethylene glycol-assisted solgel synthesis of magnetic CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> powder as photo-Fenton catalysts in the presence of oxalic acid. J Sol-Gel Sci Technol. 2018;88:1-10;.
- Oulego P, Villa-García MA, Laca A, Diaz M. The effect of the synthetic route on the structural, textural, morphological and catalytic properties of iron(III) oxides and oxyhydroxides. Dalton Trans. 2016;45(23):9446-59;.
- Salem ML, Gemeay A, Gomaa S, Aldubayan MA, Assy L. Superparamagnetic graphene oxide/magnetite nanocomposite delivery system for doxorubicin-induced distinguished tumor cell cycle arrest and apoptosis. J Nanopart Res. 2020;22(8):219;.
- Zheng H, Huang J, Zhou T, Jiang Y, Jiang Y, Gao M, et al. Recyclable magnetic Cu/CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanocomposites for the rapid degradation of 4-NP. Catalysts. 2020;10(12):1391;.
- Berahim N, Basirun WJ, Leo BF, Johan MR. Synthesis of bimetallic gold-silver (Au-Ag) nanoparticles for the catalytic reduction of 4-nitrophenol to 4-aminophenol. Catalysts. 2018;8(10):412;.
- 35. Xiong LL, Huang R, Chai HH, Yu L, Li CM. Facile synthesis of  $Fe_3O_4@$ tannic acid@Au nanocomposites as a catalyst for 4-nitrophenol and methylene blue removal. ACS Omega. 2020;5(33):20903-11;.
- 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;.

- Guo Y, Zhang L, Liu X, Li B, Tang D, Liu W, et al. Synthesis of magnetic core-shell carbon dot@MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (M = Mn, Zn, and Cu) hybrid materials and their catalytic properties. J Mater Chem A. 2016;4(11):4044-55;.
- Hao P, Hu M, Xing R, Zhou W. Synergistic degradation of methylparaben on CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-rGO composite by persulfate activation. J Alloys Compd. 2020;823:153757;.
- Wissmeyer G, Pleitez MA, Rosenthal A, Ntziachristos V. Looking at sound: optoacoustics with all-optical ultrasound detection. Light Sci Appl. 2018;7(1):53;.
- He S, Yang C, Niu M, Wei D, Chu S, Zhong M, et al. Coordination adsorption of Ag(l) on cobalt-ferrous oxalates and their derived Ag/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> for catalytic hydrogenation reactions. Colloids Surf A Physicochem Eng Asp. 2019;583:124007;.
- Wang Y, Gao P, Wei Y, Jin Y, Sun S, Wang Z, et al. Silver nanoparticles decorated magnetic polymer composites (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@PS@Ag) as highly efficient reusable catalysts for the degradation of 4-nitrophenol and organic dyes. J Environ Manag. 2021;278:111473;.
- 42. Veisi H, Azizi S, Mohammadi P. Green synthesis of silver nanoparticles mediated by Thymbra spicata extract and its application as a heterogeneous and recyclable nanocatalyst for catalytic reduction of a variety of dyes in water. J Clean Prod. 2018;170:1536-43;.
- Princy KF, Gopinath A. Green synthesis of silver nanoparticles using polar seaweed Fucus gardeneri and its catalytic efficacy in the reduction of nitrophenol. Polar Sci. 2021;30:100692;.

Open Access Full Text Article

# Preparation of magnetic Ag/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> composite as an antibacterial material and efficient catalyst for 4-nitrophenol reduction

# Le Thi Ngoc Hoa<sup>1,2</sup>, Vo Huynh Tra My<sup>1,2</sup>, Pham Thi Thu Giang<sup>1,2</sup>, Nguyen Le Kim Phung<sup>3</sup>, Vu Nang An<sup>1,2,\*</sup>

#### ABSTRACT

In this study,  $CoFe_2O_4$  (CFO) material was prepared by hydrothermal method and then used to synthesize nanometer-sized magnetic Ag/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (Ag/CFO) composite. Ag/CFO materials were also prepared by the hydrothermal technique of AgNO<sub>3</sub> solution containing CFO and investigated as a catalyst to reduce 4-nitrophenol (4-NP). The structure, surface morphology and properties of the materials were analyzed by physicochemical methods, including X-ray diffraction (PXRD), Fourier - transform infrared spectroscopy (FT-IR), energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX), field-emission scanning electron microscopy (FE-SEM), EDX mapping, and vibrating sample magnetometer (VSM). Ag/CFO composite materials are granular with an average diameter of about 18 - 20 nm. Although the Ag content in Ag/CFO is small (0.34% atom), the material has a high catalytic activity in 4-NP reduction in the presence of NaBH<sub>4</sub>, with a reaction efficiency greater than 99% only in one minute reaction time. In this reaction, the Ag component in Ag/CFO acts as a direct electron transfer from the BH<sub>4</sub><sup>--</sup> ion to 4-NP, to form 4-aminophenol (4-AP). In addition, Ag/CFO also showed good antibacterial effect against both the Gram-positive bacterium *Staphylococcus aureus* and the Gram-negative bacterium *Pseudomonas a eruginosa*.

Key words: Ag/CoFe2O4 composite, 4-nitrophenol reduction, hydrothermal, antibacterial materials

<sup>1</sup>University of Science, VNU-HCM, Vietnam

<sup>2</sup>Vietnam National University Ho Chi Minh City, Vietnam

<sup>3</sup>Institute of Envrionmental 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
- Revised: 18-6-2023
- Accepted: 23-10-2024
- Published Online: 31-12-2024

DOI : https://doi.org/10.32508/stdjns.v8i4.1273



#### Copyright

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



**Cite this article :** Hoa L T N, My V H T, Giang P T T, Phung N L K, An V N. **Preparation of magnetic Ag/CoFe**<sub>2</sub>**O**<sub>4</sub> **composite as an antibacterial material and efficient catalyst for 4-nitrophenol reduc-tion** . *Sci. Tech. Dev. J. - Nat. Sci.* 2024, 8(4):3139-3151.