

# Tổng hợp và khảo sát hoạt tính xúc tác Fenton quang hóa của vật liệu tổ hợp giữa nanocellulose và CuO

Vũ Năng An\*, Lê Thị Ngọc Hoa, Nguyễn Thị Mỹ Linh, Lê Tiến Khoa, Lê Văn Hiếu



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

## TÓM TẮT

Vật liệu nanocomposite dựa trên sự kết hợp giữa các oxit kim loại có cấu trúc nano và cellulose đang mở ra rất nhiều triển vọng cho việc ứng dụng của loại vật liệu này trong lĩnh vực năng lượng tái tạo và xử lý nước thải. Trong nghiên cứu này, chúng tôi tổng hợp nanocellulose (CNC) từ nguồn nguyên liệu bã mía, một phụ phẩm nông nghiệp dồi dào tại Việt Nam, thông qua quá trình axit formic/ peroxyformic và thủy phân axit tại áp suất khí quyển. Vật liệu thu được được khảo sát thành phần hóa học, cấu trúc tinh thể và hình thái học. Kết quả nhiễu xạ tia X (XRD) cho thấy hàm lượng pha tinh thể của mẫu tăng lên sau các giai đoạn xử lý. CNC thu được có dạng sợi với đường kính và chiều dài trung bình lần lượt là 10 nm và 410 nm. CNC sau đó được sử dụng làm giá mang để tổng hợp CuO có cấu trúc nano bằng phương pháp kết tủa trong dung dịch. Hoạt tính xúc tác Fenton quang hóa được đánh giá thông qua quá trình phân hủy Methylene Blue với tác nhân oxy hóa là H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dưới ánh sáng mặt trời. Khả năng phân hủy Methylene Blue của vật liệu tổ hợp giữa CNC và CuO là 98% trong 150 phút. Tác nhân H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> không những đóng vai trò ngăn cản hiệu quả sự tái hợp giữa electron và lỗ trống mà còn góp phần tạo thêm nhiều gốc tự do •OH hoạt tính, từ đó làm tăng hiệu quả xúc tác.

**Từ khóa:** Bã mía, quá trình axit formic/ peroxyformic, nano tinh thể cellulose, phụ phẩm nông nghiệp, xúc tác Fenton quang hóa

## MỞ ĐẦU

Ngày nay sự gia tăng dân số cùng các hoạt động công nghiệp của con người đòi hỏi nhu cầu về nước ngày càng nhiều, song song đó là quá trình sản sinh ra những nguồn nước thải. Nguồn nước thải được xuất phát từ nhiều nguồn khác nhau như: công nghiệp, sinh hoạt đô thị, nông nghiệp... Tùy thuộc vào loại chất ô nhiễm có trong nước thải mà lựa chọn công nghệ xử lý khác nhau<sup>1</sup>. Nước thải công nghiệp thường chứa các chất ô nhiễm hữu cơ hoặc vô cơ, như là phẩm nhuộm<sup>2</sup>, các hợp chất có chứa phenol<sup>3</sup>, và các kim loại nặng<sup>4</sup>. Tại những nước đang phát triển, phẩm nhuộm là một trong những chất ô nhiễm được thải ra môi trường hàng năm với số lượng lớn. Lượng phẩm nhuộm thải ra nếu không được xử lý bằng quy trình phù hợp sẽ trộn lẫn với nguồn nước trong sông, suối, ao, hồ..., tiếp đến là xâm nhập xuống những mạch nước ngầm làm ô nhiễm cảnh quan môi trường và gây độc hại đến đời sống của con người. Cụ thể như khi tiếp xúc, phơi nhiễm với Methylene Blue (MB), một loại phẩm nhuộm gốc cation, sẽ gây ra những triệu chứng như bông mắt, khó thở, buồn nôn, ói mửa, đổ mồ hôi trộm, rối loạn tâm thần cùng các bệnh lý về thần kinh khác<sup>1</sup>. Do đó việc xử lý loại bỏ MB, cũng như các loại phẩm nhuộm khác trước khi

thải ra môi trường là vô cùng quan trọng. Trong suốt hơn ba thập kỷ qua, một số phương pháp vật lý, hóa học và sinh học đã được nghiên cứu và công bố trong việc loại bỏ phẩm nhuộm và làm sạch nguồn nước. Trong số những phương pháp này, về mặt thực tiễn và khả năng ứng dụng trên quy mô lớn, thì phương pháp phân hủy phẩm nhuộm thông qua xúc tác quang hóa thu hút được sự quan tâm nhiều nhất.

Trong những năm gần đây, các hạt có cấu trúc nano (NPs), đặc biệt là kim loại và oxit kim loại, ứng dụng trong lĩnh vực xúc tác đã thu hút được sự quan tâm đặc biệt nhờ vào những tính chất điện tử độc đáo, hoạt tính xúc tác linh hoạt và diện tích bề mặt cao. Trong số những NPs của kim loại và oxit kim loại, đồng oxit (CuO) NPs, với kích thước và hình thái khác nhau, là những chất xúc tác hứa hẹn nhờ vào hiệu quả xúc tác cao đối với một số phản ứng hóa học (tổng hợp dimethyldichlorosilane, phản ứng mở vòng, phân hủy phẩm nhuộm...) <sup>5</sup> và chi phí tổng hợp rẻ hơn so với những hạt nano kim loại quý khác là Ag và Au. CuO là một chất bán dẫn loại p với năng lượng vùng cấm hẹp 1,7 eV và có các tính chất quang học, từ tính và tính chất điện nổi bật. CuO đã được áp dụng trong các lĩnh vực khác nhau như quang xúc tác<sup>6</sup>, cảm biến khí<sup>7,8</sup>, chất siêu dẫn nhiệt độ cao, pin lithium<sup>9</sup> và pin mặt trời<sup>10</sup>. Trong số đó, những nghiên cứu về sử dụng đơn

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: 03-6-2020
- Ngày chấp nhận: 06-4-2021
- Ngày đăng: 30-4-2021

DOI: 10.32508/stdjns.v5i2.918



### 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 V N, Hoa L T N, Linh N T M, Khoa L T, Hiếu L V. Tổng hợp và khảo sát hoạt tính xúc tác Fenton quang hóa của vật liệu tổ hợp giữa nanocellulose và CuO. *Sci. Tech. Dev. J. - Nat. Sci.*; 5(2):1055-1067.

chất CuO làm chất quang xúc tác hiện tại còn khá ít vì oxit này không có khả năng tạo ra các gốc  $\bullet$ OH (tác nhân chính trong việc phân hủy các hợp chất hữu cơ ô nhiễm) với số lượng lớn. Có nhiều phương pháp đã được áp dụng để tăng cường hiệu suất phân hủy quang xúc tác của CuO. Trong số đó, việc cho thêm  $H_2O_2$  vào phản ứng đã được chứng minh là một phương pháp hiệu quả. Đồng (Cu) cũng có thể cải thiện hiệu suất phân hủy thông qua các phản ứng Fenton quang hóa. Chính vì vậy, trong nghiên cứu của Yan Zhang và các cộng sự<sup>11</sup>, CuO tinh thể dạng sợi đã được tổng hợp bằng phương pháp electrospinning. Một loạt các thông số thí nghiệm đã được nghiên cứu một cách có hệ thống cho thấy quá trình Fenton quang hóa của các sợi CuO có sự kết hợp  $H_2O_2$  rất hiệu quả cho sự phân hủy của phẩm nhuộm MO.

Ngoài ra, một nhược điểm nữa của CuO NPs là không bền, dễ bị tái tụ tập lại do có diện tích bề mặt lớn và năng lượng bề mặt cao. Khả năng xúc tác của các NPs có liên quan trực tiếp với diện tích bề mặt của xúc tác nên chính quá trình tụ tập này làm giảm hoạt tính xúc tác. Để khắc phục nhược điểm trên CuO NPs được chế tạo thành những cấu trúc đặc trưng như vi hạt hình bông hoa (flower-like microsphere)<sup>5</sup>, con nhím (urchin)<sup>12</sup> và cấu trúc hạt nano rỗng (hollow nanospheres)<sup>13</sup>. CuO đã được Meshram và cộng sự<sup>14</sup> tổng hợp dưới các dạng hình thái có cấu trúc nano khác nhau và khảo sát tính chất quang xúc tác của các vật liệu này. Behrouz và cộng sự<sup>15</sup> cũng đã tổng hợp các cấu trúc nano CuO hình hoa và các hạt nano CuO ở dạng cụm nhỏ có hoạt tính xúc tác tốt đối với phẩm nhuộm Rhodamine B (RhB) dưới bức xạ tia UV.

Những phương pháp chế tạo CuO NPs có hình dạng đặc thù như vậy thường đòi hỏi quy trình và thiết bị phức tạp. Phương pháp thứ hai là tổng hợp CuO gắn lên một giá mang. Với phương pháp này, CuO được nghiên cứu để kết hợp với các hợp chất khác với mục đích xử lý ô nhiễm nước thải, như CuO/ZnO<sup>16,17</sup>, CuO/TiO<sub>2</sub><sup>18</sup>, CuO/SnO<sub>2</sub><sup>19</sup>, CuO/BiVO<sub>4</sub><sup>20</sup>, CuO/graphene<sup>21</sup> và CuO/Clinicoptilolite<sup>22</sup>. Trong trường hợp này, hoạt tính xúc tác của CuO NPs có thể bị giảm đáng kể do trong các quy trình này NPs thường được đặt trong những chất mang hoặc chất nền có diện tích bề mặt tương đối nhỏ, điều này dẫn đến sự tiếp cận của xúc tác với chất phản ứng gặp khó khăn. Với mục đích tận dụng được hết những ưu điểm về chức năng xúc tác của CuO NPs, các nhà khoa học đang rất quan tâm đến việc tìm ra vật liệu mới đóng vai trò là giá mang cho CuO NPs.

Cellulose, loại polymer tự nhiên có trữ lượng phong phú nhất trên Trái đất, đã cho thấy những ứng dụng hứa hẹn trong lĩnh vực xúc tác với vai trò làm giá

mang để tổng hợp các hạt kim loại hay oxit kim loại<sup>23</sup>. Cellulose có thể được cô lập từ nhiều nguồn thực vật khác nhau như các loài cây thân gỗ, cây thân thảo, cotton, các loài tảo hay có thể được tổng hợp từ một số chủng vi khuẩn. Trong số các dẫn xuất của cellulose thì nanocellulose (CNC) thu hút được rất nhiều sự quan tâm của các nhà nghiên cứu trên thế giới nhờ vào độ kết tinh cao, có khả năng phân hủy sinh học và nhiều tính chất độc đáo khác như: độ tinh thấp, tỷ trọng thấp<sup>24</sup> và độ bền cơ học cao, gần với độ bền cơ học lý thuyết của cellulose<sup>25</sup>. Xúc tác gắn trên giá mang nanocellulose sẽ giúp cho quá trình thu hồi và tái sử dụng dễ dàng. Hướng nghiên cứu này được tiếp cận dựa trên một số lý do như sau<sup>24</sup>: (i) Nanocellulose bền nhiệt, có diện tích bề mặt cao và khả năng chức hóa bề mặt thông qua những phản ứng hóa học, (ii) Các nhóm chức trên bề mặt của nanocellulose, chủ yếu là hydroxyl và nhóm ester sulfate, là những nhóm có khả năng khử những ion của kim loại để tạo kim loại ở kích thước nanomet, hơn nữa cấu trúc kết tinh cao và tính thù tính của nanocellulose cũng sẽ đóng vai trò hiệu quả trong quá trình xúc tác. (iii) Hệ huyền phù của nanocellulose trong nước rất bền, từ đó góp phần ổn định những xúc tác gắn trên bề mặt. (iv) Cuối cùng là nanocellulose có nguồn gốc sinh học, có khả năng phân hủy sinh học, không độc hại và có khả năng áp dụng trên quy mô công nghiệp.

Theo hiểu biết của chúng tôi việc nghiên cứu tổng hợp và khảo sát hoạt tính xúc tác quang hóa của vật liệu tổ hợp giữa nanocellulose và CuO NPs cho đến nay vẫn còn khá ít. Trong nghiên cứu này, chúng tôi tổng hợp nanocellulose bằng phương pháp hóa học từ nguồn phụ phẩm bã mía Việt Nam. Sau đó nanocellulose được sử dụng làm giá mang để tổng hợp CuO NPs bằng phương pháp kết tủa hóa học. Hoạt tính xúc tác Fenton quang hóa của vật liệu được khảo sát thông qua phản ứng phân hủy MB dưới điều kiện ánh sáng tự nhiên tại nhiệt độ phòng.

## VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP

### Vật liệu

Nguồn nguyên liệu bã mía được thu gom từ khu vực Đại học Quốc Gia - Linh Trung - Thủ Đức. Bã mía thô ban đầu có màu trắng ngà vàng, được cắt bỏ phần cứng giữa các mắt mía và phơi khô. Sau đó, bã mía được nghiền thành bột mịn để sử dụng cho các bước xử lý tiếp theo. NaOH, HCOOH,  $H_2O_2$  và  $H_3PO_4$  đều là hóa chất thương mại có xuất xứ Trung Quốc. Tiền chất của đồng là Đồng (II) Nitrate Trihydrat ( $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ ) và phẩm nhuộm Methylene Blue ( $C_{16}H_{18}N_3ClS$ ) cũng đều là dạng thương mại của Trung Quốc. 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 phân tích được nghiền mịn và sấy 24 giờ ở 80°C, tiếp đến được ép viên với KBr theo tỷ lệ khối lượng mẫu và KBr là 1:100 ở lực nén 250 kN và phân tích trên máy quang phổ TENSOR 27 (Bruker, Đức) trong vùng số sóng từ 4000 cm<sup>-1</sup> đến 400 cm<sup>-1</sup> với độ phân giải là 4 cm<sup>-1</sup>.

Mẫu khô dạng bột được phân tích nhiễu xạ tia X (D2 PHARSER, Bruker) với góc quét 2θ từ 10° đến 80° và bước chuyển 0,02°/phút. Độ kết tinh của mẫu được tính theo công thức (1)<sup>26</sup>:

$$CrI(\%) = 1 - \frac{I_{am}}{I_{002}} \cdot 100 \quad (1)$$

Trong đó, I<sub>002</sub> là cường độ của mũi cao nhất tại 2θ = 22,5°, I<sub>am</sub> là cường độ của mũi nhiễu xạ thấp nhất tại 2θ = 18°.

Phương pháp phân tích SEM được dùng để đánh giá hình thái bề mặt vật liệu và được thực hiện trên thiết bị S-4800 với thế gia tốc 10kV. Hàm lượng nguyên tố hiện diện trên bề mặt được xác định thông qua phổ EDX, sử dụng hệ EMAX ENERGY kết hợp trên thiết bị S-4800. Ảnh hiển vi điện tử truyền qua (TEM) được chụp trên thiết bị JEOL JEM-1400 (Nhật Bản). Trước khi phân tích, mẫu CNC được phân tán trong nước (0,01 mg/mL) bằng siêu âm trong 30 phút, sau đó một giọt của hệ huyền phù này được đưa lên lưới đồng và phủ lên một lớp carbon mỏng, tiếp đến mẫu được sấy khô trước khi phân tích.

Phổ UV-Vis của các dung dịch MB được đo bằng máy UV-Vis V-670, trong vùng bước sóng từ 200 -800 nm, với tốc độ 400 nm/phút.

### Cô lập cellulose từ bã mía và thủy phân tạo CNC

Quá trình tổng hợp CNC được tiến hành tuần tự qua 4 bước theo như kết quả nghiên cứu trước đây của nhóm chúng tôi<sup>27</sup> bao gồm xử lý axit HCOOH, xử lý axit peroxyformic (PFA), tẩy trắng bằng hỗn hợp NaOH/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> và thủy phân axit H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. 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, mẫu được khuấy trộn đều trong 2 giờ với HCOOH 90 % (tỉ lệ giữa khối lượng sợi và thể tích axit HCOOH 90 % là 1:15) ở 100°C. Sau khi quá trình kết thúc, mẫu được lọc, rửa nhiều lần bằng nước nóng và sấy khô ở 80°C trong 6 giờ. Bã mía sau xử lý axit tiếp tục được khuấy hoàn lưu với dung dịch PFA (90 % HCOOH, 4 % H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 6 % H<sub>2</sub>O) ở 80°C trong 2 giờ. Sản phẩm của quá trình này được lọc, rửa lại lần

lượt với axit formic 80%, nhiều lần bằng nước cất và sau đó sấy khô ở 80°C trong 12 giờ. Giai đoạn thứ ba là tẩy trắng bằng hỗn hợp NaOH/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Cụ thể, mẫu 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<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30% (khối lượng chiếm 40% khối lượng sợi) được thêm vào từ từ và hỗn hợp được khuấy ở 80°C trong 1 giờ. Sản phẩm sau đó 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 sợi màu trắng sáng. Sợi sau đó được thủy phân bằng dung dịch axit phosphoric 64% (tỷ lệ khối lượng sợi: thể tích axit là 1:15) ở 100°C trong 90 phút. Huyền phù sau khi thủy phân được tiến hành ly tâm trong nước khử ion tại lực ly tâm RCF là 4124 xg trong 10 phút. Bước ly tâm này được thực hiện nhiều lần đến khi dung dịch trung hòa có pH = 7. Sau đó, ly tâm tiếp 2 lần bằng acetone. 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.

### Điều chế CuO

Hòa tan 6,04g muối Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.3H<sub>2</sub>O vào 50mL nước cất được dung dịch Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 0,5M. Dung dịch được khuấy ở 90°C trong 1 giờ. Nhỏ thật chậm 50mL dung dịch NaOH 1M vào, sau đó tiếp tục khuấy trong 3 giờ ở 90°C. Cuối cùng sản phẩm được lọc, rửa nhiều lần bằng nước và sấy khô.

### Điều chế CuO/ CNC

Hỗn hợp (50mL dung dịch Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.3H<sub>2</sub>O 0,5M + 1,15g CNC) được khuấy ở 90°C trong 1 giờ. Nhỏ thật chậm 50mL dung dịch NaOH 1M vào, sau đó tiếp tục khuấy trong 3 giờ ở 90°C. Cuối cùng lọc, rửa sản phẩm nhiều lần bằng nước và sấy khô.

## KẾT QUẢ THẢO LUẬN

### Phân tích phổ FTIR

Phổ FTIR của mẫu bã mía thô, mẫu xử lý axit HCOOH, mẫu xử lý PFA, mẫu tẩy trắng và CNC được thể hiện trên Hình 1. Nhìn chung các phổ thể hiện rõ ràng các nhóm chức hiện diện trong cấu trúc của sợi thực vật với các đỉnh phổ và dải phổ có số sóng trong khoảng 1270-1020 cm<sup>-1</sup>, là các dao động đặc trưng của nhóm C–O–C (liên kết ether của vòng pyranose) có trong hợp chất polysaccharide<sup>28</sup>. Tính chất ưa nước của sợi thực vật được đặc trưng bởi một dải phổ rộng tại 3418 cm<sup>-1</sup>, đây là vùng dao động mạnh của nhóm hydroxyl<sup>29</sup>. Đỉnh phổ tại 2918 cm<sup>-1</sup> đặc trưng cho dao động kéo giãn của liên kết C–H hiện diện trong hầu hết các thành phần hữu cơ bao gồm cả α-cellulose, hemicellulose và lignin<sup>30</sup>. Đỉnh phổ tại

1739  $\text{cm}^{-1}$  quan sát được đối với mẫu bã mía thô cho thấy sự hiện diện của nhóm acetyl hoặc nhóm ester có trong thành phần hemicellulose hoặc nhóm carboxyl của axit ferulic và axit p-coumeric trong thành phần lignin<sup>31,32</sup>. Đỉnh phổ đặc trưng cho dao động biến dạng liên kết O–H các phân tử nước hấp phụ được quan sát thấy trong vùng số sóng từ 1650 – 1630  $\text{cm}^{-1}$ <sup>33</sup>. Đỉnh 1459  $\text{cm}^{-1}$  ứng với dao động biến dạng của các nhóm  $-\text{CH}_2-$ . Đỉnh quan sát được tại 1330  $\text{cm}^{-1}$  là dao động biến dạng bất đối xứng của liên kết C–H. Các đỉnh trong khoảng 1200-950  $\text{cm}^{-1}$  là do dao động kéo giãn của liên kết C–O<sup>34</sup>. Sự dao động khung C–O–C của vòng pyranose làm xuất hiện một dải nổi bật tại 1047  $\text{cm}^{-1}$ <sup>30</sup>. So sánh mẫu trước và sau tẩy trắng cho thấy, cường độ của dải này tăng lên, chứng tỏ hàm lượng cellulose tinh khiết tăng. Cường độ đỉnh 865  $\text{cm}^{-1}$  trong phổ FTIR của các mẫu qua từng bước xử lý ngày càng tăng. Đây chính là đỉnh đặc trưng cho cấu trúc của cellulose. Đỉnh này nhỏ và nhọn đặc trưng cho dao động biến dạng  $-\text{C}_1-\text{H}$  kết hợp với dao động uốn của O–H trong liên kết  $\beta$ -glycoside<sup>29</sup>.

Kết quả FTIR sau bước xử lý PFA chứng tỏ đã loại bỏ hầu hết hemicellulose và một phần lignin. Hàm lượng lignin vẫn còn nhiều trong sợi, cản trở bề mặt liên kết của thành phần  $\alpha$ -cellulose, lignin là thành phần khó loại bỏ nhất có trong sợi tự nhiên. Do đó để loại bỏ hầu hết lignin, sợi phải được trải qua bước tiếp theo được gọi là bước “tẩy trắng”, quá trình này còn có thể gọi là delignin hóa, là một bước quan trọng và cần thiết để xử lý các thành phần còn sót lại trong sợi<sup>31,35</sup>. Dựa vào phân tích phổ FTIR của mẫu CNC và mẫu sợi thô ta thấy rằng đỉnh 1739  $\text{cm}^{-1}$  đã không còn trong phổ của mẫu cellulose, như vậy quá trình tẩy trắng loại bỏ hemicellulose và lignin đã đạt hiệu quả. Cả hai phổ đều xuất hiện đỉnh tại vùng số sóng khoảng 1640-1650  $\text{cm}^{-1}$ . Các đỉnh này liên quan đến sự hấp thụ hơi ẩm tạo liên kết hydrogen liên phân tử của nhóm OH đặc trưng trên các thành phần của sợi thực vật với các phân tử nước trong không khí. Bên cạnh đó, đỉnh 1061  $\text{cm}^{-1}$  và đỉnh 898  $\text{cm}^{-1}$  có trong mẫu CNC là dao động kéo giãn C–O–C của vòng pyranose và liên kết  $\beta$ -glycoside, có cường độ cao và rõ ràng chứng tỏ rằng CNC thực sự chứa thành phần cellulose.

Phổ FTIR của hai mẫu CuO và CuO/CNC (Hình 2) cho thấy xuất hiện 2 đỉnh hấp thụ tại vị trí 1371  $\text{cm}^{-1}$  và 1049  $\text{cm}^{-1}$ , đây là tín hiệu kéo giãn và biến dạng của liên kết Cu–OH<sup>36</sup>. Tín hiệu hấp thụ tại vị trí 608  $\text{cm}^{-1}$  và 525  $\text{cm}^{-1}$  là tín hiệu dao động đặc trưng của liên kết Cu–O. Như vậy kết quả FTIR thu được cho thấy ở cả 2 mẫu CuO và CuO/CNC đều có sự tạo thành oxit đồng, đỉnh tín hiệu mạnh cho thấy thành phần của đồng trong sản phẩm CuO/CNC chiếm tỷ lệ cao<sup>37</sup>.

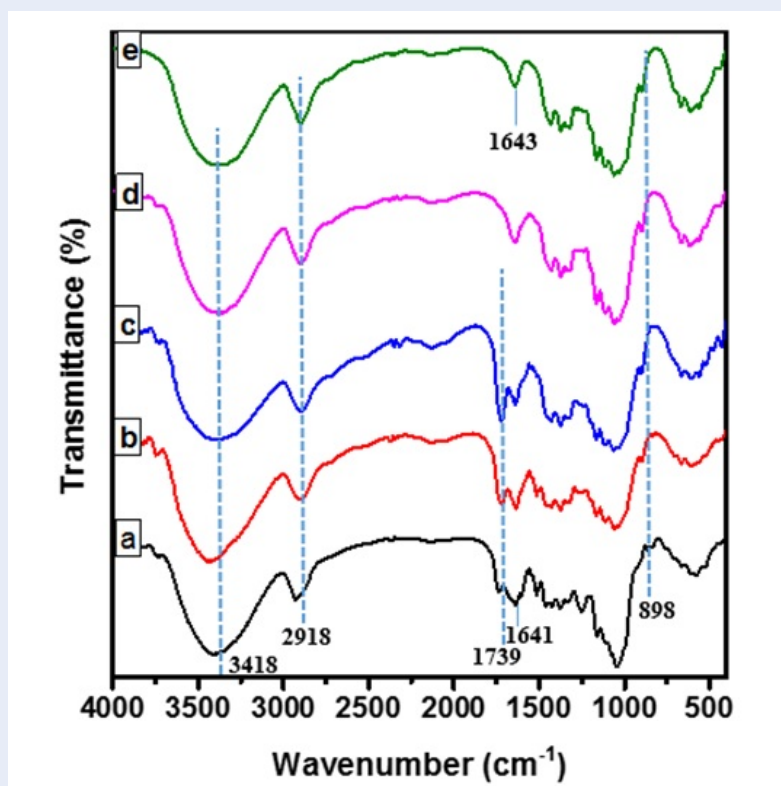
## Phân tích giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD)

Hình 3 là giản đồ XRD của các mẫu bã mía thô, mẫu tẩy trắng và CNC. Giản đồ XRD của cellulose (mẫu tẩy trắng) và CNC bao gồm ba đỉnh nhiễu xạ tại các vị trí  $2\theta$  lần lượt là 16,5°, 22,6° và 34,5°, những đỉnh nhiễu xạ này đặc trưng cho cấu trúc của tinh thể cellulose-I, ứng với các mặt mạng (110), (200) và (004)<sup>38,39</sup>. Kết quả XRD cho thấy bã mía thô ban đầu sau các quá trình xử lý axit, xử lý PFA và tẩy trắng, các đỉnh nhiễu xạ đã trở nên sắc nét và có cường độ cao. Nguyên nhân là do mẫu bã mía thô ban đầu chứa các thành phần vô định hình như hemicellulose, lignin với hàm lượng đáng kể; sau các quá trình xử lý các thành phần trên đã được loại bỏ, chỉ còn thành phần cellulose tinh khiết với tính chất của một polysaccharide bán kết tinh. Do đó cấu trúc tinh thể của mẫu tăng lên.

Độ kết tinh của các mẫu được tính toán dựa vào giản đồ XRD theo công thức (1). Kết quả cho thấy độ kết tinh của bã mía thô là 35,6%, sau quá trình tẩy trắng mẫu cellulose có độ kết tinh là 68,3% và sau quá trình thủy phân là 72,5%. Cấu trúc của chuỗi cellulose bao gồm các vùng kết tinh (cấu trúc trật tự) xen kẽ với vùng vô định hình (cấu trúc lỏng lẻo). Những vùng vô định hình này dễ dàng bị axit tấn công trong quá trình thủy phân. Trong giai đoạn này, ion  $\text{H}_3\text{O}^+$  sẽ thâm nhập vào các vùng vô định hình, thúc đẩy sự thủy phân và cắt đứt các liên kết glycoside của cellulose, từ đó loại bỏ vùng vô định hình, và giữ lại vùng kết tinh. Do đó, mẫu sau khi thủy phân độ kết tinh được cải thiện lên đến 72,5%.

Giản đồ XRD của CuO (Hình 4) được tổng hợp bằng phương pháp kết tủa cho thấy hai đỉnh đặc trưng có cường độ cao tại  $2\theta = 35,6^\circ$  và  $2\theta = 38,7^\circ$  tương ứng với mặt tinh thể (-111) và (111) trong cấu trúc monoclinic của CuO. Những đỉnh tương ứng với các mặt tinh thể (110), (-202), (020), (202), (-113), (-311), và (220) của CuO xuất hiện với cường độ thấp hơn tại các vị trí  $2\theta = 32,7^\circ, 48,8^\circ, 53,4^\circ, 58,2^\circ, 61,6^\circ, 66,3^\circ$  và  $68,0^\circ$ . Ngoài ra đỉnh nhiễu xạ tương ứng với mặt phẳng (400) còn phát hiện thấy tại  $2\theta = 75,5^\circ$ <sup>40,41</sup>. Sự xuất hiện của các đỉnh nhiễu xạ tại các vị trí  $2\theta$  tương tự trong mẫu CuO/CNC cho thấy các hạt CuO đã gắn lên được giá mang là CNC.

Tuy nhiên không quan sát thấy các đỉnh đặc trưng cho tinh thể của CNC trong mẫu CuO/CNC. Điều này có thể được giải thích là do sự khác nhau của yếu tố tán xạ nguyên tử cũng như quá trình đồng kết tủa trong môi trường kiềm ở 90°C đã làm giảm độ kết tinh của CNC, do đó làm giảm cường độ các đỉnh nhiễu xạ trong CuO/CNC<sup>42</sup>.



Hình 1: Phổ FTIR của (a) Bã mía thô, (b) Bã mía xử lý axit HCOOH, (c) Bã mía xử lý PFA, (d) Bã mía tẩy trắng và (e) CNC.

### Phân tích ảnh SEM, TEM và phổ EDX

Hình 5 là kết quả ảnh TEM của mẫu huyền phù CNC. Về mặt hình thái học, CNC có dạng hình que hay sợi nhỏ với kích thước khoảng 10-20 nm, các sợi CNC có xu hướng kết tụ lại với nhau thành đám lớn do tương tác giữa các sợi cellulose với nhau.

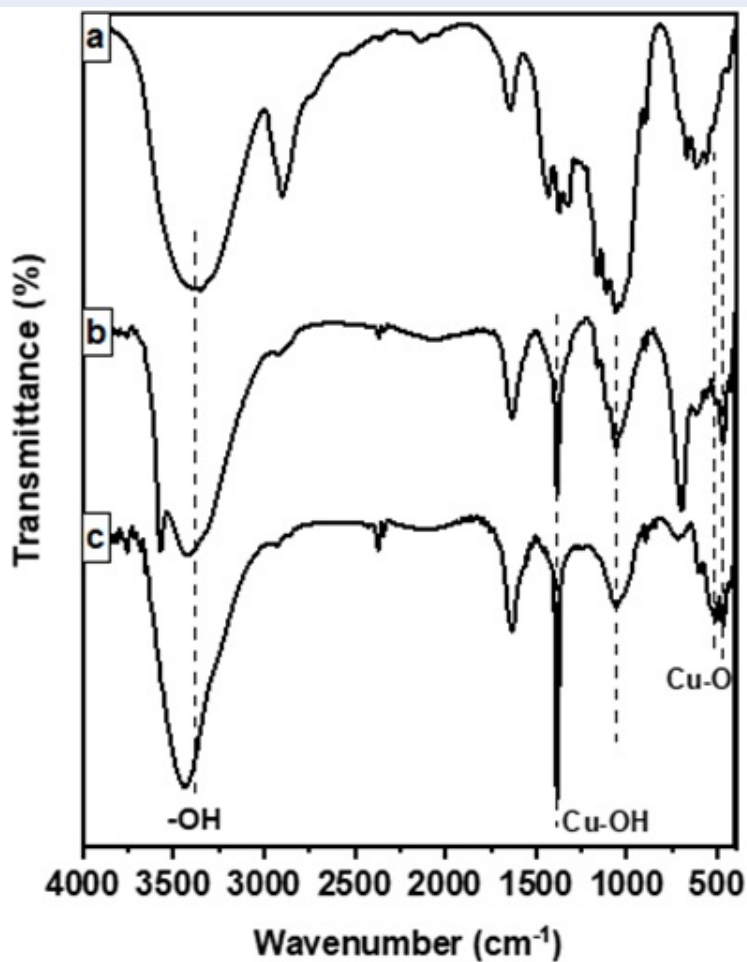
Ảnh SEM thu được của CNC (Hình 6a) cho thấy CNC sau quá trình tách chiết từ bã mía và thủy phân có dạng sợi ngắn. Kết quả trên là phù hợp với hình thái học của sợi sau khi được khảo sát bằng ảnh TEM, ngoài ra phổ EDX (Hình 7a) cũng cho thấy CNC thu được có độ tinh khiết cao, thông qua hàm lượng nguyên tử C (49,76%) và O (50,24%). Kết quả EDX của mẫu CuO/CNC (Hình 7b) cũng xác nhận việc gắn CuO trên giá mang CNC thông qua sự có mặt của nguyên tử Cu, với hàm lượng nguyên tử 15,46%. Ảnh SEM cho thấy CuO được tổng hợp dựa trên dung dịch Cu<sup>2+</sup> và NaOH có dạng phiến mảnh (Hình 6b).

Tuy nhiên khi sử dụng CNC làm giá mang thì CuO thu được có dạng hạt cầu với đường kính ~ 150nm và bám dính trên bề mặt của CNC (Hình 6c, d). Vai trò giá mang của CNC đã ảnh hưởng đến quá trình phát triển của tinh thể CuO, dẫn đến CuO thu được trong trường hợp này có dạng hạt cầu chứ không phải dạng phiến như lúc đầu.

### Khảo sát khả năng phân hủy Methylene Blue của CuO và CuO/CNC

Khả năng phân hủy Methylene Blue (MB) của CuO và CuO/CNC được khảo sát theo quy trình như sau. Đầu tiên, 100mL dung dịch MB nồng độ 20ppm được khuấy trong bóng tối với 0,05 g CuO hoặc CuO/CNC và 2mL dung dịch H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30% tại nhiệt độ phòng trong 1 giờ để đạt cân bằng hấp phụ - giải hấp phụ. Tiếp đến, hỗn hợp được tiếp tục khuấy dưới sự chiếu sáng của ánh sáng mặt trời trong khoảng thời gian từ 9 giờ đến 12 giờ sáng. Hệ phản ứng được giữ ổn định tại nhiệt độ phòng trong suốt quá trình khảo sát. Ngoài ra song song với quá trình khảo sát khả năng phân hủy MB của hạt nano CuO, một hệ dung dịch MB 20ppm không có bất kỳ chất xúc tác nào và một hệ dung dịch MB 20ppm chỉ có thêm dung dịch H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> cũng được thực hiện. Hàm lượng MB được xác định nhờ phổ UV-Vis bằng cách đo độ hấp thụ của dung dịch MB sau các khoảng thời gian phản ứng khác nhau và kết quả được thể hiện trên Hình 8. Từ giá trị độ hấp thụ và dựa vào đường chuẩn của MB để xác định nồng độ MB còn lại trong dung dịch. Khả năng phân hủy MB được tính theo công thức (2):

$$\text{Khả năng phân hủy} = \frac{C_t}{C_0} \times 100 \quad (2)$$

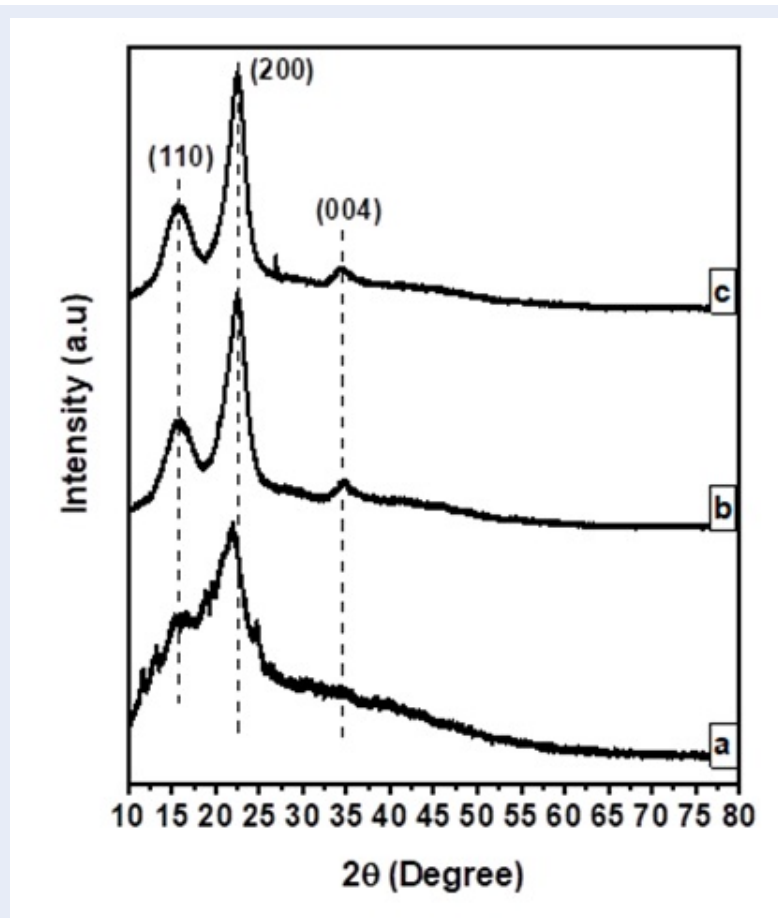


Hình 2: Phổ FTIR của (a) CNC, (b) CuO/CNC và (c) CuO.

Trong đó  $C_t$  và  $C_o$  lần lượt là nồng độ tại thời điểm  $t$  và nồng độ ban đầu của MB.

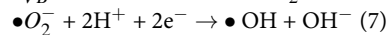
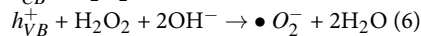
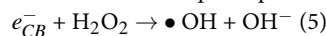
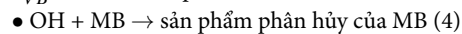
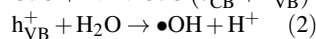
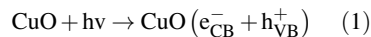
Tổng hợp tất cả kết quả khảo sát, tốc độ phân hủy MB của mỗi loại xúc tác theo thời gian được hiển thị trên Hình 9. Từ kết quả thu được cho thấy trong môi trường ban ngày, dưới điều kiện ánh sáng mặt trời thì dung dịch MB gần như không bị thay đổi nồng độ. Khi thêm  $H_2O_2$  30% vào dung dịch MB thì nồng độ MB giảm nhanh trong thời gian ngắn và sau đó không thay đổi, điều này cho thấy  $H_2O_2$  phản ứng với MB như một phản ứng hóa học bình thường, thời gian phản ứng ngắn (ít hơn 30 phút). Khi không có mặt của  $H_2O_2$  trong dung dịch thì khả năng phân hủy MB của CuO/CNC tốt hơn so với CuO, nhận thấy qua việc nồng độ MB trong dung dịch có chứa CuO/CNC giảm mạnh hơn trong 30 phút đầu tiên. Như đã đề cập đến trong kết quả ảnh SEM (Hình 6c, d), CuO được tổng hợp trên giá mang CNC có dạng hạt cầu và phân tán đều trên bề mặt của CNC. Điều này có thể

giúp cho sự tương tác của CuO với các phân tử MB thuận lợi hơn so với CuO ở dạng phiến mảnh, được tổng hợp khi không có CNC. Kết quả là khả năng phân hủy MB của CuO/CNC tốt hơn so với CuO thuần. Sau 2,5 giờ phản ứng, khả năng phân hủy MB của CuO và CuO/CNC trong dung dịch tương ứng là 60% và 62%. Khi có mặt của  $H_2O_2$  thì kết quả vẫn theo một chiều hướng đó là khả năng phân hủy MB của CuO/CNC cũng tốt hơn CuO và tốt hơn nhiều so với trường hợp không có mặt của  $H_2O_2$ . Cụ thể tại thời điểm 2,5 giờ phản ứng, khả năng phân hủy MB khi có mặt  $H_2O_2$  của CuO và CuO/CNC lần lượt là 80% và 98%. Cơ chế về vai trò của  $H_2O_2$  trong việc gia tăng hoạt tính quang xúc tác của CuO đã được Zhang và các cộng sự<sup>11</sup> đề nghị,  $H_2O_2$  không chỉ đóng vai trò ngăn chặn sự tái hợp của cặp electron-lỗ trống mà dưới ánh sáng kích thích còn tạo thêm các gốc  $\bullet OH$ . Chính các gốc tự do này đã tham gia vào quá trình phân hủy MB. Hình ảnh minh họa cơ chế được thể hiện trong



Hình 3: Giản đồ XRD của (a) Bã mía thô, (b) Bã mía tẩy trắng và (c) CNC.

Hình 10.



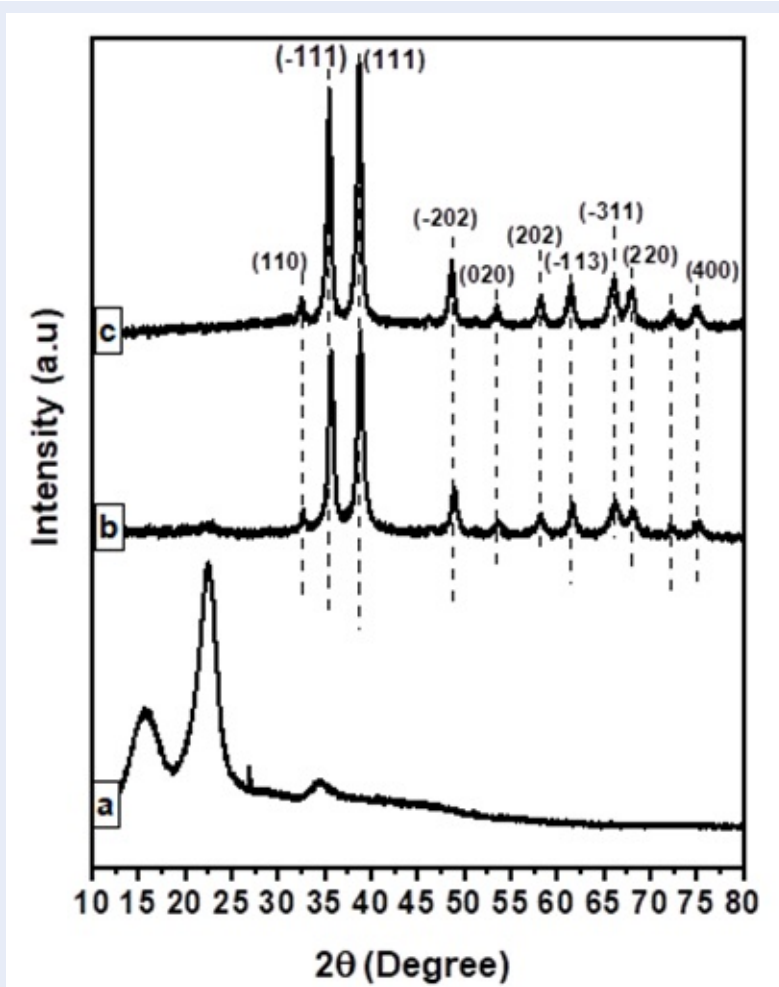
Khi CuO hấp thụ bức xạ ánh sáng, electron từ vùng hóa trị (VB) được kích thích sẽ nhảy lên vùng dẫn (CB), hình thành  $e_{CB}^-$  và để lại các lỗ trống tại VB, gọi là  $h_{VB}^+$  (Phương trình (1)). Các  $h_{VB}^+$  có thể phản ứng với  $\text{H}_2\text{O}$  để tạo ra gốc hydroxyl ( $\bullet\text{OH}$ ) hoặc trực tiếp oxy hóa MB (Phương trình (2) và (3)). Tuy nhiên, các  $e_{CB}^-$  của CuO không khử được  $\text{O}_2$  thành dạng  $\bullet\text{O}_2^-$  ( $E_{\text{O}_2/\bullet\text{O}_2}^0 = -0,046 \text{ eV}$ ). Với  $E^o = +3,06 \text{ eV}$ ,  $\bullet\text{OH}$  là một chất oxy hóa mạnh và có thể phân hủy MB thành các hợp chất phân tử vô cơ nhỏ<sup>11</sup>. Do đó,  $\bullet\text{OH}$  chỉ có thể oxy hóa MB trong cơ chế quang xúc tác của CuO (Phương trình (4)). Không có chất nhận electron trong phản ứng này,  $e_{CB}^-$  có xu hướng giảm và tái

hợp lại với  $h_{VB}^+$ , dẫn đến hoạt tính quang xúc tác kém do đó MB bị phân hủy bởi các CuO chỉ 60%.

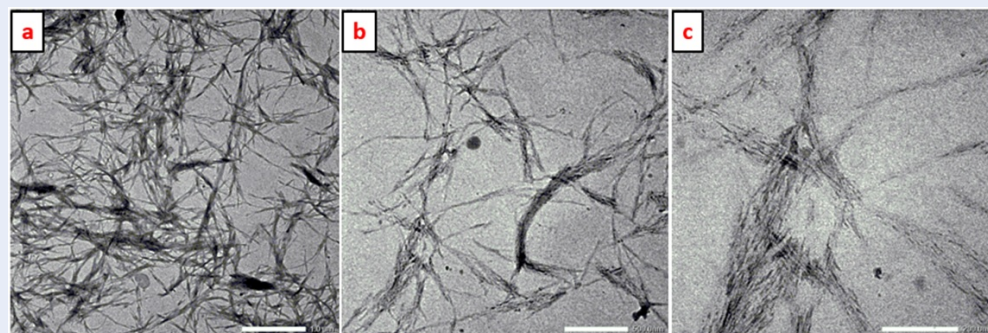
Khi  $\text{H}_2\text{O}_2$  được thêm vào trong quá trình. Một mặt,  $\text{H}_2\text{O}_2$  có thể phản ứng với  $e_{CB}^-$  và  $h_{VB}^+$  để tạo ra các  $\bullet\text{OH}$  hoạt tính mạnh và  $\bullet\text{O}_2^-$  (Phương trình (5) và (6)). Gốc tự do  $\bullet\text{O}_2^-$  tiếp tục phản ứng với  $\text{H}_2\text{O}_2$  tạo  $\bullet\text{OH}$  (Phương trình (7)). Sau đó, các gốc  $\bullet\text{OH}$  oxy hóa MB thành các hợp chất phân tử vô cơ nhỏ. Tác nhân  $\text{H}_2\text{O}_2$  không những đóng vai trò ngăn cản sự tái hợp hiệu quả giữa electron và lỗ trống mà còn góp phần tạo thêm nhiều gốc tự do  $\bullet\text{OH}$  hoạt tính, từ đó làm tăng hiệu quả xúc tác.

## KẾT LUẬN

Chúng tôi đã cô lập được cellulose, sau khi loại bỏ các thành phần lignin và hemicellulose từ nguyên liệu bã mía bằng phương pháp axit formic/ peroxyformic. Tiếp đến, cellulose được thủy phân bằng dung dịch axit phosphoric 64% để loại bỏ những vùng vô định hình trong mạch cellulose và thu được CNC có độ kết tinh cao. Kết quả ảnh TEM xác định CNC có dạng

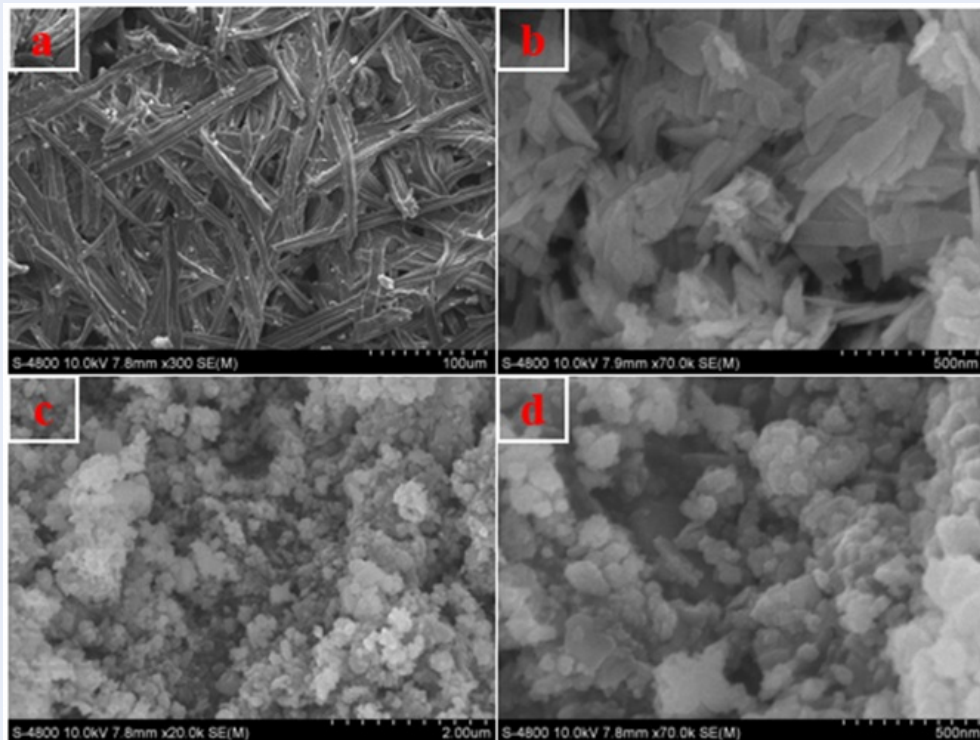


Hình 4: Giảm đồ XRD của (a) CNC, (b) CuO/CNC và (c) CuO.

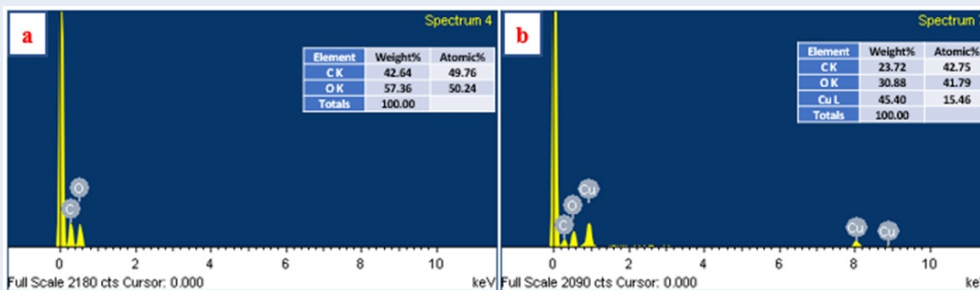


Hình 5: Ảnh TEM của mẫu huyền phù nanocellulose sau khi thủy phân axit ở các thang đo a) 1  $\mu\text{m}$ , b) 500 nm và c) 200 nm.





Hình 6: Ảnh SEM của a) CNC, b) CuO và c), d) CuO/CNC.



Hình 7: Phổ EDX của a) CNC và b) CuO/CNC.

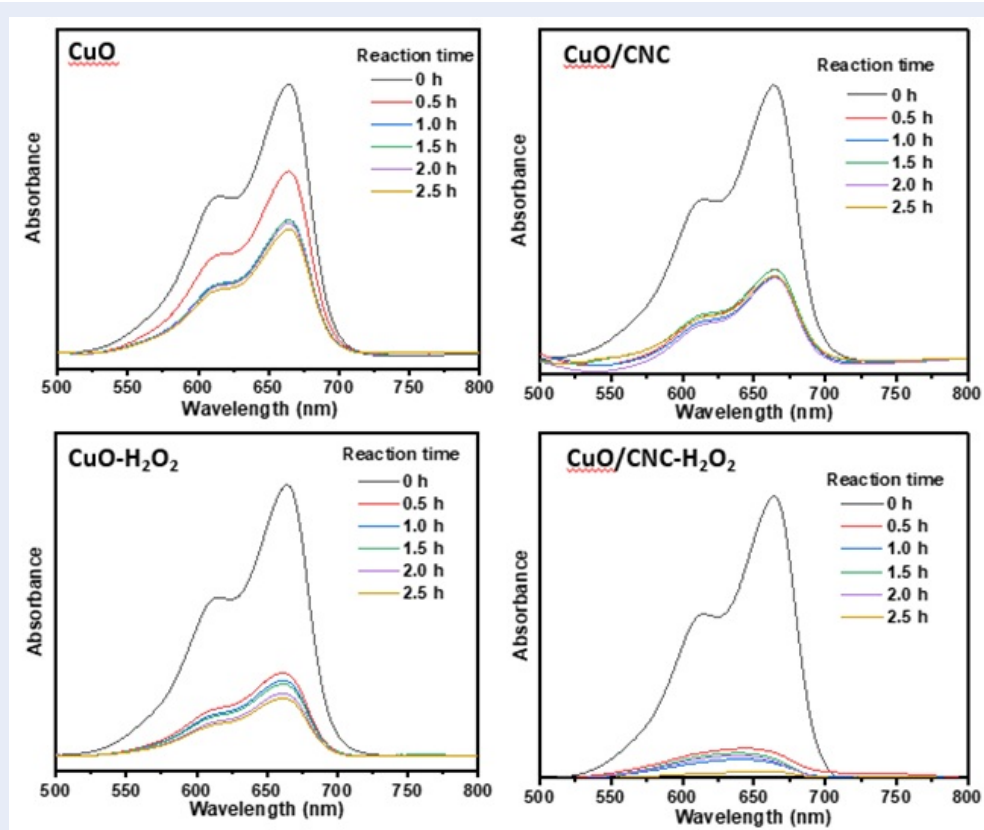
sợi với đường kính và chiều dài trung bình lần lượt là 10 nm và 410 nm. Vật liệu tổ hợp giữa CuO và CNC được tổng hợp bằng phương pháp kết tủa hóa học, có khả năng phân hủy MB trong dung dịch tốt hơn so với CuO thuần. Khi có mặt H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, sau 2,5 giờ phản ứng, khả năng phân hủy MB của CuO/CNC tăng từ 62 lên 98%. Hợp chất H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> không những tham gia phản ứng với electron và lỗ trống, nhờ đó ngăn cản sự tái hợp của hai tác nhân này, mà còn tạo thêm nhiều gốc tự do •OH hoạt tính, từ đó làm tăng hiệu quả xúc tác.

### LỜI CẢM ƠN

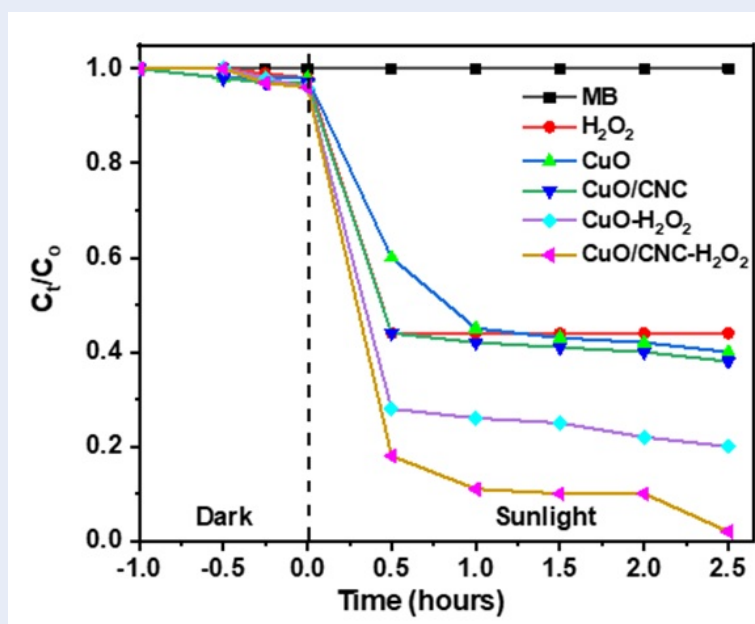
Nghiên cứu được tài trợ bởi Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG-HCM trong khuôn khổ Đề tài mã số T2020-25. Tác giả cũng xin gửi lời cảm ơn chân thành đến Phòng thí nghiệm Vật liệu đa chức năng, khoa Khoa học và Công nghệ Vật liệu, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia TP.HCM vì đã tạo điều kiện để thực hiện nghiên cứu này.

### DANH MỤC TỪ VIẾT TẮT

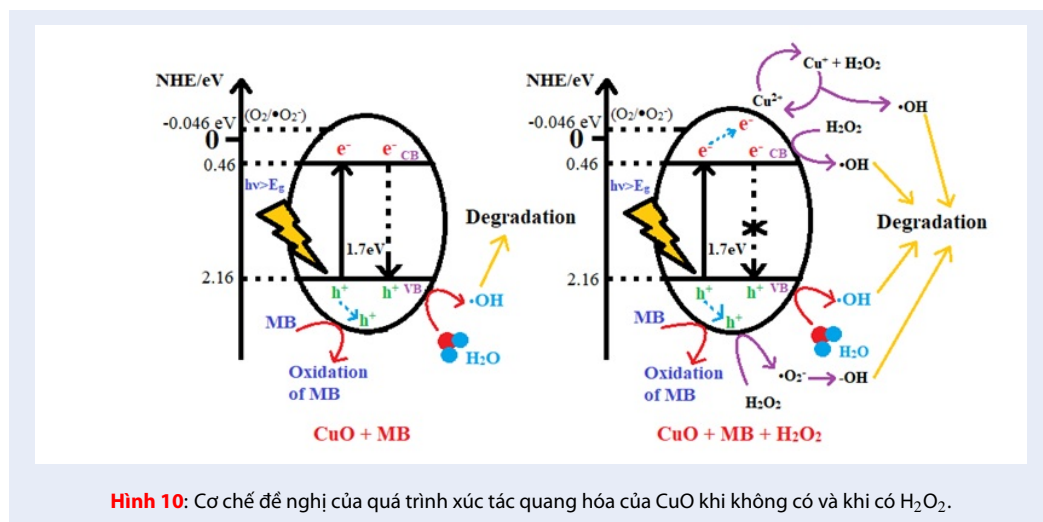
CNC: Nanocellulose tinh thể  
 FTIR: Phổ hồng ngoại biến đổi Fourier



Hình 8: Phổ UV-Vis của MB theo thời gian phản ứng khi sử dụng các hệ xúc tác khác nhau.



Hình 9: Đồ thị biểu diễn quá trình phân hủy MB theo thời gian của các hệ xúc tác khác nhau.



Hình 10: Cơ chế đề nghị của quá trình xúc tác quang hóa của CuO khi không có và khi có H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

MB: Methylene Blue

PFA: Acid Peroxyformic

SCB: Bã mía

SEM: Kính hiển vi điện tử quét

TEM: Kính hiển vi điện tử truyền qua

UV-Vis: Phổ tử ngoại khả kiến

## TUYÊN BỐ XUNG ĐỘT LỢI ÍCH

Nhóm tác giả cam kết không có xung đột lợi ích.

## ĐÓNG GÓP CỦA CÁC TÁC GIẢ

Vũ Năng An, Lê Thị Ngọc Hoa, Nguyễn Thị Mỹ Linh: thực nghiệm

Vũ Năng An, Lê Tiến Khoa, Lê Văn Hiếu: chuẩn bị bản thảo và chỉnh sửa/phản hồi phản biện, hoàn chỉnh bản thảo.

## TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Batmaz R, Mohammed N, Zaman M, Minhas G, Berry RM, Tam KC. Cellulose nanocrystals as promising adsorbents for the removal of cationic dyes. *Cellulose*. 2014;21(3):1655-65; Available from: <https://doi.org/10.1007/s10570-014-0168-8>.
2. 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>.
3. 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).
4. 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>.
5. Zhou Z, Lu C, Wu X, Zhang X. Cellulose nanocrystals as a novel support for CuO nanoparticles catalysts: facile synthesis and their application to 4-nitrophenol reduction. *RSC Advances*. 2013;3(48):26066-73; Available from: <https://doi.org/10.1039/c3ra43006e>.

6. Jiang H-Q, Endo H, Natori H, Nagai M, Kobayashi K. Fabrication and efficient photocatalytic degradation of methylene blue over CuO/BiVO<sub>4</sub> composite under visible-light irradiation. *Materials Research Bulletin*. 2009;44(3):700-6; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2008.06.007>.
7. Li Y, Liang J, Tao Z, Chen J. CuO particles and plates: Synthesis and gas-sensor application. *Materials Research Bulletin*. 2008;43(8):2380-5; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2007.07.045>.
8. Herrán J, G<sup>o</sup>Mandayo G, Ayerdi I, Castaño E. Influence of silver as an additive on BaTiO<sub>3</sub>-CuO thin film for CO<sub>2</sub> monitoring. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2008;129(1):386-90; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.snb.2007.08.036>.
9. Zhang Z, Chen H, Che H, Wang Y, Su F. Facile synthesis of high surface area hedgehog-like CuO microspheres with improved lithium storage properties. *Materials Chemistry and Physics*. 2013;138(2):593-600; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2012.12.024>.
10. Huang J, Fu G, Shi C, Wang X, Zhai M, Gu C. Novel porous CuO microrods: synthesis, characterization, and their photocatalysis property. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 2014;75(9):1011-6; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2014.02.009>.
11. Zhang Y, He J, Shi R, Yang P. Preparation and photo-Fenton-like activities of high crystalline CuO fibers. *Applied Surface Science*. 2017;422:1042-51; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.06.034>.
12. Sun S, Zhang X, Sun Y, Zhang J, Yang S, Song X, et al. A facile strategy for the synthesis of hierarchical CuO nanorods and their application as non-enzymatic glucose sensors. *RSC Advances*. 2013;3(33):13712-9; Available from: <https://doi.org/10.1039/C3RA41098F>.
13. Kang H, Lee HJ, Park JC, Song H, Park KH. Solvent-Free Microwave Promoted [3 + 2] Cycloaddition of Alkyne-Azide in Uniform CuO Hollow Nanospheres. *Topics in Catalysis*. 2010;53(7):523-8; Available from: <https://doi.org/10.1007/s11244-010-9481-0>.
14. Meshram SP, Adhyapak PV, Mulik UP, Amalnerkar DP. Facile synthesis of CuO nanomorphs and their morphology dependent sunlight driven photocatalytic properties. *Chemical Engineering Journal*. 2012;204-206:158-68; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.07.012>.
15. Shaabani B, Alizadeh-Gheshlaghi E, Azizian-Kalanderagh Y, Khodayari A. Preparation of CuO nanopowders and their catalytic activity in photodegradation of Rhodamine-B.

- Advanced Powder Technology. 2014;25(3):1043-52; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.apt.2014.02.005>.
16. Liu Z-L, Deng J-C, Deng J-J, Li F-F. Fabrication and photocatalysis of CuO/ZnO nano-composites via a new method. *Materials Science and Engineering: B*. 2008;150(2):99-104; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2008.04.002>.
  17. Yang C, Cao X, Wang S, Zhang L, Xiao F, Su X, et al. Complex-directed hybridization of CuO/ZnO nanostructures and their gas sensing and photocatalytic properties. *Ceramics International*. 2015;41(1, Part B):1749-56; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.09.120>.
  18. Zhu L, Hong M, Ho GW. Fabrication of wheat grain textured TiO<sub>2</sub>/CuO composite nanofibers for enhanced solar H<sub>2</sub> generation and degradation performance. *Nano Energy*. 2015;11:28-37; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2014.09.032>.
  19. Xia H-l, Zhuang H-s, Zhang T, Xiao D-c. Photocatalytic degradation of Acid Blue 62 over CuO-SnO<sub>2</sub> nanocomposite photocatalyst under simulated sunlight. *Journal of Environmental Sciences*. 2007;19(9):1141-5; Available from: [https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(07\)60186-7](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(07)60186-7).
  20. Zhao W, Wang Y, Yang Y, Tang J, Yang Y. Carbon spheres supported visible-light-driven CuO-BiVO<sub>4</sub> heterojunction: Preparation, characterization, and photocatalytic properties. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2012;115-116:90-9; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2011.12.018>.
  21. Cheng L, Wang Y, Huang D, Nguyen T, Jiang Y, Yu H, et al. Facile synthesis of size-tunable CuO/graphene composites and their high photocatalytic performance. *Materials Research Bulletin*. 2015;61:409-14; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2014.10.036>.
  22. Nezamzadeh-Ejhih A, Zabihi-Mobarakeh H. Heterogeneous photodecolorization of mixture of methylene blue and bromophenol blue using CuO-nano-clinoptilolite. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2014;20(4):1421-31; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2013.07.027>.
  23. Kaushik M, Moores A. nanocelluloses as versatile supports for metal nanoparticles and their applications in catalysis. *Green Chemistry*. 2016;18(3):622-37; Available from: <https://doi.org/10.1039/C5GC02500A>.
  24. Thomas B, Raj MC, B AK, H RM, Joy J, Moores A, et al. Nanocellulose, a Versatile Green Platform: From Biosources to Materials and Their Applications. *Chemical Reviews*. 2018;118(24):11575-625; PMID: 30403346. Available from: <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00627>.
  25. Daicho K, Saito T, Fujisawa S, Isogai A. The Crystallinity of Nanocellulose: Dispersion-Induced Disordering of the Grain Boundary in Biologically Structured Cellulose. *ACS Applied Nano Materials*. 2018;1(10):5774-85; Available from: <https://doi.org/10.1021/acsnm.8b01438>.
  26. Prado KS, Spinacé MAS. Isolation and characterization of cellulose nanocrystals from pineapple crown waste and their potential uses. *International Journal of Biological Macromolecules*. 2019;122:410-6; PMID: 30385342. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.10.187>.
  27. Li Y, Zhang J, Zhan C, Kong F, Li W, Yang C, et al. Facile synthesis of TiO<sub>2</sub>/CNC nanocomposites for enhanced Cr(VI) photoreduction: Synergistic roles of cellulose nanocrystals. *Carbohydrate Polymers*. 2020;233:115838; PMID: 32059891. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.115838>.
  28. Ng H-M, Sin LT, Tee T-T, Bee S-T, Hui D, Low C-Y, et al. Extraction of cellulose nanocrystals from plant sources for application as reinforcing agent in polymers. *Composites Part B: Engineering*. 2015;75:176-200; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2015.01.008>.
  29. Wang Z, Yao Z, Zhou J, He M, Jiang Q, Li S, et al. Isolation and characterization of cellulose nanocrystals from pueraria root residue. *International Journal of Biological Macromolecules*. 2019;129:1081-9; PMID: 30009914. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.07.055>.
  30. Luzi F, Puglia D, Sarasini F, Tirillò J, Maffei G, Zuurro A, et al. Valorization and extraction of cellulose nanocrystals from North African grass: *Ampelodesmos mauritanicus* (Diss). *Carbohydrate Polymers*. 2019;209:328-37; PMID: 30732815. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.01.048>.
  31. Shi S, Zhang M, Ling C, Hou W, Yan Z. Extraction and characterization of microcrystalline cellulose from waste cotton fabrics via hydrothermal method. *Waste Management*. 2018;82:139-46; PMID: 30509575. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.10.023>.
  32. Trilokesh C, Uppuluri KB. Isolation and characterization of cellulose nanocrystals from jackfruit peel. *Scientific Reports*. 2019;9(1):16709; PMID: 31723189. Available from: <https://doi.org/10.1038/s41598-019-53412-x>.
  33. Zhang H, Chen Y, Wang S, Ma L, Yu Y, Dai H, et al. Extraction and comparison of cellulose nanocrystals from lemon (*Citrus limon*) seeds using sulfuric acid hydrolysis and oxidation methods. *Carbohydrate Polymers*. 2020;238:116180; PMID: 32299561. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.116180>.
  34. Nagalakshmaiah M, Mortha G, Dufresne A. Structural investigation of cellulose nanocrystals extracted from chili leftover and their reinforcement in cariflex-IR rubber latex. *Carbohydrate polymers*. 2016;136:945-54; PMID: 26572433. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.09.096>.
  35. Naduparambath S, Balan AK, et al. Isolation and characterisation of cellulose nanocrystals from sago seed shells. *Carbohydrate Polymers*. 2018;180:13-20; PMID: 29103489. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.09.088>.
  36. Shinde SK, Dubal DP, Ghodake GS, Gomez-Romero P, Kim S, Fulari VJ. Influence of Mn incorporation on the supercapacitive properties of hybrid CuO/Cu(OH)<sub>2</sub> electrodes. *RSC Advances*. 2015;5(39):30478-84; Available from: <https://doi.org/10.1039/C5RA01093D>.
  37. Azam A, Ahmed AS, Oves M, Khan MS, Habib SS, Memic A. Antimicrobial activity of metal oxide nanoparticles against Gram-positive and Gram-negative bacteria: a comparative study. *International journal of nanomedicine*. 2012;7:6003-9; PMID: 23233805. Available from: <https://doi.org/10.2147/IJN.S35347>.
  38. Ilyas RA, Sapuan SM, Ishak MR. Isolation and characterization of nanocrystalline cellulose from sugar palm fibres (*Arenga Pinnata*). *Carbohydrate Polymers*. 2018;181:1038-51; PMID: 29253930. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.11.045>.
  39. Khili F, Borges J, Almeida PL, Boukherroub R, Omrani AD. Extraction of cellulose nanocrystals with structure I and II and their applications for reduction of graphene oxide and nanocomposite elaboration. *Waste and Biomass Valorization*. 2018;1-15; Available from: <https://doi.org/10.1007/s12649-018-0202-4>.
  40. Almasi H, Mehryar L, Ghadertaj A. Characterization of CuO-bacterial cellulose nanohybrids fabricated by in-situ and ex-situ impregnation methods. *Carbohydrate Polymers*. 2019;222:114995; PMID: 31320098. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.114995>.
  41. Phutanon N, Motina K, Chang YH, Ummartyotin S. Development of CuO particles onto bacterial cellulose sheets by forced hydrolysis: A synergistic approach for generating sheets with photocatalytic and antibiofouling properties. *International Journal of Biological Macromolecules*. 2019;136:1142-52; PMID: 31247232. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.06.168>.
  42. Dhar P, Kumar A, Katiyar V. Magnetic cellulose nanocrystal based anisotropic poly(lactic acid) nanocomposite films: influence on electrical, magnetic, thermal, and mechanical properties. *ACS applied materials & interfaces*. 2016;8(28):18393-409; PMID: 27331248. Available from: <https://doi.org/10.1021/acsmi.6b02828>.

# Preparation and photo Fenton-like activities of CuO/nanocellulose composite

Vu Nang An\*, Le Thi Ngoc Hoa, Nguyen Thi My Linh, Le Tien Khoa, Le Van Hieu



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

## ABSTRACT

A combination between the nanostructured photocatalyst and cellulose-based materials promotes a new functionality of cellulose towards the development of new bio-hybrid materials for water treatment and renewable energy applications. In this study, nanocellulose (CNC) was synthesized from sugarcane bagasse (SCB) biomass via formic/peroxyformic acid process treatment and acid hydrolysis at an atmospheric pressure. The resulting CNC of sugarcane bagasse were characterized by crystallinity index, chemical structure and morphology. X-ray diffraction (XRD) analysis revealed that the crystallinity increased with successive treatments. Images generated by TEM showed that CNC was rod-like in morphology, average diameter and length of 10 nm and 410 nm, respectively. The obtained CNC was used as a biotemplate for the synthesis of copper oxide (CuO) nanostructures through in-situ solution casting method. The photo-Fenton catalytic activity was evaluated via the degradation of methylene blue under sunlight irradiation with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> as an oxidizing agent. The methylene blue degradation ratio of CuO/CNC composite could achieve 98% in 150 min. The addition of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> enhanced photocatalytic activities of the CuO/CNC. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> not only prevented the recombination of charge carriers by accepting the photogenerated electrons and holes effectively but also produced additional •OH.

**Key words:** Agricultural waste, cellulose nanocrystals, formic/peroxyformic acid process, photo-Fenton catalysis, sugarcane bagasse

University of science, VNU-HCM,  
Vietnam

## Correspondence

**Vu Nang An,**

University of science, VNU-HCM,  
Vietnam

Email: vnang@hcmus.edu.vn

## History

- Received: 03-6-2020
- Accepted: 06-4-2021
- Published: 30-4-2021

DOI : 10.32508/stdjns.v5i2.918



## 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 V N, Hoa L T N, Linh N T M, Khoa L T, Hieu L V. **Preparation and photo Fenton-like activities of CuO/nanocellulose composite.** *Sci. Tech. Dev. J. - Nat. Sci.*; 5(2):1055-1067.