

Tổng hợp vật liệu composite từ tính CuFe_2O_4 /nano tinh thể cellulose có khả năng thu hồi làm xúc tác cho phản ứng khử 4-nitrophenol

Vũ Năng An*, Lê Thị Ngọc Hoa, Nguyễn Ngọc Hân, Huỳnh Bảo Trân, Lê Văn Hiếu



Use your smartphone to scan this QR code and download this article

TÓM TẮT

Trong nghiên cứu này, vật liệu composite có từ tính cao CuFe_2O_4 /nano tinh thể cellulose (CuFe_2O_4 /CNC) được chế tạo bằng phương pháp dung nhiệt đơn giản một giai đoạn. Dựa trên điều kiện của quá trình dung nhiệt này, các hạt ferrite CuFe_2O_4 từ tính có kích thước nanomet (CuFe_2O_4 NPs) được tổng hợp trực tiếp và được CNC gắn kết trên bề mặt. Thành phần, cấu trúc, hình thái và từ tính của vật liệu được khảo sát bằng các phương pháp như phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FT-IR), nhiễu xạ tia X (XRD), kính hiển vi điện tử quét độ phân giải cao (FESEM), phổ tán sắc năng lượng tia X (EDX), phổ tử ngoại khả kiến (UV-Vis) và phép đo từ kế mẫu rung (VSM). Kết quả ảnh FESEM và EDX mapping chỉ ra rằng CuFe_2O_4 NPs có kích thước khoảng 88 nm khá đồng đều và được cố định trên nền CNC. Hoạt tính xúc tác của composite CuFe_2O_4 /CNC được khảo sát thông qua phản ứng khử 4-nitrophenol trong dung dịch nước. Vật liệu composite CuFe_2O_4 /CNC có hoạt tính xúc tác cao trong phản ứng khử 4-nitrophenol thành 4-aminophenol, khi có mặt của NaBH_4 . Hợp chất 4-nitrophenol có thể bị khử hoàn toàn chỉ trong thời gian 5 phút. Hoạt tính xúc tác cao của vật liệu dựa trên khả năng dễ tiếp cận của các ion 4-NP trên CNC và các tâm hoạt tính CuFe_2O_4 . Nhờ tính chất bền vững với môi trường và có thể thu hồi bằng từ tính, CuFe_2O_4 /CNC được cho là một chất xúc tác hứa hẹn có nhiều tiềm năng ứng dụng trong xử lý nước thải.

Từ khoá: dung nhiệt một giai đoạn, hạt nano CuFe_2O_4 từ tính, nano tinh thể cellulose, phản ứng khử 4-nitrophenol

MỞ ĐẦU

Ô nhiễm môi trường, đặc biệt là ô nhiễm nguồn nước đang là một trong những vấn nạn cấp thiết trong xã hội ngày nay. Các chất gây ô nhiễm độc hại chủ yếu là những chất thải từ các ngành công nghiệp như dệt, giấy và bột giấy, in ấn, sắt thép, dầu mỏ, thuốc trừ sâu, sơn và dược phẩm... Đây là các lĩnh vực sản xuất sử dụng khá nhiều các loại hóa chất hữu cơ¹. Trong số này, các hợp chất nitroaromatic, đặc biệt là 4-nitrophenol (4-NP) là các chất gây ô nhiễm chính trong nước thải công nghiệp và nông nghiệp¹. Phản ứng khử 4-NP sẽ tạo ra 4-aminophenol (4-AP), đây là một loại aminoaromatic thiết yếu trong ngành dược phẩm. 4-AP là tiền chất quan trọng cho việc sản xuất các loại thuốc khác nhau như paracetamol, phenacetin, acetanilide...². Nhiều phương pháp đã được công bố để khử các hợp chất nitroaromatic thành aminoaromatic, cụ thể là phản ứng khử kim loại/bazơ³, sử dụng xúc tác đồng thể⁴, xúc tác hydro hóa dị thể⁵ và phản ứng khử quang hóa^{2,5}. Tuy nhiên, các phương pháp này tồn tại một số hạn chế, chẳng hạn như việc thu hồi chất xúc tác, việc loại bỏ bùn oxit kim loại trong quá trình phản ứng, tiêu tốn thời gian,

sử dụng các tác chất độc hại, có thể gây ung thư và đột biến⁶. Trong số các phương pháp này, phản ứng khử 4-NP trong dung dịch nước khi sử dụng lượng dư natri borohydride (NaBH_4) và các chất xúc tác được xem là tối ưu do phản ứng đơn giản cùng hiệu quả khử 4-NP cao.

Các nghiên cứu đã chứng minh rằng các vật liệu ferrite với công thức MFe_2O_4 (trong đó $\text{M} = \text{Zn}, \text{Cu}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}$) đang mở ra một hướng nghiên cứu về vật liệu nano lưỡng kim loại do cấu trúc vật liệu tồn tại cả hai loại cation của hai kim loại khác nhau. Vật liệu ferrite có diện tích bề mặt lớn cùng hoạt tính hóa học cao, và tính đặc hiệu của tương tác bề mặt so với tương tác trong cấu trúc vật liệu khối⁷. So với các vật liệu ferrite khác, các hạt nano CuFe_2O_4 (CuFe_2O_4 NPs) được ứng dụng rộng rãi trong các lĩnh vực: điện tử, cảm biến và chất xúc tác⁸⁻¹⁰ nhờ có độ dẫn điện cao, bền nhiệt và dễ dàng bị khử thành Cu kim loại với hoạt tính vượt trội tương tự với các kim loại quý như Pt, Au, và Ag. CuFe_2O_4 còn có hoạt tính xúc tác cao trong phản ứng khử các hợp chất nitroaromatic⁷. Ngoài ra, vật liệu CuFe_2O_4 còn có từ tính tốt nên dễ dàng thu hồi sau quá trình phản ứng bằng từ trường

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

Liên hệ

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

Email: vnana@hcmus.edu.vn

Lịch sử

- Ngày nhận: 26-2-2021
- Ngày chấp nhận: 15-9-2021
- Ngày đăng: 01-11-2021

DOI: 10.32508/stdjns.v5i4.1025



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.



Trích dẫn bài báo này: An VN, Hoa LT, Hân NN, Trân HB, Hiếu LV. Tổng hợp vật liệu composite từ tính CuFe_2O_4 /nano tinh thể cellulose có khả năng thu hồi làm xúc tác cho phản ứng khử 4-nitrophenol. *Sci. Tech. Dev. J. - Nat. Sci.*; 5(4):1593-1604.

ngoài và có thể tái sử dụng cho các chu kỳ xúc tác tiếp theo¹¹. 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. Gần đây, Li cùng các cộng sự đã tổng hợp vật liệu nanocomposite Cu/CuFe₂O₄ có từ tính ứng dụng trong lĩnh vực xúc tác xử lý môi trường¹². Trong công bố này, nhóm tác giả đã sử dụng hai tiền chất muối là copper (II) sulfate pentahydrate (CuSO₄.5H₂O) và iron (III) chloride hexahydrate (FeCl₃.6H₂O) cùng CH₃COONa được hòa tan trong dung môi ethylene glycol. Vật liệu Cu/CuFe₂O₄ được tạo thành thông qua quá trình dung nhiệt ở 200°C trong 12 giờ. Vi hạt Cu/CuFe₂O₄ thu được có tính siêu thuận từ với độ từ hóa bão hòa là 58,87 emu.g⁻¹ và đường kính trung bình khoảng 150 -200 nm.

Tuy nhiên, với nhược điểm cố hữu của các hạt nano, khi kích thước hạt giảm cùng năng lượng tự do bề mặt tăng sẽ làm cho các CuFe₂O₄ NPs không ổn định, các hạt có xu hướng kết tụ dẫn đến hiệu quả xúc tác giảm. Vì vậy, việc chế tạo vật liệu lai tổ hợp giữa các oxit kim loại và polymer được xem là một phương án khả thi để giải quyết vấn đề này. Với hướng tiếp cận này, các hạt oxit kim loại sẽ được tổng hợp trên polymer có phân tử lượng cao, đóng vai trò là giá mang để ngăn chặn sự kết tụ của các hạt nhằm nâng cao hiệu quả xúc tác. Cùng với việc cố định sự hình thành và phát triển của các hạt nano, chất nền polymer cũng có thêm các tính chất mới do các hạt nano vô cơ mang lại¹³. Vật liệu lai tổ hợp thường được chế tạo thông qua phương pháp in-situ, các hạt nano kim loại được tạo thành trực tiếp trên các giá mang có ái lực cao từ các tiền chất ion kim loại ban đầu¹⁴. Gần đây, các vật liệu trên cơ sở carbon như graphene^{15,16}, graphene oxit dạng khử¹⁷, ống nano carbon đa thành¹⁸ và các polymer sinh học, chẳng hạn như cellulose, thường được sử dụng để chế tạo vật liệu lai tổ hợp nhờ chi phí thấp, trữ lượng dồi dào và quan trọng nhất là tính bền vững môi trường. Trong những năm gần đây, nghiên cứu về tổng hợp in-situ của oxit sắt¹⁹, vàng²⁰ và bạc²¹ trên cellulose thu hút được rất nhiều sự quan tâm. Cellulose với cấu trúc có chứa một lượng lớn các nhóm hydroxyl sẽ đóng vai trò là các vị trí tạo mầm cho quá trình hình thành các hạt nano. Các nano tinh thể cellulose (CNC) có thể được sử dụng rộng rãi với vai trò không những là giá mang mà còn là tác nhân phân tán cho quá trình tổng hợp hoặc kết hợp với CuFe₂O₄ NPs. CNC thường có hình thái dạng sợi với đặc tính cứng chắc, diện tích bề mặt riêng cao. Các tính chất này giúp giá mang CNC ngăn chặn sự kết tụ của các hạt nano, giúp ích rất nhiều cho các ứng dụng trong lĩnh vực xúc tác^{14,20,22,23}. Ngoài các vấn đề như đã đề cập

ở trên, vật liệu CuFe₂O₄/CNC còn thu hút được sự quan tâm vì các lý do khác như: (i) Các nhóm hydroxyl có điện tích âm trên bề mặt CNC giúp ngăn chặn sự kết tụ của các hạt nano kim loại/oxit kim loại; (ii) CNC có khả năng hấp phụ tốt đối với ion 4-nitrophenolate; (iii) Nguồn nguyên liệu chế tạo CNC sẵn có, thân thiện với môi trường và huyền phù CNC ổn định tốt cả trong nước và dung môi²⁴.

Trong gần một thập kỷ vừa qua, một số nghiên cứu về việc tổng hợp nano kim loại, nano oxit kim loại cũng như nano ferrite trên giá mang CNC đã được công bố^{25,26}. Cụ thể, nhóm nghiên cứu của Tian và các cộng sự²⁵ đã tổng hợp in-situ các hạt từ tính Co_xCu_{1-x}Fe₂O₄ phân tán tốt trên giá mang CNC trong môi trường NH₃.H₂O bằng phương pháp thủy nhiệt. Tuy nhiên, vật liệu tổng hợp được có độ từ hóa thấp 10,95 emu.g⁻¹ và hoạt tính xúc tác kém. Nhóm nghiên cứu Dong và các cộng sự²⁶ đã sử dụng dung dịch CNC làm chất khử để khử Ag⁺ tạo thành nano Ag. Sau đó, các hạt nano Ag này sẽ phân tán trên bề mặt tinh thể Fe₃O₄ và CNC. Nanocomposite Ag@Fe₃O₄@CNC được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt với NaOAc, có kích thước hạt trung bình khoảng 300 nm, không những có độ từ hóa bão hòa cao 12,34 emu.g⁻¹ mà còn tăng cường khả năng phân hủy thuốc nhuộm.

Trong nghiên cứu này, chất xúc tác từ tính CuFe₂O₄/CNC đã được tổng hợp bằng phương pháp dung nhiệt dựa trên quy trình của Li và các cộng sự¹² đã được chúng tôi thay đổi khi có thêm thành phần CNC. Trong đó, CuFe₂O₄ được CNC gắn kết trên bề mặt thông qua quá trình lai hóa trực tiếp của hai tiền chất kim loại. Vật liệu tổ hợp CuFe₂O₄/CNC thu được có hoạt tính xúc tác tốt hơn so với CuFe₂O₄ thuần trong phản ứng khử 4-nitrophenol (4-NP), với sự có mặt của chất cho hydrogen là NaBH₄. Quy trình thực nghiệm cũng cho thấy, so với các phương pháp tổng hợp khác, phương pháp dung nhiệt giúp cho việc trộn lẫn các cation khác nhau trong dung dịch phức tạp một cách hiệu quả.

VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP

Vật liệu

Cellulose (CMC) Avicel_PH101 có kích thước hạt ~50 μm được mua từ hãng Sigma-Aldrich. NaOH, HCOOH, H₂O₂ và HCl đều là hóa chất thương mại có xuất xứ Trung Quốc. Dung môi ethylene glycol (EG), polyethylene glycol (PEG-6.000), ammonium acetate (NH₄OAc) cùng hai tiền chất của đồng và sắt là copper (II) chloride dihydrate (CuCl₂.2H₂O) và iron (III) chloride hexahydrate (FeCl₃.6H₂O) đều là dạng thương mại của Trung Quốc. Polyvinylpyrrolidone (PVP- M_w ~1.300.000) và 4-nitrophenol (4-NP)

là hàng thương mại của Sigma-Aldrich. Tất cả các hóa chất được sử dụng trực tiếp mà không cần phải tinh chế lại.

Phương pháp nghiên cứu

Phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FT-IR): Các mẫu trước khi phân tích được nghiền mịn và sấy trong 24 giờ ở 80°C. Sau đó, một lượng nhỏ mẫu (~2-3 mg) được ép viên với KBr theo tỷ lệ khối lượng mẫu và KBr là 1:100 ở lực nén 250 kN. Phổ FT-IR được phân tích trên máy quang phổ TENSOR 27 (Bruker, Đức) trong vùng số sóng từ 4000 cm^{-1} đến 400 cm^{-1} với độ phân giải là 4 cm^{-1} . Cấu trúc tinh thể và thành phần pha của các mẫu bột được xác định thông qua giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD). Giản đồ XRD được phân tích với góc quét 2θ từ 10° đến 80° và bước chuyển 0,02°/phút trên máy D2 PHARSER (Bruker, Đức). Hình thái bề mặt vật liệu được phân tích bằng ảnh FESEM trên thiết bị S-4800 với thế gia tốc 10 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. Tính chất từ của vật liệu được phân tích bằng phương pháp từ kế mẫu rung (VSM) trên thiết bị System ID: EV11, SN:2010062 đo với giá trị từ trường ngoài -12000 đến +12000 Oe, cho phép thu được các giá trị như: độ từ hóa bão hòa (M_s), độ từ dư (M_r), lực kháng từ (H_c) và đường cong từ trễ. 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.

Thủy phân tạo CNC từ CMC

Cellulose (CMC) được thủy phân bằng cách khuấy hoàn lưu liên tục trong dung dịch axit HCl 6 M (tỷ lệ khối lượng sợi: thể tích axit là 1:25) ở 90°C trong 90 phút. Phản ứng được kết thúc bằng cách đổ hỗn hợp vào becher chứa 1000 mL nước cất, thu được huyền phù. Huyền phù được để lắng, dung dịch được thay nước vài lần đến khi trung hòa (pH = 6-7). Sau đó tiến hành ly tâm dung dịch bằng nước cất hai lần và ly tâm bằng acetone ba lần với tốc độ 4000 vòng/phút trong vòng 10 phút. Kết quả thu được mẫu dạng bột trắng sau khi sấy khô ở 80°C trong 6 giờ. Sản phẩm sau quá trình thủy phân được ký hiệu là CNC.

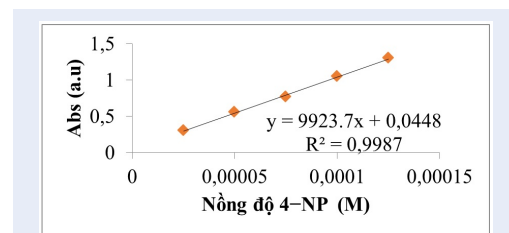
Tổng hợp CuFe_2O_4 và $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{CNC}$ bằng phương pháp dung nhiệt

Quá trình tổng hợp vật liệu $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{CNC}$ được thực hiện tuần tự theo các bước như mô tả trên Hình 1. Đầu tiên, huyền phù CNC được tạo thành bằng cách phân tán 0,3 g CNC trong 40 mL ethylene glycol

bằng siêu âm trong 0,5 giờ. Song song với quá trình trên là chế tạo dung dịch tiền chất kim loại bằng cách hòa tan 1,6 mmol $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ và 3,2 mmol $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ trong 20 mL ethylene glycol. Tiếp đến, huyền phù CNC được đổ vào dung dịch tiền chất kim loại. Hỗn hợp được khuấy trộn đều, lần lượt 0,75 gam polyethylene glycol (PEG-6.000) và 0,2 g polyvinylpyrrolidone (PVP, $M_w \sim 1.300.000$) được thêm tiếp vào và hỗn hợp được khuấy tiếp trong 0,5 giờ. Tiếp đến, NH_4OAc (180 mmol) được thêm vào đến khi thu được hỗn hợp màu xanh nhạt phân tán đồng nhất. Hỗn hợp được chuyển vào bình thủy nhiệt bằng Teflon-thép không gỉ (dung tích 80 mL) và ủ nhiệt ở 200°C trong 11 giờ. Sau phản ứng, bình thủy nhiệt được làm lạnh đến nhiệt độ phòng, lọc và rửa sạch sản phẩm bằng nước và ethanol ba lần. Cuối cùng, sản phẩm được sấy đông khô trong 8 giờ, thu được vật liệu tổ hợp $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{CNC}$. Để so sánh, mẫu CuFe_2O_4 không có CNC cũng được tổng hợp theo điều kiện tương tự.

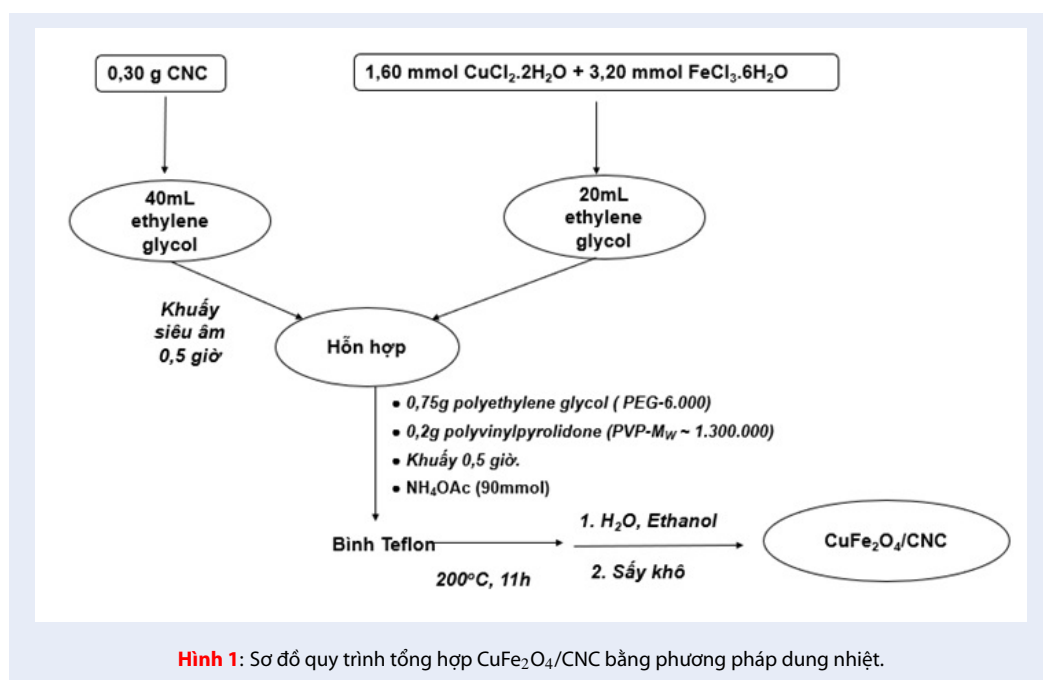
Khảo sát hoạt tính xúc tác phân hủy 4-NP

Hoạt tính xúc tác của vật liệu CuFe_2O_4 và $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{CNC}$ được khảo sát thông qua phản ứng chuyển hóa 4-NP thành 4-AP. Đầu tiên hỗn hợp gồm 10 mL nước khử ion và 250 μL dung dịch 4-NP (0,005 mol.L^{-1}) được trộn với 10 mL dung dịch NaBH_4 (0,5 mol.L^{-1}). Tiếp đến, 750 μL huyền phù của CuFe_2O_4 hoặc $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{CNC}$ (40 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 thụ của đỉnh ở vị trí 400 nm theo thời gian và phương trình đường chuẩn của 4-NP. Phương trình đường chuẩn 4-NP được xây dựng bằng cách đo phổ UV-Vis của các dung dịch 4-NP đã được pha chính xác tại các nồng độ khác nhau. Sự tương quan tuyến tính giữa độ hấp thụ xác định được trên phổ UV-Vis và nồng độ của 4-NP được thể hiện trên Hình 2.



Hình 2: Đồ thị biểu diễn sự tương quan giữa độ hấp thụ và nồng độ 4-NP

Phương trình hồi quy có hệ số tương quan $R^2 = 0,9987 > 0,990$. Giá trị này thỏa định luật Lambert-Beer. Như



vậy, phương trình hồi quy này được dùng là phương trình đường chuẩn trong việc xác định nồng độ 4-NP.

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Phân tích phổ FT-IR

Hình 3 là phổ FT-IR của CMC, CNC, CuFe₂O₄/CNC và CuFe₂O₄. Kết quả cho thấy CNC có hai vùng hấp thụ chính: vùng số sóng thấp từ 850-600 cm⁻¹ và vùng số sóng cao từ 3500-2850 cm⁻¹. Mũi hấp thụ tại số sóng 3400-3300 cm⁻¹ đặc trưng cho dao động kéo dãn của nhóm O-H, mũi bầu và rộng cho thấy sự hình thành các liên kết hydrogen liên phân tử giữa các mạch trong cấu trúc²⁷. Mũi hấp thụ tại số sóng 2910 cm⁻¹ đặc trưng cho dao động kéo dãn của CH₂²⁸. Mũi dao động ở 1640 cm⁻¹ đặc trưng cho dao động biến dạng của nhóm O-H của nước bị hấp phụ trong cellulose²⁸. Hai mũi hấp thụ tại số sóng trong khoảng 1150-1060 cm⁻¹ đặc trưng cho dao động kéo dãn bất đối xứng và đối xứng của C-O-C. Dao động biến dạng (uốn) của C-H cho tín hiệu trong khoảng 1470-1400 cm⁻¹. Mũi phổ đặc trưng cho dao động của liên kết glycosidic giữa các đơn vị glucose trong cellulose được thể hiện trong vùng số sóng khoảng 900 cm⁻¹²⁸. Quá trình thủy phân axit đã loại bỏ bớt các vùng cellulose vô định hình. Do đó, nhiều liên kết C-OH, C-O-C và C-C trên cấu trúc tinh thể đã tương tác với nhau, chính sự tương tác này làm xuất hiện những mũi hấp thụ tại 710 cm⁻¹ và vai yếu tại 750 cm⁻¹²⁹.

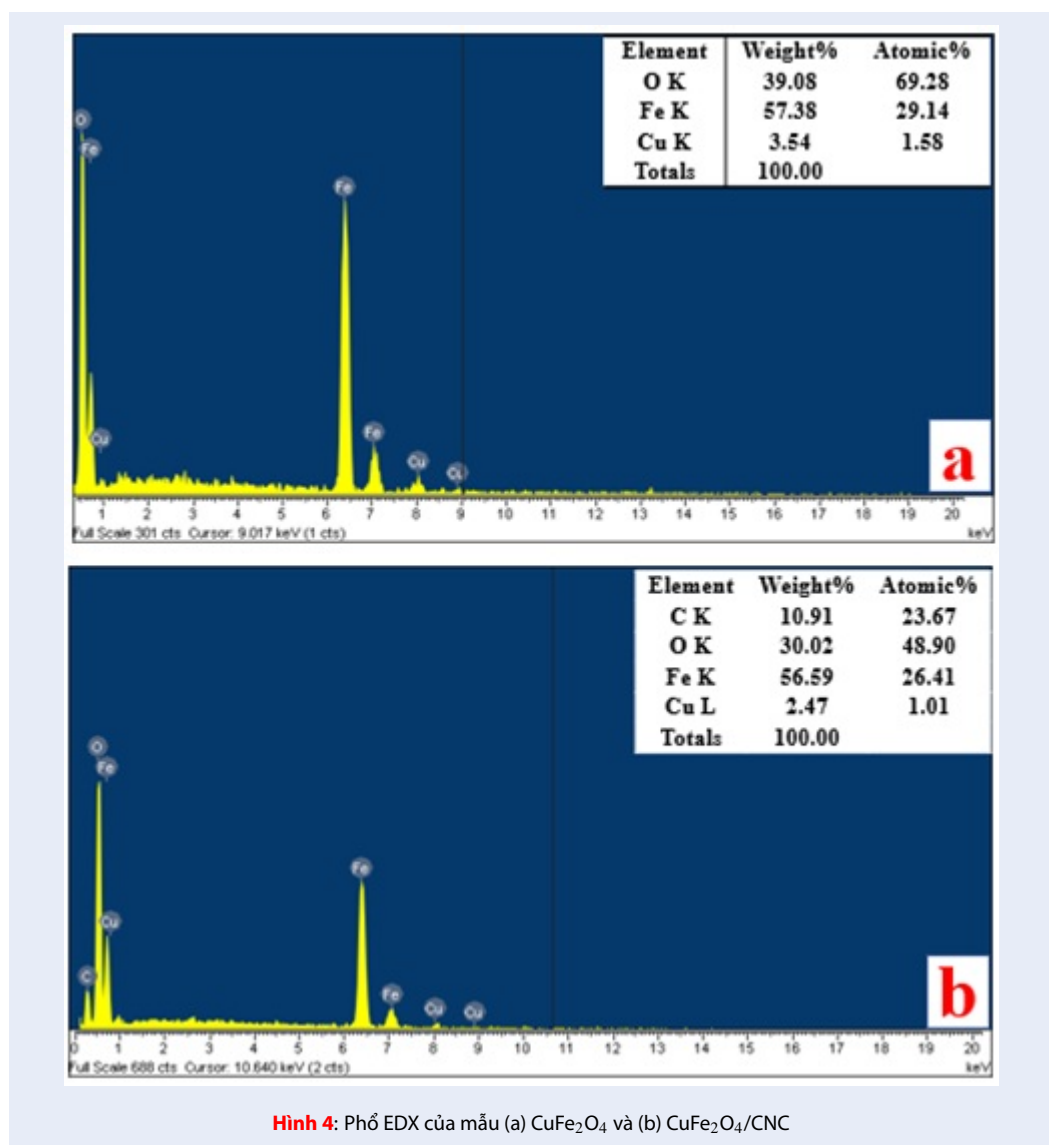
Mũi hấp thụ tại 3440 cm⁻¹ và mũi vai yếu tại 2910 cm⁻¹ trong phổ FT-IR của CuFe₂O₄ (Hình 3d) lần lượt là dao động kéo dãn của liên kết O-H và nhóm -CH₂ của PEG. Sự hình thành của liên kết Fe-O và Cu-O của CuFe₂O₄ được xác định thông qua hai mũi hấp thụ tại 590 và 430 cm⁻¹^{18,30}. Sự xuất hiện của hai mũi hấp thụ này trên phổ FT-IR của mẫu CuFe₂O₄/CNC cho thấy sau quá trình tổng hợp CuFe₂O₄ đã được cố định trên nền CNC.

Phân tích phổ EDX

Kết quả EDX phân tích thành phần của các mẫu CuFe₂O₄ và CuFe₂O₄/CNC trên Hình 4 cho thấy trong mẫu CuFe₂O₄ có các nguyên tố là Cu, Fe và O; riêng mẫu gắn CNC có thêm nguyên tố C. Từ đó, xác minh được sự tồn tại CNC trong mẫu và cũng cho thấy mẫu CuFe₂O₄/CNC tổng hợp được là tinh khiết, không bị nhiễm tạp chất. Tỷ lệ nguyên tố Fe/Cu của mẫu CuFe₂O₄ là 18,5:1 trong khi đó trong mẫu CuFe₂O₄/CNC là 26,15:1. Điều này chứng tỏ pha nền CNC có ảnh hưởng đến quá trình hình thành của CuFe₂O₄.

Phân tích giản đồ XRD

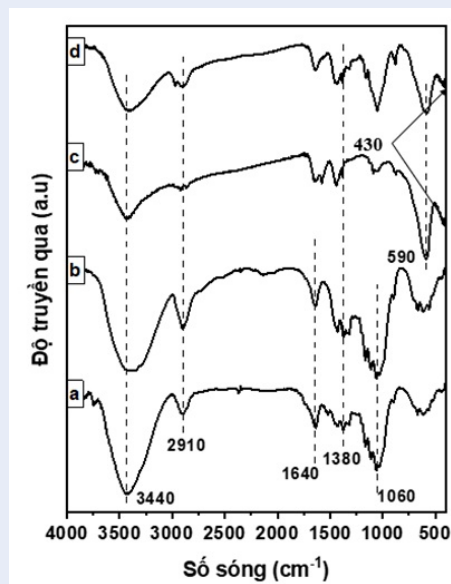
Cấu trúc tinh thể của các mẫu CNC, CuFe₂O₄/CNC và CuFe₂O₄ được xác định qua giản đồ XRD trên Hình 5. Mẫu CNC có cấu trúc cellulose I β với các đỉnh đặc trưng tại góc 2 θ là 14,6° (110); 16,5° (100); 22,5° (200) và 34,6° (004)³¹. CuFe₂O₄ có các đỉnh nhiễu xạ ở 2 θ = 18,5°; 30,2°; 35,6°; 43,0°;



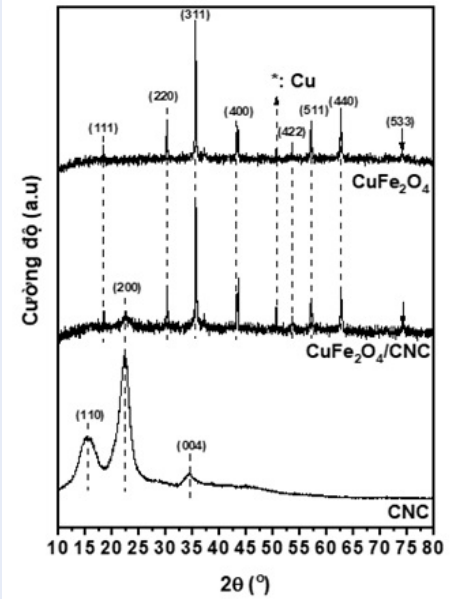
Hình 4: Phổ EDX của mẫu (a) CuFe₂O₄ và (b) CuFe₂O₄/CNC

53,4°; 57,1°; 62,8° và 74,5° đặc trưng cho mặt mạng (111), (220), (311), (400), (422), (511), (440) và (533) thuộc cấu trúc spinel lập phương của CuFe₂O₄ (JCPDS 25-0283)³¹. Ngoài ra, cả mẫu CuFe₂O₄ và CuFe₂O₄/CNC đều có xuất hiện thêm đỉnh nhiễu xạ ở $2\theta = 50,8^\circ$, tương ứng với mặt phẳng tinh thể (200) trong cấu trúc lập phương của Cu (Hình 5). Lý do tồn tại của Cu kim loại là ethylene glycol được sử dụng làm dung môi trong quá trình điều chế CuFe₂O₄ có tính khử mạnh nên một số kim loại đồng Cu²⁺ bị khử xuống Cu trong quá trình chế tạo CuFe₂O₄³¹. Vật liệu Cu có tính chất hóa lý tốt, độ dẫn điện cao cùng chi phí sản xuất thấp nên được ứng dụng khá nhiều trong công nghiệp, nhất là lĩnh vực điện tử. Gần đây, một số báo cáo cho thấy hạt nano đồng có hoạt tính xúc tác cao trong việc khử 4-NP với chất khử NaBH₄.

Hạt nano Cu xúc tác cho quá trình khử 4-NP thành 4-AP rất hiệu quả. Giá trị hằng số tốc độ tối đa khoảng 0,0953 phút⁻¹ được xác định theo phương trình động học giả bậc nhất³². Ngoài ra, phân tử nano Cu có thể xúc tác cho quá trình khử mà không làm giảm đáng kể hoạt tính xúc tác trong bốn chu kỳ của phản ứng³². Giảm độ XRD của CuFe₂O₄/CNC còn xuất hiện thêm đỉnh nhiễu xạ ở góc $2\theta = 22,5^\circ$ tương ứng với mặt mạng (200) của CNC. Qua đó, đã xác minh hạt CuFe₂O₄ đã được cố định trên nền CNC. Kết quả cũng cho thấy cấu trúc tinh thể của CuFe₂O₄ không bị ảnh hưởng bởi pha nền CNC. Khi có CNC trong quá trình tổng hợp, các ion Cu²⁺ và Fe³⁺ sẽ được cố định trên bề mặt của CNC thông qua tương tác tĩnh điện. CuFe₂O₄ sẽ bắt đầu hình thành các mầm kết tinh cố định trên nền CNC, tiếp đến là quá trình phát



Hình 3: Phổ FT-IR của các mẫu (a) CMC, (b) CNC, (c) CuFe₂O₄/CNC và (d) CuFe₂O₄



Hình 5: Giản đồ XRD của các mẫu CNC, CuFe₂O₄/CNC và CuFe₂O₄

triển các tinh thể và từ đó phát triển hạt CuFe₂O₄. Kích thước tinh thể của CuFe₂O₄ và CuFe₂O₄ trên nền CNC được tính toán từ đỉnh nhiễu xạ (311) có cường độ mạnh nhất trên giản đồ XRD theo công thức Debye-Scherrer: $D = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos \theta}$. 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 radian. Kết quả xác định CuFe₂O₄ trong CuFe₂O₄/CNC có kích thước tinh thể là 34,83 nm, cao hơn so với CuFe₂O₄ là 19,80 nm. Điều này sẽ góp phần giúp cho hoạt tính xúc tác của CuFe₂O₄/CNC cao hơn so với CuFe₂O₄ thuần.

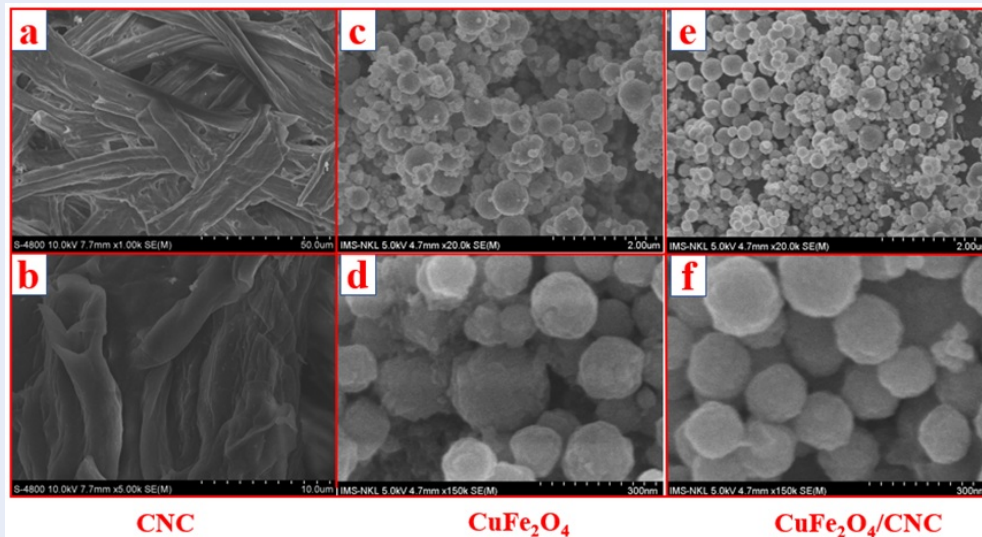
Phân tích ảnh FESEM

Ảnh FESEM cho thấy được hình thái, kích thước hạt cũng như sự phân bố của các hạt. Qua ảnh FESEM (Hình 6) có thể thấy CNC thu được sau quá trình thủy phân cellulose bằng axit HCl có dạng sợi. Trong khi đó các mẫu CuFe₂O₄ và CuFe₂O₄/CNC có dạng hình cầu, kích thước hạt to nhỏ khác nhau. Các hạt có bề mặt tương đối nhẵn, ít gồ ghề. Ngoài ra hạt có cấu trúc xốp do có tác nhân tạo khí là NH₃ sinh ra từ NH₄OAc trong quá trình tổng hợp. Dựa vào ảnh FESEM, có thể ước lượng kích thước hạt chiếm chủ yếu của các mẫu CuFe₂O₄ và CuFe₂O₄/CNC lần lượt là 88 nm và 96 nm. Nguyên nhân kích thước của CuFe₂O₄/CNC lớn hơn so với CuFe₂O₄ có thể được giải thích thông qua cơ chế hình thành vật liệu CuFe₂O₄/CNC được thể hiện trên Hình 7.

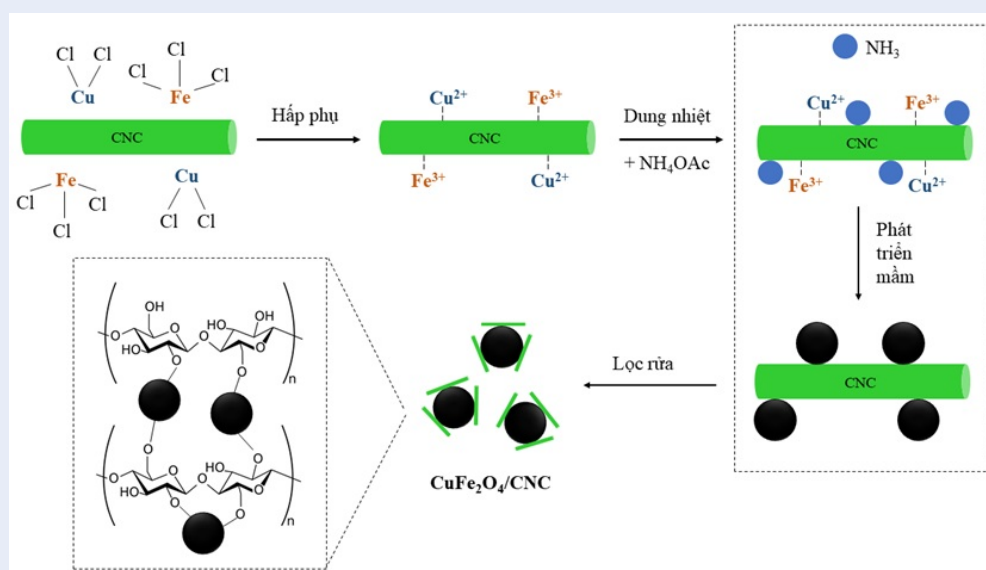
Đầu tiên, dung dịch ethylene glycol có chứa các cation hòa tan là Cu²⁺ và Fe³⁺ được trộn lẫn với hệ huyền phù của CNC trong ethylene glycol. Ở giai đoạn này, các cation Cu²⁺ và Fe³⁺ sẽ được hấp phụ trên bề mặt của CNC thông qua tương tác tĩnh điện giữa các cation mang điện tích dương này và các nhóm hydroxyl mang điện tích âm của CNC. Tiếp đến, các chất bảo vệ bề mặt là PEG và PVP cùng NH₄OAc được thêm vào hỗn hợp phản ứng. Quá trình dung nhiệt xảy ra, NH₄OAc sẽ bị phân hủy và hình thành các bong bóng khí NH₃ gắn trên bề mặt CNC. Ở nhiệt độ cao, các cation Cu²⁺ và Fe³⁺ sẽ hình thành các mầm kết tinh và phát triển thành các tinh thể CuFe₂O₄. Một số hạt CuFe₂O₄ sẽ kết tụ lại và gắn kết trên bề mặt các bong bóng NH₃. Cuối cùng là quá trình gắn kết của CNC trên bề mặt của CuFe₂O₄ (Hình 7). Như vậy, chính do sự gắn kết này đã làm cho kích thước của CuFe₂O₄/CNC lớn hơn so với CuFe₂O₄.

Để khảo sát sự phân bố các nguyên tố trong cấu trúc vật liệu, chúng tôi tiến hành phân tích EDX mapping của mẫu CuFe₂O₄/CNC (Hình 8). Kết quả cho thấy các nguyên tố C, O, Cu và Fe phân bố đồng đều trong toàn bộ khối cấu trúc vật liệu. Kết quả này phù hợp với kết quả FESEM trước đó. Các hạt CuFe₂O₄ tạo thành dưới dạng hạt cầu và được CNC bám dính lên bề mặt trong quá trình dung nhiệt.

Từ kết quả đường cong từ hóa trên Hình 9 cho thấy cả hai mẫu CuFe₂O₄ và CuFe₂O₄/CNC có độ kháng



Hình 6: Ảnh FESEM của các mẫu CNC (a,b), CuFe_2O_4 (c,d) và $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{CNC}$ (e,f) ở các thang đo khác nhau

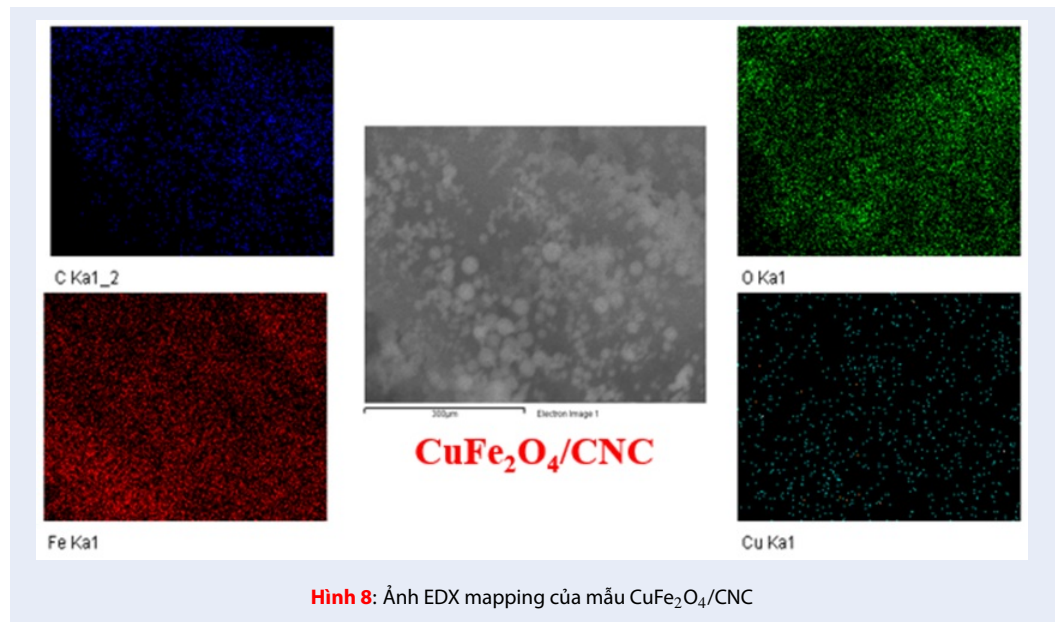


Hình 7: Cơ chế đề nghị cho sự hình thành vật liệu $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{CNC}$

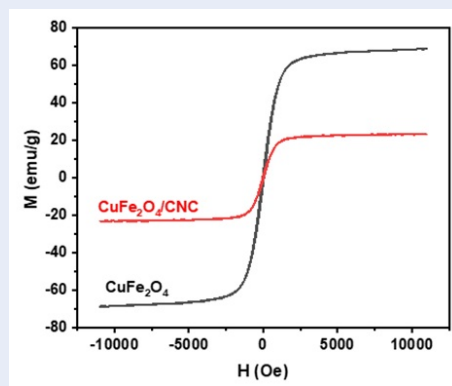
từ thấp với độ trễ không rõ ràng. Khi thêm CNC vào thì giá trị M_s của $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{CNC}$ là $23,14 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$, giảm mạnh so với của CuFe_2O_4 là $68,86 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$. Từ tính của $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{CNC}$ giảm so với CuFe_2O_4 là do CNC là vật liệu không có từ tính, do đó khi có mặt của CNC dẫn đến tính chất từ tổng thể của vật liệu giảm. Tuy nhiên từ tính của vật liệu vẫn đủ lớn để sự tách từ xảy ra nhanh. Kết quả đã chứng minh các hạt không thể hiện tính siêu thuận từ điển hình nhưng xác minh được sự tổng hợp thành công hạt CuFe_2O_4

có tính chất thuận từ³¹.

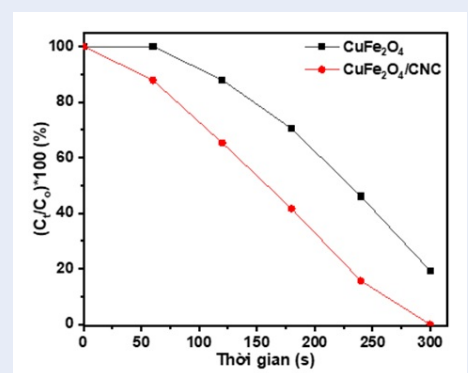
Hoạt tính xúc tác của vật liệu CuFe_2O_4 và $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{CNC}$ được khảo sát trong phản ứng chuyển hóa 4-NP tạo thành 4-AP. Từ kết quả phổ UV-Vis trên Hình 10 cho thấy, cả hai phản ứng khi có chất xúc tác thì mũi hấp thụ ở bước sóng 400 nm, đặc trưng của 4-NP khi có mặt NaBH_4 , đều giảm, kèm theo đó là sự tăng cường độ mũi hấp thụ ở bước sóng 317 nm, là mũi hấp thụ của 4-AP. Quá trình hydrogen hóa 4-NP thành 4-AP xảy ra theo cơ chế



Hình 8: Ảnh EDX mapping của mẫu CuFe₂O₄/CNC



Hình 9: Đường cong từ hóa của CuFe₂O₄ và CuFe₂O₄/CNC



Hình 12: Hàm lượng 4-NP phân hủy theo thời gian trong quá trình phản ứng với chất xúc tác là CuFe₂O₄ và CuFe₂O₄/CNC

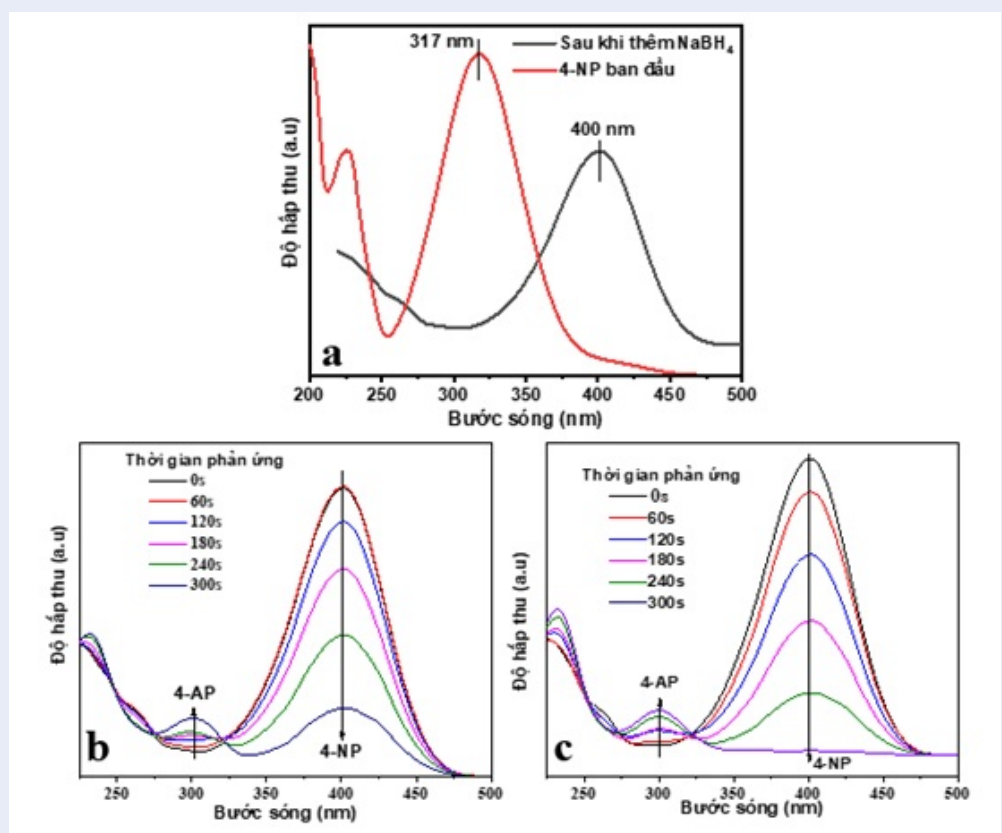
xúc tác dị thể trên bề mặt CuFe₂O₄ và tuân theo mô hình Langmuir-Hinshelwood³³. Khi CuFe₂O₄ được sử dụng cùng với NaBH₄ trong phản ứng khử 4-NP, thì trước tiên BH₄⁻ và 4-NP sẽ khuếch tán từ dung dịch đến hấp phụ trên bề mặt CuFe₂O₄, sau đó CuFe₂O₄ đóng vai trò là chất xúc tác chuyển hydrogen đang sinh từ BH₄⁻ đến 4-NP để thực hiện phản ứng chuyển hóa thành 4-AP^{8,33}. Đây là giai đoạn tốc định của phản ứng. Cuối cùng, sản phẩm 4-AP tạo thành sẽ giải hấp ra khỏi bề mặt của CuFe₂O₄ và khuếch tán vào dung dịch. Cơ chế chi tiết của quá trình hydrogen hóa 4-NP thành 4-AP trên bề mặt CuFe₂O₄ được đề nghị trên Hình 11.

Kết quả cho thấy sau khi tổng hợp CuFe₂O₄ gắn trên CNC thì vật liệu có hoạt tính cao hơn so với CuFe₂O₄

thuần (Hình 12). Theo các kết quả FESEM và XRD, khi có sự hiện diện của CNC, các hạt CuFe₂O₄ có kích thước tinh thể lớn, đồng thời sự gắn kết của CNC trên bề mặt của CuFe₂O₄ đã giúp cho quá trình hấp phụ 4-NP trên bề mặt vật liệu xảy ra tốt hơn, đồng thời làm cho quá trình chuyển hydrogen đang sinh từ BH₄⁻ đến 4-NP để thực hiện phản ứng chuyển hóa thành 4-AP trong giai đoạn tốc định được thuận lợi. Đây có thể là hai nguyên nhân giúp cho CuFe₂O₄/CNC có hoạt tính cao hơn so với CuFe₂O₄ thuần.

KẾT LUẬN

Trong nghiên cứu này, thông qua quá trình dung nhiệt một giai đoạn đơn giản, chúng tôi đã tổng



Hình 10: Phổ UV-Vis của (a) dung dịch 4-NP ban đầu và sau khi thêm NaBH_4 , trong quá trình phản ứng với chất xúc tác là (b) CuFe_2O_4 và (c) $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{CNC}$

hợp thành công vật liệu composite có từ tính cao $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{nano}$ tinh thể cellulose ($\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{CNC}$) nhằm ứng dụng làm xúc tác cho phản ứng khử hợp chất 4-nitrophenol độc hại. Kết quả FESEM và EDX mapping cho thấy các hạt ferrite CuFe_2O_4 từ tính có kích thước khoảng 88 nm được tổng hợp trực tiếp, phân tán đồng đều và được CNC gắn kết trên bề mặt. Khi có CNC trong quá trình tổng hợp, các ion Cu^{2+} và Fe^{3+} sẽ được cố định trên bề mặt của CNC thông qua tương tác tĩnh điện. CuFe_2O_4 sẽ bắt đầu hình thành các mầm kết tinh cố định trên nền CNC, tiếp đến là quá trình phát triển các tinh thể và từ đó phát triển hạt nên hạt thu được sẽ có CNC gắn kết trên bề mặt. Điều này giúp cho $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{CNC}$ có khả năng hấp phụ 4-NP và làm cho quá trình chuyển hydrogen đang sinh từ BH_4^- đến 4-NP trong phản ứng xảy ra tốt. Chính vì lý do đó, vật liệu $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{CNC}$ có hoạt tính khử 4-nitrophenol cao, khi có mặt NaBH_4 . Hợp chất 4-nitrophenol có thể bị khử hoàn toàn tạo thành 4-aminophenol chỉ trong thời gian 5 phút. Nhờ tính chất bền vững với môi trường và có khả năng có lập nhờ có từ tính, vật liệu $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{CNC}$ hứa hẹn là

nhiều xúc tác hiệu quả và có lợi thế trong việc ứng dụng vào lĩnh vực xử lý nước thải.

LỜI CẢM ƠN

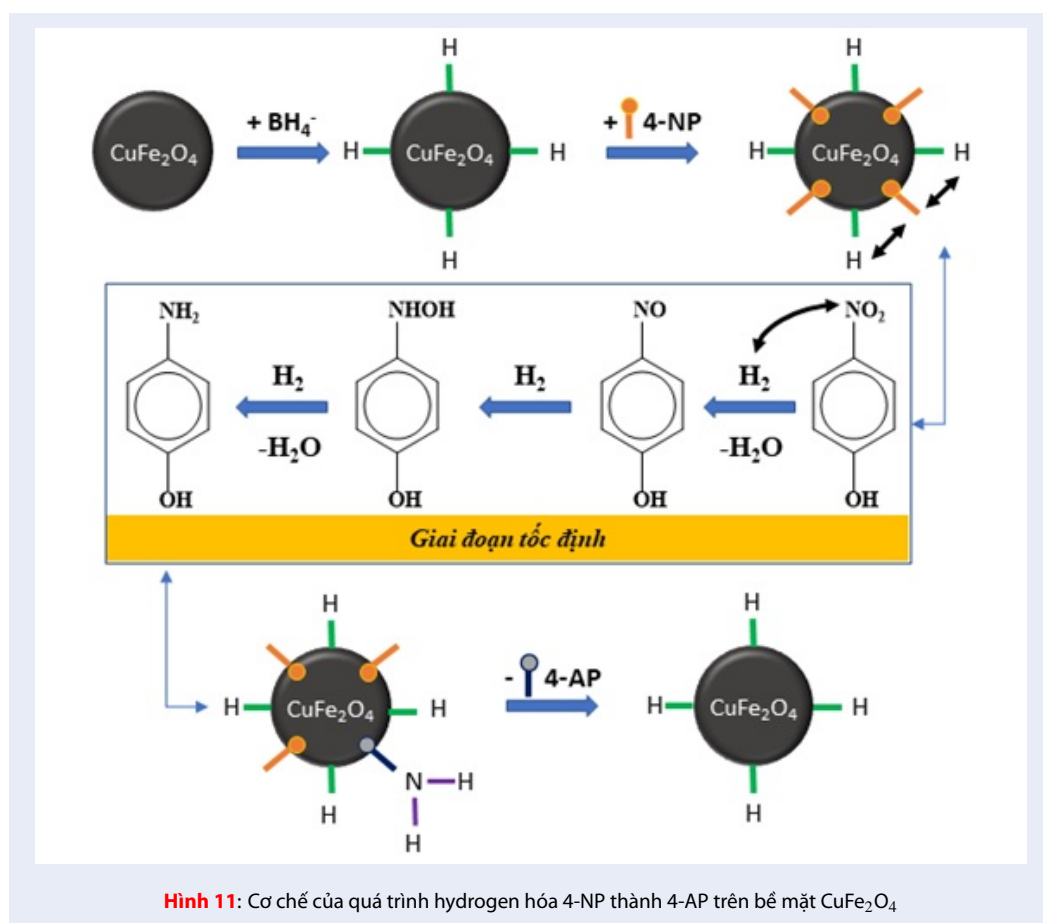
Tác giả xin gửi lời cảm ơn chân thành đến Phòng thí nghiệm Vật liệu đa chức năng, Khoa Khoa học và Công nghệ Vật liệu, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia TP.HCM vì đã tạo điều kiện để thực hiện nghiên cứu này.

DANH MỤC CÁC TỪ VIẾT TẮT

- CNC: Nanocellulose tinh thể
- EDX: Phổ tán sắc năng lượng tia X
- FT-IR: Phổ hồng ngoại biến đổi Fourier
- FESEM: Kính hiển vi điện tử quét độ phân giải cao
- UV-Vis: Phổ tử ngoại khả kiến
- VSM: Từ kế mẫu rung
- 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

Lê Thị Ngọc Hoa, Nguyễn Ngọc Hân, Huỳnh Bảo Trân: thực nghiệm

Vũ Năng An, Lê Văn Hiếu: định hướng nghiên cứu, chuẩn bị bản thảo và chỉnh sửa/phản hồi phản biện, hoàn chỉnh bản thảo.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- Goyal A, Bansal S, Singhal S. Facile reduction of nitrophenols: Comparative catalytic efficiency of MFe₂O₄ (M = Ni, Cu, Zn) nano ferrites. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2014;39:4895-908; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.01.050>.
- 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>.
- Polat K, Aksu ML, Pekel AT. Electroreduction of nitrobenzene to p-aminophenol using voltammetric and semipilot scale preparative electrolysis techniques. *Journal of Applied Electrochemistry*. 2002;32(2):217-23; Available from: <https://doi.org/10.1023/A:1014725116051>.
- Taghavi F, Falamaki C, Shabanov A, Bayrami L, Roumianfar A. Kinetic study of the hydrogenation of p-nitrophenol to p-aminophenol over micro-aggregates of nano-Ni₂B catalyst particles. *Applied Catalysis A: General*. 2011;407(1-2):173-80; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2011.08.036>.
- Chen R, Wang Q, Du Y, Xing W, Xu N. Effect of initial solution apparent pH on nano-sized nickel catalysts in p-nitrophenol hydrogenation. *Chemical Engineering Journal*. 2009;145(3):371-6; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2008.07.042>.
- Ibrahim I, Ali IO, Salama TM, Bahgat A, Mohamed MM. Synthesis of magnetically recyclable spinel ferrite (MFe₂O₄, M= Zn, Co, Mn) nanocrystals engineered by sol gel-hydrothermal technology: High catalytic performances for nitroarenes reduction. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2016;181:389-402; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.08.005>.
- Li Y, Shen J, Hu Y, Qiu S, Min G, Song Z, et al. General flame approach to chainlike MFe₂O₄ spinel (M= Cu, Ni, Co, Zn) nanoaggregates for reduction of nitroaromatic compounds. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2015;54(40):9750-7; Available from: <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5b02090>.
- Feng J, Su L, Ma Y, Ren C, Guo Q, Chen X. CuFe₂O₄ magnetic nanoparticles: A simple and efficient catalyst for the reduction of nitrophenol. *Chemical engineering journal*. 2013;221:16-24; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.02.009>.
- Su L, Qin W, Zhang H, Rahman ZU, Ren C, Ma S, et al. The peroxidase/catalase-like activities of MFe₂O₄ (M= Mg, Ni, Cu) MNPs and their application in colorimetric biosensing of glucose. *Biosensors and Bioelectronics*. 2015;63:384-91; PMID: 25127473. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.bios.2014.07.048>.
- Ren Y, Lin L, Ma J, Yang J, Feng J, Fan Z. Sulfate radicals induced from peroxymonosulfate by magnetic ferrosipinel MFe₂O₄

- (M= Co, Cu, Mn, and Zn) as heterogeneous catalysts in the water. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2015;165:572-8; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.10.051>.
11. Masunga N, Mmelesi OK, Kefeni KK, Mamba BB. Recent advances in copper ferrite nanoparticles and nanocomposites synthesis, magnetic properties and application in water treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2019;7(3):103179; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103179>.
 12. Li Z, Lyu J, Ge M. Synthesis of magnetic Cu/CuFe₂O₄ nanocomposite as a highly efficient Fenton-like catalyst for methylene blue degradation. *Journal of Materials Science*. 2018;53(21):15081-95; Available from: <https://doi.org/10.1007/s10853-018-2699-0>.
 13. Divya KP, Miroshnikov M, Dutta D, Vemula PK, Ajayan PM, John G. In situ synthesis of metal nanoparticle embedded hybrid soft nanomaterials. *Accounts of Chemical Research*. 2016;49(9):1671-80; PMID: 27552443. Available from: <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.6b00201>.
 14. Chook SW, Yau SX, Chia CH, Chin SX, Zakaria S. Carboxylated-nanocellulose as a template for the synthesis of silver nanoprisms. *Applied Surface Science*. 2017;422:32-8; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.05.242>.
 15. Zhang W, Quan B, Lee C, Park S-K, Li X, Choi E, et al. One-step facile solvothermal synthesis of copper ferrite-graphene composite as a high-performance supercapacitor material. *ACS applied materials & interfaces*. 2015;7(4):2404-14; PMID: 25584805. Available from: <https://doi.org/10.1021/am507014w>.
 16. Zhang H, Zhao Y, Liu W, Gao S, Shang N, Wang C, et al. Preparation of magnetically separable Cu₆/7Co₁/7Fe₂O₄-graphene catalyst and its application in selective reduction of nitroarenes. *Catalysis Communications*. 2015;59:161-5; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2014.10.016>.
 17. Zhao Y, He G, Dai W, Chen H. High catalytic activity in the phenol hydroxylation of magnetically separable CuFe₂O₄-reduced graphene oxide. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2014;53(32):12566-74; Available from: <https://doi.org/10.1021/ie501624u>.
 18. Zhang X, Feng M, Qu R, Liu H, Wang L, Wang Z. Catalytic degradation of diethyl phthalate in aqueous solution by persulfate activated with nano-scaled magnetic CuFe₂O₄/MWCNTs. *Chemical engineering journal*. 2016;301:1-11; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.04.096>.
 19. Xiong R, Wang Y, Zhang X, Lu C, Lan L. In situ growth of gold nanoparticles on magnetic γ -Fe₂O₃@ cellulose nanocomposites: a highly active and recyclable catalyst for reduction of 4-nitrophenol. *Rsc Advances*. 2014;4(13):6454-62; Available from: <https://doi.org/10.1039/c3ra46761a>.
 20. Yan W, Chen C, Wang L, Zhang D, Li A-J, Yao Z, et al. Facile and green synthesis of cellulose nanocrystal-supported gold nanoparticles with superior catalytic activity. *Carbohydrate polymers*. 2016;140:66-73; PMID: 26876829. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.12.049>.
 21. Han Y, Wu X, Zhang X, Zhou Z, Lu C. Reductant-free synthesis of silver nanoparticles-doped cellulose microgels for catalyzing and product separation. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. 2016;4(12):6322-31; Available from: <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.6b00889>.
 22. Kaushik M, Li AY, Hudson R, Masnadi M, Li C-J, Moores A. Reversing aggregation: direct synthesis of nanocatalysts from bulk metal. *Cellulose nanocrystals as active support to access efficient hydrogenation silver nanocatalysts*. *Green Chemistry*. 2016;18(1):129-33; Available from: <https://doi.org/10.1039/C5GC01281C>.
 23. Wu X, Lu C, Zhang W, Yuan G, Xiong R, Zhang X. A novel reagentless approach for synthesizing cellulose nanocrystal-supported palladium nanoparticles with enhanced catalytic performance. *Journal of Materials Chemistry A*. 2013;1(30):8645-52; Available from: <https://doi.org/10.1039/c3ta11236e>.
 24. Li Y, Xu L, Xu B, Mao Z, Xu H, Zhong Y, et al. Cellulose sponge supported palladium nanoparticles as recyclable cross-coupling catalysts. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2017;9(20):17155-62; PMID: 28471160. Available from: <https://doi.org/10.1021/acsami.7b03600>.
 25. Tian C, Fu S, Lucia LA. Magnetic Cu_{0.5}Co_{0.5}Fe₂O₄ ferrite nanoparticles immobilized in situ on the surfaces of cellulose nanocrystals. *Cellulose*. 2015;22(4):2571-87; Available from: <https://doi.org/10.1007/s10570-015-0658-3>.
 26. Dong Y-Y, Liu S, Liu Y-J, Meng L-Y, Ma M-G. Ag@ Fe₃O₄@ cellulose nanocrystals nanocomposites: microwave-assisted hydrothermal synthesis, antimicrobial properties, and good adsorption of dye solution. *Journal of Materials Science*. 2017;52(13):8219-30; Available from: <https://doi.org/10.1007/s10853-017-1038-1>.
 27. Aguayo MG, Fernández Pérez A, Reyes G. Isolation and Characterization of Cellulose Nanocrystals from Rejected Fibers Originated in the Kraft Pulping Process. 2018;10(10); PMID: 30961070. Available from: <https://doi.org/10.3390/polym10101145>.
 28. Aguayo M, Fernández Pérez A, Reyes G, Oviedo C, Gacitúa W, Gonzalez R, et al. Isolation and Characterization of Cellulose Nanocrystals from Rejected Fibers Originated in the Kraft Pulping Process. *Polymers*. 2018;10(10):1145; PMID: 30961070. Available from: <https://doi.org/10.3390/polym10101145>.
 29. Oh SY, Yoo DI, Shin Y, Kim HC, Kim HY, Chung YS, et al. Crystalline structure analysis of cellulose treated with sodium hydroxide and carbon dioxide by means of X-ray diffraction and FTIR spectroscopy. *Carbohydrate Research*. 2005;340(15):2376-91; PMID: 16153620. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.carres.2005.08.007>.
 30. Dey C, De D, Nandi M, Goswami MM. A high performance recyclable magnetic CuFe₂O₄ nanocatalyst for facile reduction of 4-nitrophenol. *Materials Chemistry and Physics*. 2020;242:122237; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.122237>.
 31. Zhang S, Zhao D, Hou C, Liang C, Li H. Facile one-pot synthesis of cellulose nanocrystal-supported hollow CuFe₂O₄ nanoparticles as efficient catalyst for 4-nitrophenol reduction. *Journal of Nanoparticle Research*. 2018;20(6):161; Available from: <https://doi.org/10.1007/s11051-018-4259-6>.
 32. Deka P, Deka RC, Bharali P. In situ generated copper nanoparticle catalyzed reduction of 4-nitrophenol. *New Journal of Chemistry*. 2014;38(4):1789-93; Available from: <https://doi.org/10.1039/c3nj01589k>.
 33. Wunder S, Polzer F, Lu Y, Mei Y, Ballauff M. Kinetic Analysis of Catalytic Reduction of 4-Nitrophenol by Metallic Nanoparticles Immobilized in Spherical Polyelectrolyte Brushes. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2010;114(19):8814-20; Available from: <https://doi.org/10.1021/jp101125j>.

Magnetic recoverable CuFe_2O_4 /cellulose nanocrystal composite as an efficient catalyst for 4-nitrophenol reduction

Vu Nang An*, Le Thi Ngoc Hoa, Nguyen Ngoc Han, Huynh Bao Tran, Le Van Hieu



Use your smartphone to scan this QR code and download this article

ABSTRACT

CuFe_2O_4 /cellulose nanocrystal (CuFe_2O_4 /CNC) composite featured high magnetic activity was prepared by a facile and one-pot solvothermal method. Based on the solvothermal condition, nanometer-sized magnetic CuFe_2O_4 ferrite particles (CuFe_2O_4 NPs) were directly synthesized and CNC was coated on the surfaces of CuFe_2O_4 NPs. The composition, structure, morphology, and magnetic property of prepared CuFe_2O_4 /CNC material were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), X-ray diffraction (XRD), field emission scanning electron microscope (FESEM), energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX), ultraviolet-visible spectroscopy (UV-Vis), and vibrating-sample magnetometer (VSM). FESEM and EDX mapping results showed that CuFe_2O_4 NPs had a uniform size of 88 nm and were immobilized on the CNC. The catalytic activity of CuFe_2O_4 /CNC was tested in the catalytic reduction of 4-nitrophenol in aqueous solution. After immersion treatment by NaBH_4 , the CuFe_2O_4 /CNC composite exhibited high catalytic efficiency in reducing 4-nitrophenol to 4-aminophenol. The 4-nitrophenol could be fully reduced in less than 5 minutes. The high catalytic activity was attributed to the easy accessibility of the 4-NP ions by CNC and CuFe_2O_4 active sites. Owing to its environmental sustainability and being recoverable by magnetic force, CuFe_2O_4 /CNC is suggested to be a promising catalyst with potential applications in wastewater treatment.

Key words: cellulose nanocrystals, magnetic CuFe_2O_4 nanoparticles, one-pot solvothermal, 4-nitrophenol reduction

University of Science, VNU-HCM,
Vietnam

Correspondence

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

Email: vnan@hcmus.edu.vn

History

- Received: 26-2-2021
- Accepted: 15-9-2021
- Published: 01-11-2021

DOI : 10.32508/stdjns.v5i4.1025



Copyright

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



Cite this article : An VN, Hoa LT N, Han NN, Tran HB, Hieu LV. **Magnetic recoverable CuFe_2O_4 /cellulose nanocrystal composite as an efficient catalyst for 4-nitrophenol reduction.** *Sci. Tech. Dev. J. - Nat. Sci.*; 5(4):1593-1604.