

# Điều chế nanocomposite Ag/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Nano tinh thể cellulose bằng phương pháp thủy nhiệt hướng đến ứng dụng trong xử lý phẩm nhuộm methylene blue

Vũ Năng An\*, Nguyễn Lê Tấn Huy, Từ Thị Kim Phụng, Nguyễn Thái Ngọc Uyên, Trần Thị Thanh Vân, Lê Văn Hiếu



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

## TÓM TẮT

Việc điều chế các vật liệu có khả năng tái sử dụng và thân thiện với môi trường từ các nguồn sinh khối tái tạo như cellulose là một lựa chọn tất yếu trong quá trình phát triển bền vững. Trong bài báo này, nanocomposite Ag/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/nano tinh thể cellulose (CNC) đã được tổng hợp và khảo sát ứng dụng của vật liệu trong việc loại bỏ methylene blue (MB). Về mặt quy trình, CNC được cô lập từ nguồn phụ phẩm xơ dừa (CCH) của Việt Nam thông qua quá trình xử lý formic acid/ peroxyformic acid và thủy phân bằng chlohydric acid. CNC được sử dụng làm giá mang để điều chế Ag/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> cấu trúc nano bằng phương pháp thủy nhiệt đơn giản và thân thiện với môi trường. Vật liệu nanocomposite được khảo sát bằng các phương pháp như nhiễu xạ tia X (XRD), kính hiển vi điện tử quét (SEM), phổ tán sắc năng lượng tia X (EDX), phân tích nhiệt-khối lượng (TGA) và tính chất từ thông qua phân tích từ kế mẫu rung (VSM). Kết quả cho thấy Ag/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> được hình thành với cấu trúc dạng hạt cầu và phân tán đồng đều trên bề mặt CNC. Tất cả các mẫu đều có từ tính và từ hóa bão hòa (Ms) của hỗn hợp Ag/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> đã giảm từ 48 xuống 12 emu/g khi có thêm CNC. Nanocomposite từ tính Ag/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/CNC có khả năng hấp phụ tốt dung dịch thuốc nhuộm MB và thể hiện vai trò xúc tác trong phản ứng khử MB nhanh sau khi xử lý bằng NaBH<sub>4</sub>. Kết quả trên cho thấy các ứng dụng tiềm năng của vật liệu này trong xử lý nước.

**Từ khóa:** composite Ag/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, nano tinh thể cellulose, nanocomposite từ tính, phản ứng xúc tác khử phẩm nhuộm, xơ dừa, xử lý nước

## MỞ ĐẦU

Một trong số những hệ lụy từ việc gia tăng dân số cùng các hoạt động công nghiệp của con người đó chính là vấn nạn ô nhiễm môi trường, nhất là ô nhiễm môi trường nước. Nguồn nước bị ô nhiễm xuất phát từ nhiều nguyên nhân khác nhau. Một trong số nguyên nhân chính là lượng chất thải phẩm nhuộm và chất màu hữu cơ bắt nguồn từ các ngành công nghiệp in ấn, dệt, sơn, thực phẩm và mỹ phẩm<sup>1,2</sup>. Ước tính hàng năm, một lượng lớn xấp xỉ 50.000 tấn của hơn 10.000 loại thuốc nhuộm tổng hợp được thải ra môi trường, hòa lẫn vào trong các hồ chứa nước ngọt<sup>3,4</sup>. Điều đáng báo động là trong số các phẩm nhuộm này, phẩm nhuộm azo chiếm khoảng 50%. Đây là loại phẩm nhuộm gây ra rất nhiều loại bệnh nguy hiểm cho con người. Thí dụ khi tiếp xúc, phơi nhiễm với methylene blue (MB), một loại phẩm nhuộm azo gốc cation, sẽ bị 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>5</sup>. Không những gây hại cho con người, thuốc nhuộm cation còn gây nguy hiểm cho môi trường sống của các loài thủy sản và nhiều chủng loại thủy sinh khác. Do đó, việc xử lý và loại bỏ

các hóa chất độc hại này là vô cùng cần thiết, cần có những giải pháp hiệu quả và nhanh chóng<sup>3,6</sup>.

Trong vài thập kỷ qua, một số phương pháp vật lý, hóa học và sinh học đã được phát triển để loại bỏ thuốc nhuộm được thải ra môi trường nước, như phương pháp hấp phụ<sup>7</sup>, phân hủy sinh học<sup>8</sup>, keo tụ<sup>9,10</sup>, thẩm thấu ngược<sup>11</sup>, quá trình oxy hóa do nhiệt trong điều kiện không khí ẩm<sup>12</sup> và siêu lọc<sup>13</sup>. Tuy nhiên, các phương pháp trên vẫn còn tồn tại một số hạn chế, như quá trình phân hủy sinh học không phù hợp để xử lý hóa chất công nghiệp do sẽ gây ngộ độc nguồn sinh khối. Quá trình oxy hóa do nhiệt trong điều kiện không khí ẩm, khi xảy ra ở nhu cầu oxy hóa học > 100 g/L sẽ sinh ra các sản phẩm phụ độc hại có nồng độ cao như dioxin và furan<sup>14</sup>. Phương pháp hóa lý (như hấp phụ, keo tụ và thẩm thấu ngược) thường đòi hỏi thêm các quy trình xử lý tiếp theo để ngăn ngừa các nguồn ô nhiễm thứ cấp phát sinh. Quan trọng hơn, giá thành của các thiết bị màng lọc có hiệu năng tốt khá cao, một số công nghệ chế tạo phức tạp và không thân thiện với môi trường nên do đó không phù hợp để ứng dụng trên quy mô công nghiệp. Ngoài ra, một số chất hấp phụ chỉ có thể hấp phụ chọn lọc một số

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: 23-7-2020
- Ngày chấp nhận: 08-10-2021
- Ngày đăng: 06-11-2021

DOI : 10.32508/stdjns.v5i4.930



### 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, Huy N L T, Phụng T T K, Uyên N T N, Vân T T T, Hiếu L V. Điều chế nanocomposite Ag/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Nano tinh thể cellulose bằng phương pháp thủy nhiệt hướng đến ứng dụng trong xử lý phẩm nhuộm methylene blue. *Sci. Tech. Dev. J. - Nat. Sci.*; 5(4):1605-1617.

thuốc nhuộm cụ thể<sup>15</sup>. Gần đây, các kim loại quý cho hiệu quả cao trong lĩnh vực xúc tác được sử dụng rộng rãi trong các phản ứng phân hủy các loại phẩm nhuộm độc hại trong nước. Trong số này, hạt nano Ag (Ag NPs) với các đặc tính độc đáo như chi phí sản xuất thấp, cấu trúc chặt chẽ với các mặt tinh thể khác nhau và tỷ lệ giữa bề mặt và thể tích lớn được sử dụng rộng rãi làm chất xúc tác cho các ứng dụng công nghiệp. Tuy nhiên, do bản chất không bền về mặt nhiệt động học nên Ag NPs có xu hướng tái tụ tập lại, dẫn đến việc phục hồi khó khăn làm giảm khả năng tái sử dụng trong các ứng dụng xử lý nước thải có quy mô lớn. Do đó, việc sử dụng giá mang tốt sẽ hỗ trợ cho Ag NPs khắc phục các vấn đề này, hơn nữa còn hiệu quả về mặt kinh tế<sup>16-18</sup>. Tuy nhiên, việc cố định trực tiếp Ag NPs trên các vật liệu hoạt tính khác như Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ngoài việc thu được cấu trúc lý tưởng để sử dụng làm chất xúc tác còn có nhược điểm là làm phát sinh lực đẩy giữa hai hợp phần trên, khiến chúng trở nên kém ổn định. Để giải quyết trường hợp này, một giá mang hữu cơ được đưa thêm vào không những hạn chế được tương tác đẩy mà còn tạo hiệu ứng đồng vận tốt trong cấu trúc lai hóa giúp cho hoạt tính xúc tác hiệu quả<sup>19-22</sup>.

Trong những năm gần đây, sinh khối đang thu hút được rất nhiều sự quan tâm trong việc sử dụng làm giá mang cho các xúc tác cấu trúc nano dựa trên cấu trúc xốp và số lượng lớn các tâm hoạt tính để cố định các hạt nano kim loại<sup>23-26</sup>. Đặc biệt, cellulose là sinh khối dồi dào nhất đang được nghiên cứu nhiều để ổn định các hạt xúc tác kim loại<sup>27-31</sup>. Li và các cộng sự<sup>27</sup> đã chức năng hóa polydopamine các vi hạt cellulose acetate xốp để làm giá mang tổng hợp các hạt nano Ag-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Xúc tác nano với hợp kim của Fe-Cu được cố định trên cellulose vi tinh thể đã được tổng hợp. Vật liệu được sử dụng kết hợp với NaBH<sub>4</sub> trong phản ứng khử các dẫn xuất của nitroaren thành arylamine trong nước. Phản ứng xảy ra nhanh trong vòng 5 – 14 phút và có hiệu suất tốt<sup>32</sup>. Hơn nữa, cellulose có thể được chuyển đổi trực tiếp thành các dạng thù hình khác khi sử dụng hỗn hợp thân thiện môi trường là NaOH/Urea<sup>33-35</sup> và có thể, thông qua phản ứng thủy phân bằng acid, loại bỏ các vùng vô định hình trong cấu trúc để thu được nano tinh thể cellulose (CNC) có tính năng cơ lý cao.

Trong nghiên cứu này, nanocomposite Ag/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/CNC được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt đơn giản và thân thiện với môi trường. Cấu trúc pha, hình thái, tính chất từ và sự ổn định nhiệt của vật liệu nanocomposite Ag/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/CNC được khảo sát. Ngoài ra, CNC, tổng hợp bằng phản ứng thủy phân acid cellulose, được cô lập từ nguồn phụ phẩm xơ dừa. Đây là một trong

những hướng tiếp cận nhằm tận dụng các nguồn phụ phẩm nông nghiệp, vốn rất dồi dào tại Việt Nam, để tạo ra các vật liệu có giá trị kinh tế. Kết quả cho thấy nanocomposite Ag/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/CNC được tổng hợp có khả năng hấp phụ tốt thuốc nhuộm methylene blue. Ngoài ra khi có sự hiện diện của NaBH<sub>4</sub>, vật liệu có khả năng phân hủy methylene blue nhanh, hiệu suất đạt được khoảng gần 90% chỉ trong khoảng 2 phút. Nanocomposite Ag/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/CNC hứa hẹn tiềm năng ứng dụng rất lớn trong lĩnh vực xử lý nước thải phẩm nhuộm.

## VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP

### Vật liệu

Nguồn nguyên liệu xơ dừa được thu gom từ vùng trồng dừa huyện Mộ Cày Nam, tỉnh Bến Tre. Sản phẩm quả dừa sau thu hoạch được bóc vỏ ngoài, lớp vỏ này được đập dập, đem phơi khô, sau đó loại bỏ các phần tơ xốp của vỏ dừa và tách sợi xơ dừa ra. Sợi xơ dừa dài 10–20 cm, màu vàng nâu, cuộn xoắn vào nhau. Sợi xơ dừa này được nghiền thành bột mịn. NaOH, HCOOH, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, HCl, (NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CO, ethylene glycol (EG), ethanol cùng hai tiền chất của Fe và Ag là FeCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O và AgNO<sub>3</sub> đều là dạng thương mại có xuất xứ từ công ty Xilong Scientific Co., Ltd. (Trung Quốc) và được sử dụng mà không qua bất kỳ quá trình tinh chế nào.

### Phương pháp nghiên cứu

Phổ FT-IR được đo trên thiết bị quang phổ EQUINOX 55 (Bruker, Đức). Quá trình phân tích được thực hiện với mẫu dạng bột trong vùng số sóng từ 4000–400 cm<sup>-1</sup>, độ phân giải 4 cm<sup>-1</sup>. Các mẫu trước khi phân tích FT-IR được nghiền mịn và sấy ở 80°C trong 24 giờ. Sau đó một lượng nhỏ mẫu (2–3 mg) được ép viên với KBr ở lực nén 250 kN theo tỷ lệ khối lượng mẫu và KBr là 1:100.

Giản đồ XRD được đo trên thiết bị D2 PHARSER (Bruker, Đức). Quá trình phân tích được thực hiện với mẫu dạng bột với góc 2θ trong khoảng từ 10–80° và bước chuyển 0,02°/phút. Độ kết tinh được xác định theo công thức bán thực nghiệm của Segal:

$$CrI (\%) = (1 - I_{am}/I_{200}) \times 100 (1)$$

Với I<sub>200</sub> là cường độ đỉnh nhiễu xạ ở góc 2θ ≈ 22,5° của mặt phẳng (200) và I<sub>am</sub> là cường độ tán xạ của mẫu ở góc nhiễu xạ 2θ ≈ 18°<sup>36</sup>.

Phương pháp phân tích FE-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 5 kV và 10 kV. 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. Độ bền nhiệt của vật liệu

được phân tích bằng phương pháp nhiệt – khối lượng (TGA). Các mẫu TGA dạng bột được phân tích trên máy TGA Q500 của Mỹ, mẫu được khảo sát trong vùng nhiệt độ từ 30–800°C trong môi trường khí nitơ, tốc độ gia nhiệt là 10°C/phút.

Tính chất từ của vật liệu được khảo sát bằng phương pháp từ kế mẫu rung (VSM): Đường cong từ hóa được phân tích trên máy đo từ kế mẫu rung System ID: EV11, SN: 20100622.

Phổ UV-Vis được đo bằng máy Jasco UV-Vis V-670 (Nhật), trong vùng bước sóng từ 200–800 nm, với tốc độ 400 nm/phút.

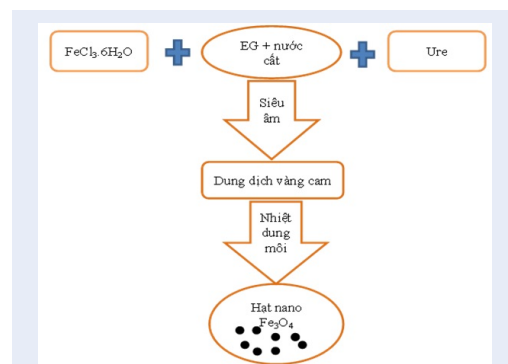
### Cô lập cellulose từ xơ dừa và thủy phân tạo CNC

Quá trình cô lập cellulose từ xơ dừa được thực hiện bằng quy trình formic/peroxyformic acid theo một nghiên cứu đã được công bố của nhóm<sup>37</sup>. Cellulose được cô lập bằng quy trình bao gồm ba bước chính: xử lý bằng formic (HCOOH), xử lý hỗn hợp bằng PFA (hỗn hợp dung dịch HCOOH + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O) và tẩy trắng bằng hỗn hợp dung dịch NaOH và H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Đầu tiên, bột xơ dừa được khuấy tại 90°C trong 2 giờ với nước cất theo tỉ lệ 1:20 (khối lượng xơ dừa/thể tích nước). Tiếp đến, sản phẩm được lọc, rửa lại với nước và sấy khô ở 60°C. Bước tiếp theo xơ dừa được khuấy hoàn lưu tại 90°C trong 2 giờ trong dung dịch HCOOH 90%, tỷ lệ giữa khối lượng xơ dừa và thể tích HCOOH là 1:10. Hỗn hợp sau khi xử lý được lọc, rửa với nước cất để loại hết acid dư. Sản phẩm được sấy khô ở 60°C. Xơ dừa được tiếp tục xử lý với hỗn hợp PFA theo tỉ lệ 1:20 (khối lượng/thể tích) và hỗn hợp PFA bao gồm 90% dung dịch HCOOH 90%, 4% dung dịch H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30% và 6% nước cất. Hệ được khuấy hoàn lưu trong 2 giờ ở 100°C. Bước cuối cùng là giai đoạn tẩy trắng xơ dừa để thu được cellulose tinh khiết. Trong một bình cầu 3 cổ 500 mL, cho vào xơ dừa sau khi xử lý PFA (6,0 g), 180 mL nước cất và 12 mL dung dịch NaOH 1M. Hệ thống được gia nhiệt đến 70°C. Tiếp theo, cho từ từ 16 mL dung dịch H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30% vào hệ và bắt đầu tính thời gian trong 1 giờ (dung dịch H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> được cho vào hết trong vòng 15 phút). Hệ được giữ nhiệt ổn định ở 80°C. Hỗn hợp sau khi xử lý được lọc bằng hệ lọc chân không và rửa với nước cất. Sản phẩm cellulose được sấy khô ở 80°C. Sợi cellulose là một dạng polymer bán kết tinh mà tại đó các vùng tinh thể liên kết với nhau thông qua vùng vô định hình. Nhằm loại bỏ vùng vô định hình, giai đoạn cuối cùng là thủy phân bằng acid. Trong quá trình thủy phân, acid ưu tiên tấn công vào vùng vô định hình, còn các vùng có cấu trúc tinh thể sẽ không bị acid tác kích do mức độ trật tự cao. Chức năng chủ yếu của

các acid là cắt đứt các liên kết glycoside và ether trong chuỗi phân tử cellulose của vùng vô định hình.

Mẫu được thủy phân với dung dịch HCl 6M theo tỉ lệ 1:25 (khối lượng/thể tích). Hệ được khuấy trong 3 giờ ở nhiệt độ ổn định 90°C. Kết thúc phản ứng, hỗn hợp được cho vào bercher chứa sẵn 1000 mL nước cất và thu được huyền phù. Huyền phù được để lắng, thay nước vài lần rồi ly tâm ở tốc độ 6.000 vòng/phút trong 10 phút, sau đó được sấy khô ở 80°C. Sản phẩm thu được chính là CNC.

### Chế tạo hạt nano Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> bằng phương pháp nhiệt dung môi



**Hình 1:** Quy trình tổng hợp hạt nano Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> bằng phương pháp nhiệt dung môi

Hạt nano Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> được tổng hợp bằng phương pháp nhiệt dung môi theo quy trình được mô tả trên Hình 1. FeCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O (0,43 g) và (NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CO (0,90 g) được cho vào EG (42 mL) và nước cất (1,5 mL) rồi đánh siêu âm trong 30 phút để tạo thành dung dịch trong suốt màu cam. Sau đó chuyển hỗn hợp dung dịch vào bình Teflon và tiến hành quá trình nhiệt dung môi ở 220°C trong 6 giờ. Kết thúc quá trình nhiệt dung môi thu được kết tủa đen Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, ly tâm rửa mẫu bằng ethanol 5-6 lần. Hạt Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> thu được sau khi rửa được sấy chân không ở nhiệt độ 60°C trong 9 giờ.

### Chế tạo Ag/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/CNC bằng phương pháp thủy nhiệt

Đánh siêu âm hỗn hợp gồm 10 mL CNC (10 mg/mL), 10 mL Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (2 mg/mL) và 10 mL AgNO<sub>3</sub> (17 mg/mL) trong 30 phút. Sau đó chuyển hỗn hợp trên vào bình Teflon và tiến hành thủy nhiệt ở 180°C trong 5 giờ. Kết thúc quá trình thủy nhiệt, thu được dung dịch chứa Ag/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/CNC. Ly tâm, rửa mẫu bằng nước DI nhiều lần và 3 lần với ethanol. Mẫu sau khi rửa được sấy ở 70°C trong 3 giờ.

### Khảo sát hoạt tính hấp phụ và xúc tác

Ag/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/CNC (15 mg) được cho vào becher chứa sẵn 30 mL methylene blue (MB) nồng độ 10 ppm. Hệ được khuấy ngoài sáng tự nhiên tại nhiệt độ phòng ở tốc độ khuấy 300 vòng/phút. Ly tâm, thu dung dịch MB tại mỗi thời điểm khảo sát và đo nồng độ MB còn lại bằng máy đo UV-Vis với bước sóng trong vùng từ 400-800 nm. Một hệ tương tự cũng được thực hiện để khảo sát khả năng phân hủy MB khi có mặt của NaBH<sub>4</sub>, bằng cách thêm vào hỗn hợp 3 mL dung dịch NaBH<sub>4</sub> 0,1M.

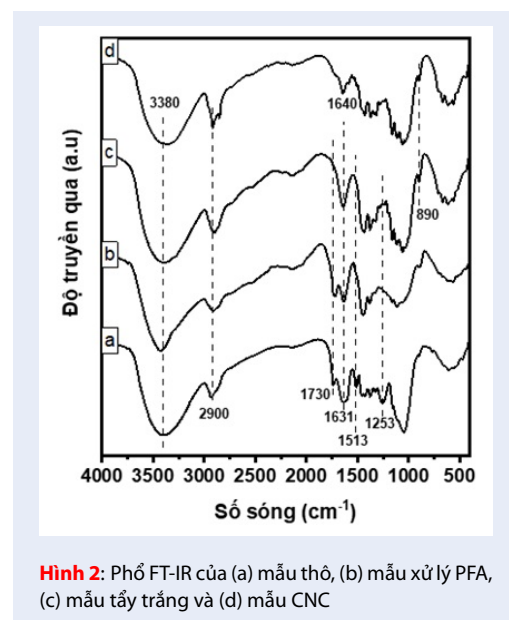
### KẾT QUẢ THẢO LUẬN

#### Phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FT-IR)

Nguồn phụ phẩm xơ dừa thô ban đầu được xử lý sơ bộ với nước cất nhằm loại bỏ các thành phần mùn và một số tạp chất bản khác bám bên ngoài. Tiếp đến, xơ dừa được xử lý trong môi trường acid với mục đích để một phần hemicellulose, sáp, pectin... được hòa tan. Phần còn lại và lignin sẽ trương lên và di chuyển ra bên ngoài bề mặt, tạo điều kiện cho quá trình xử lý bằng PFA. Giai đoạn PFA sẽ làm mềm sợi, tiếp tục loại bỏ phần lớn hemicellulose và một phần lignin nhờ vào sự có mặt của chất oxy hóa H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Sau giai đoạn này, phần lớn hemicellulose, sáp, pectin trong xơ dừa đã được loại bỏ. Tuy nhiên, thành phần lignin vẫn còn bám bên ngoài sợi. Do đó cần phải tiếp tục thực hiện quá trình tẩy trắng để loại bỏ hoàn toàn lignin và thu được cellulose tinh khiết. Sự thay đổi thành phần, cấu trúc hóa học của sợi xơ dừa từ giai đoạn xử lý thô đến quá trình thủy phân bằng HCl được khảo sát bằng phương pháp phổ FT-IR. Hình 2 là phổ FT-IR của mẫu xơ dừa thô, mẫu xử lý PFA, mẫu tẩy trắng và mẫu thủy phân. Kết quả FT-IR của các mẫu đều xuất hiện một mũi hấp thụ rộng trong vùng số sóng 3500-3300 cm<sup>-1</sup>, là vùng dao động kéo giãn của liên kết O-H, cho thấy sự tồn tại của nhiều nhóm chức hydroxyl hoặc mạng lưới các liên kết hydrogen nội và liên phân tử, đặc trưng cho cellulose<sup>38</sup>. Dao động của nhóm O-H xuất hiện ở mẫu xơ dừa thô là do ở vách tế bào thực vật, hemicellulose, pectin và một lượng nhỏ nước sẽ lấp đầy các khoảng trống giữa các phân tử cellulose<sup>39</sup>. Mũi phổ tại số sóng 1730 cm<sup>-1</sup> quan sát được đối với mẫu thô đặc trưng cho dao động kéo giãn C=O của nhóm acetyl hoặc nhóm ester có trong thành phần hemicellulose hoặc đặc trưng cho liên kết ester trong nhóm carboxyl của ferulic acid và *p*-coumeric acid trong thành phần lignin<sup>38</sup>. Vùng phổ tiêu biểu cho số sóng tại 2900 cm<sup>-1</sup> là dao động kéo giãn của liên kết C-H hiện diện trong hầu hết các thành phần hữu cơ bao gồm cả  $\alpha$ -cellulose, hemicellulose và lignin<sup>40</sup>. Mũi hấp thụ tại 1513 cm<sup>-1</sup> là dao động kéo giãn của

liên kết C=C của các vòng thơm trên lignin và mũi phổ tại số sóng 1253 cm<sup>-1</sup> là dao động kéo giãn của liên kết C-O từ nhóm aryl có trong lignin<sup>41</sup>. Ở các quá trình xử lý tiếp theo, từ bước xử lý acid đến tẩy trắng, lượng lớn hemicellulose, pectin và các tạp chất khác bị tách bỏ và phân hủy.

Kết quả phân tích FT-IR của mẫu tẩy trắng cho thấy mũi 1730 cm<sup>-1</sup> đã không còn trong phổ, như vậy quá trình tẩy trắng đã loại bỏ hiệu quả hemicellulose và lignin. Cả hai phổ của mẫu tẩy trắng và mẫu thủy phân đều xuất hiện mũi tại vùng số sóng khoảng 1640-1650 cm<sup>-1</sup>, mũi này được cho là có liên quan đến sự hấp thụ hơi ẩm tạo liên kết hydrogen liên phân tử của O-H đặc trưng trên các thành phần của sợi thực vật với các phân tử nước trong không khí. Cường độ mũi 890 cm<sup>-1</sup> trong phổ FT-IR của mẫu qua từng bước xử lý ngày càng hiện rõ, đây chính là mũi đặc trưng cho cấu trúc của cellulose. Mũi này nhỏ và nhọn đặc trưng cho dao động biến dạng C<sub>1</sub>-H kết hợp với dao động uốn của O-H trong liên kết  $\beta$ -glycoside<sup>40</sup>.



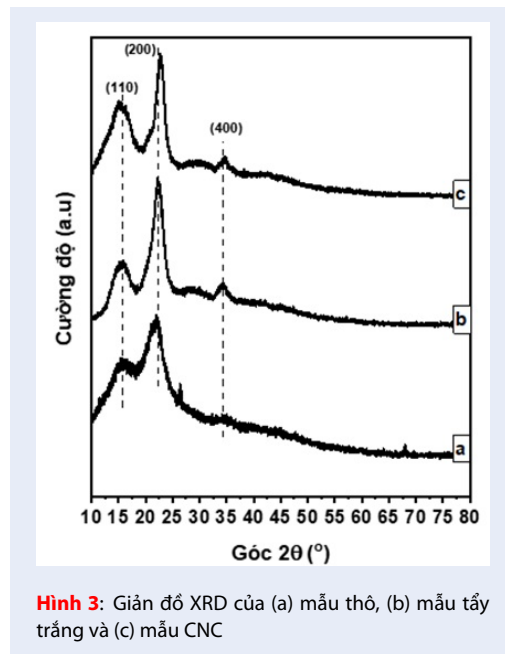
Hình 2: Phổ FT-IR của (a) mẫu thô, (b) mẫu xử lý PFA, (c) mẫu tẩy trắng và (d) mẫu CNC

#### Nhiễu xạ tia X (XRD)

Giản đồ XRD của các mẫu xơ dừa thô, mẫu đã tẩy trắng và mẫu sau khi thủy phân bằng HCl được thể hiện trên Hình 3. Kết quả cho thấy quá trình tẩy trắng và thủy phân đã thu được cellulose tinh thể có các đỉnh nhiễu xạ tại các vị trí  $2\theta$  lần lượt là 16,0°; 22,6° và 34,6° ứng với các mặt phẳng (110), (200) và (400) đặc trưng cho cellulose loại I<sup>36</sup>. Thêm nữa, không có sự dịch chuyển các đỉnh nhiễu xạ nhưng cường độ của các đỉnh thay đổi nhiều từ mẫu thô ban đầu đến

mẫu tẩy trắng. Như vậy cho thấy, trải qua các quá trình xử lý hóa học, các thành phần vô định hình như hemicellulose, lignin trong cấu trúc xơ dừa đã được loại bỏ, chỉ còn thành phần cellulose tinh khiết với tính chất của một polysaccharide bán kết tinh. Sự loại bỏ các thành phần vô định hình bao bọc bên ngoài cấu trúc cellulose làm cho độ kết tinh của mẫu tăng lên, làm cho cường độ đỉnh nhiễu xạ tăng.

Sợi cellulose là một dạng polymer bán kết tinh mà tại đó các vùng tinh thể liên kết với nhau thông qua vùng vô định hình. Nhằm loại bỏ vùng vô định hình, cần thủy phân acid. Trong quá trình thủy phân, acid ưu tiên tấn công vào vùng vô định hình trong khi các vùng có cấu trúc tinh thể không bị acid tấn công do mức độ trật tự cao. Chức năng chủ yếu của các acid để cắt đứt các liên kết glycoside và ether trong chuỗi phân tử cellulose của vùng vô định hình, giúp cho hàm lượng kết tinh của mẫu tăng lên. Từ công thức Segal (1), giá trị tính toán được cho thấy từ mẫu xơ dừa thô ban đầu đến mẫu xử lý PFA và mẫu sau khi đã tẩy trắng, là cellulose, độ kết tinh tăng từ 53,1% đến 91,4% và 95,1%. Tuy nhiên, độ kết tinh của mẫu thủy phân là 84,8%, nhỏ hơn so với mẫu tẩy trắng. Có thể giải thích là do khi thủy phân sợi xơ dừa trong thời gian dài và ở nhiệt độ cao, sau khi loại bỏ vùng vô định hình, acid sẽ tiếp tục tấn công và phá hủy vùng tinh thể. Chính điều này sẽ làm cho hàm lượng tinh thể của mẫu thủy phân sẽ giảm so với mẫu tẩy trắng<sup>38,42</sup>.



**Hình 3:** Giản đồ XRD của (a) mẫu thô, (b) mẫu tẩy trắng và (c) mẫu CNC

Giản đồ XRD của  $Fe_3O_4$  được tổng hợp bằng phương pháp nhiệt dung môi cũng như  $Ag/Fe_3O_4$

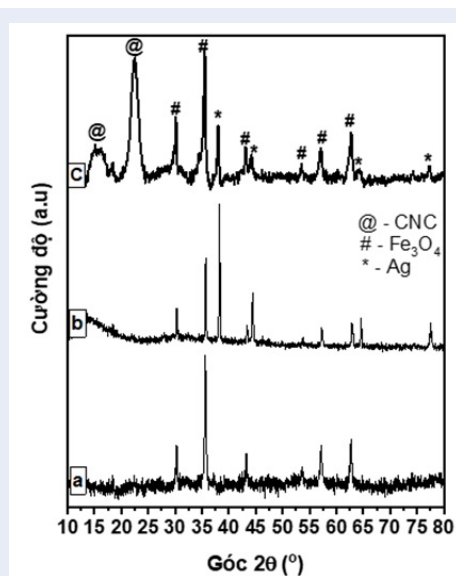
và  $Ag/Fe_3O_4/CNC$  được tạo bằng phương pháp thủy nhiệt được thể hiện trên Hình 4. Các đỉnh ở  $2\theta = 30,1^\circ; 35,5^\circ; 43,1^\circ; 56,9^\circ$  và  $62,6^\circ$  tương ứng với các mặt mạng (220), (311), (400), (511) và (440) đặc trưng cho cấu trúc lập phương tâm mặt của  $Fe_3O_4$ . Các đỉnh tại giá trị  $2\theta = 38,2^\circ; 44,6^\circ; 64,5^\circ$  và  $77,5^\circ$  tương ứng với các mặt mạng (111), (200), (220) và (311) đặc trưng cho cấu trúc tinh thể của nano bạc<sup>43,44</sup>. Các đỉnh đặc trưng trong từng thành phần của vật liệu  $Ag/Fe_3O_4$  đều có trên giản đồ XRD, chứng tỏ đã tổng hợp thành công vật liệu  $Ag/Fe_3O_4$ . Đối với vật liệu  $Ag/Fe_3O_4/CNC$ , các đỉnh đặc trưng cho cấu trúc lập phương tâm mặt của  $Fe_3O_4$  đều có trên giản đồ XRD, bao gồm các vị trí  $2\theta = 30,0^\circ; 35,3^\circ; 43,0^\circ; 56,8^\circ$  và  $62,4^\circ$  ứng với các mặt mạng (220), (311), (400), (511) và (440) (JCPDS no. 87-2334). Các đỉnh đặc trưng cho cấu trúc lập phương tâm mặt của nano bạc bao gồm các vị trí  $2\theta = 38,0^\circ; 44,2^\circ$  và  $64,3^\circ$  ứng với các mặt mạng (111), (200) và (220) (JCPDS no. 87-0720) và các đỉnh đặc trưng cho cấu trúc tinh thể cellulose loại I bao gồm các vị trí  $2\theta = 16,0^\circ$  và  $22,6^\circ$  ứng với mặt mạng (110) và (200) đều xuất hiện trên giản đồ XRD của  $Ag/Fe_3O_4/CNC$ .

Kết quả XRD của  $Ag/Fe_3O_4/CNC$  cũng cho thấy hầu như không có sự dịch chuyển các đỉnh nhiễu xạ so với mẫu  $Ag/Fe_3O_4$ , tuy nhiên cường độ đỉnh thấp và có hình dạng bất đối xứng so với đỉnh nhiễu xạ có phân bố Gauss lý tưởng. Điều này là do sự xen kẽ hoặc xếp chồng lên nhau giữa ba hợp phần trong quá trình thủy nhiệt. Chúng có thể liên kết với nhau thông qua lực liên kết hydrogen, các tương tác tĩnh điện cũng như tương tác Van der Waals làm cho cấu trúc tinh thể không còn hoàn hảo như lúc đầu<sup>45</sup>.

### Phân tích nhiệt - khối lượng TGA

Nhìn chung, có ba vùng đặc trưng trong quá trình phân hủy nhiệt của sợi tự nhiên theo phân tích TGA. Ở vùng đầu tiên (khu vực  $0 < 200^\circ C$ ), sự mất khối lượng xảy ra do loại bỏ lượng hơi ẩm có trong mẫu. Thứ hai là vùng xảy ra quá trình oxy hóa và các chất dễ bay hơi khác được loại bỏ (khu vực I). Sự phân hủy các vòng thơm dẫn đến hình thành lượng tro còn lại xảy ra tại vùng thứ ba (khu vực II)<sup>46</sup>. Phân tích giản đồ TGA trên Hình 5 cho thấy sự mất khối lượng nhiều nhất xảy ra trong khu vực I, nơi diễn ra quá trình phân hủy của các thành phần hemicellulose, cellulose và một phần lignin có trong sợi. Nhiệt độ phân hủy của cellulose, bắt đầu từ sự cắt đứt các mạch trong các đại phân tử có khối lượng lớn để tạo ra các đơn vị glucose có khối lượng nhỏ, được xác định bởi Alvarez và Vázquez (2004) là gần  $360^\circ C$ <sup>47</sup>.

Sợi thực vật có cấu trúc bao gồm phần lõi là cellulose được bao bọc bởi hemicellulose đặt trong lớp nền



**Hình 4:** Giản đồ XRD của (a)  $Fe_3O_4$ , (b)  $Ag/Fe_3O_4$  và (c)  $Ag/Fe_3O_4/CNC$

lignin. Vì vậy dưới tác động của nhiệt độ, trong khu vực I, lignin bị phân hủy nhiệt đầu tiên và đến hemicellulose, cuối cùng là cellulose. Giản đồ Hình 5 cho thấy nhiệt độ bắt đầu phân hủy mẫu ngày càng tăng từ  $277^\circ C$  lên  $380^\circ C$  chứng tỏ qua từng bước xử lý mẫu thô, việc loại bỏ hemicellulose và lignin đạt hiệu quả cao.

Giản đồ DTG, cho thấy CNC có nhiệt độ phân hủy cao nhất ở  $357,02^\circ C$ , nhiệt độ bắt đầu phân hủy tương đối cao ( $315,03^\circ C$ ). Nguyên nhân là do khi thủy phân bằng HCl, trên bề mặt cellulose chủ yếu chứa các nhóm hydroxyl, chính các nhóm này có xu hướng tương tác với nhau tạo nên mạng lưới liên kết hydrogen dày đặc quanh cellulose tinh thể giúp CNC có nhiệt độ phân hủy cao hơn so với CNC thủy phân bằng  $H_2SO_4$  hoặc  $H_3PO_4$ <sup>38</sup>. Mặt khác, lượng tro còn lại của mẫu thủy phân thấp hơn nhiều so với mẫu thô. Điều này được giải thích là do mẫu thô có một lượng lớn lignin, hemicellulose và các tạp chất khác bao quanh sợi, sau khi các thành phần này phân hủy nhiệt sẽ tạo thành lớp tro bao bọc và ngăn cản quá trình tiếp xúc với nhiệt của sợi cellulose. Trên cơ sở đó, có thể thấy lượng lignin và hemicellulose ngày càng giảm qua từng giai đoạn xử lý, đặc biệt là ở mẫu thủy phân, lượng tro còn lại là rất ít chứng tỏ cellulose tổng hợp được có độ tinh khiết cao.

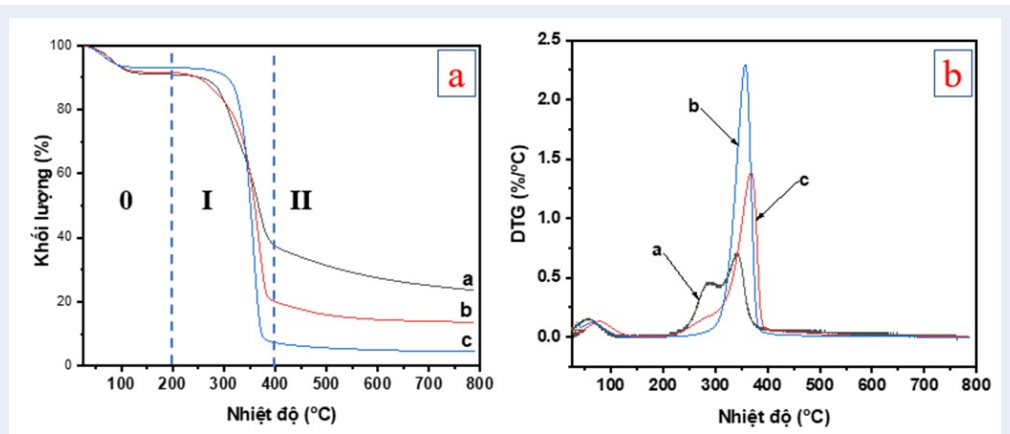
Giản đồ TGA ở Hình 6 cho thấy, sau khi gắn Ag và  $Fe_3O_4$  lên CNC, mẫu bắt đầu phân hủy ở nhiệt độ khoảng  $284^\circ C$  và đạt cực đại ở  $297,08^\circ C$ . Điều này có thể giải thích là do khi gắn kim loại và oxide kim

loại lên CNC, tính dẫn nhiệt cao của kim loại và oxit kim loại khiến mẫu có hiện tượng phân hủy sớm hơn so với CNC ban đầu. Mẫu  $Ag/Fe_3O_4/CNC$  bắt đầu phân hủy nhiều ở  $343^\circ C$ , nhiệt độ phân hủy cực đại là  $364,68^\circ C$ . Đây là vùng cellulose bị phân hủy, độ mất khối lượng tương đối lớn, lượng tro còn lại nhiều hơn so với mẫu CNC ban đầu (13,67%). Đối với mẫu  $Ag/Fe_3O_4/CNC$ , do các kim loại và oxide kim loại có khả năng chịu nhiệt cao, sau khi cellulose phân hủy hết các nano kim loại và oxide kim loại này vẫn còn tồn tại giúp mẫu bền nhiệt hơn. Do đó mẫu  $Ag/Fe_3O_4/CNC$  có tốc độ phân hủy nhiệt chậm hơn và lượng tro còn lại cao hơn so với mẫu CNC ban đầu.

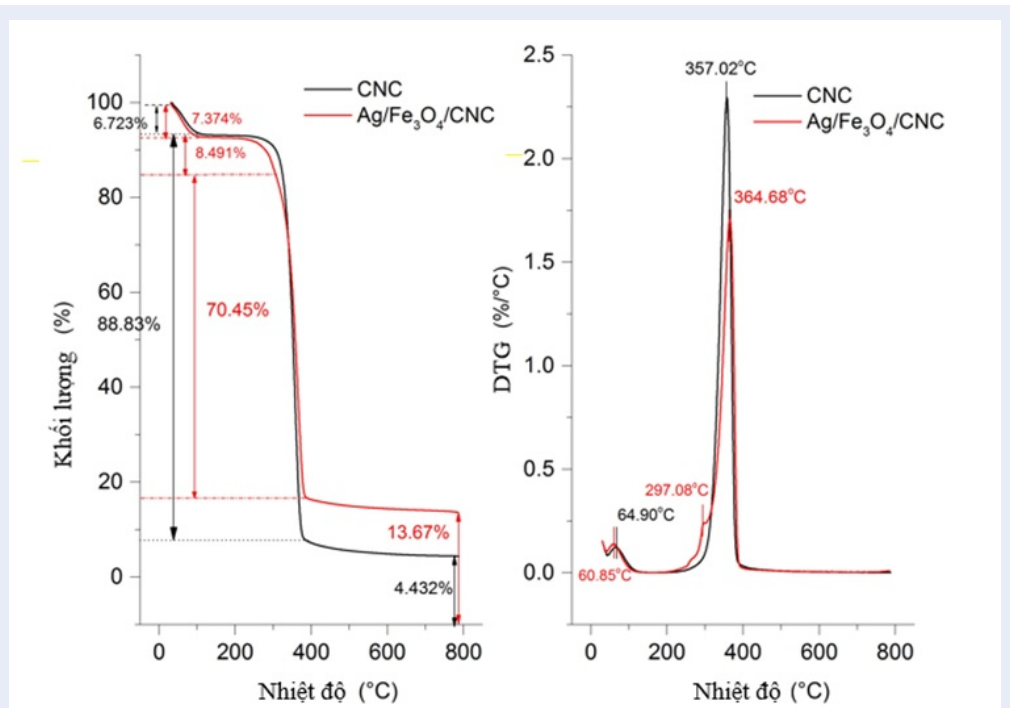
### Ảnh hiển vi điện tử quét (SEM)

Kết quả ảnh SEM của mẫu CNC (Hình 7a) cho thấy cellulose tinh thể thu được sau quá trình thủy phân có dạng hình que hoặc sợi dài. Bề mặt của sợi gỗ gề do ảnh hưởng của các giai đoạn xử lý bằng hóa chất từ nguồn nguyên liệu xơ dừa thô ban đầu. CNC sau khi tổng hợp và tồn tại ở dạng nhũ tương thì có kích thước nano tương tự như kết quả đã được công bố trước đây của nhóm chúng tôi<sup>37</sup>. Nhưng ở nghiên cứu này, sau khi được cô lập và sấy khô, các vi sợi cellulose gắn kết với nhau nhờ mạng lưới liên kết hydrogel nội phân tử và liên phân tử dày đặc, được tạo nên bởi các nhóm hydroxyl trên bề mặt và cả tương tác Van der Waals. Các liên kết này hình thành nên các bó sợi có kích thước micromet như trên Hình 7a. Quá trình nhiệt dung môi đã tạo ra các hạt  $Fe_3O_4$  hình cầu có đường kính trung bình dao động trong khoảng 150–180 nm (Hình 7b). Tiếp đến các hạt  $Fe_3O_4$  được ngâm trong dung dịch  $AgNO_3$ , khi đó ion  $Ag^+$  sẽ được hấp phụ trên bề mặt  $Fe_3O_4$ . Hỗn hợp được tiến hành thủy nhiệt trong 5 giờ ở  $180^\circ C$ , trong giai đoạn này sẽ xảy ra quá trình tạo mầm kết tinh và phát triển hạt nano Ag trên bề mặt  $Fe_3O_4$ . Sự xuất hiện của Ag trong cấu trúc  $Ag/Fe_3O_4$  được xác minh thông qua phổ EDX (Hình 7e). Tuy nhiên, quá trình hình thành của các hạt nano Ag đã khiến cho  $Fe_3O_4$  không còn giữ được hình dạng hạt cầu như ban đầu. Thay vào đó, vật liệu  $Ag/Fe_3O_4$  có dạng hạt với kích thước không đồng đều, các hạt có xu hướng kết tụ lại thành những khối hạt lớn (Hình 7c).

Phân tích phổ EDX tại Hình 7f, kết hợp với giản đồ XRD tại Hình 4c, đã xác minh sự hiện diện của cả ba thành phần là CNC,  $Fe_3O_4$  và Ag trong vật liệu  $Ag/Fe_3O_4/CNC$  thông qua sự có mặt của các nguyên tố là C, Fe, O và Ag. Hình thái của vật liệu nanocomposite thu được qua phân tích ảnh SEM tại Hình 7d cho thấy đa số  $Ag/Fe_3O_4$  tạo thành có dạng hạt được gắn kết, phân tán trên bề mặt CNC. Như vậy, trong



Hình 5: Giản đồ TGA và DTG của a) mẫu thô, b) mẫu tẩy trắng và c) CNC



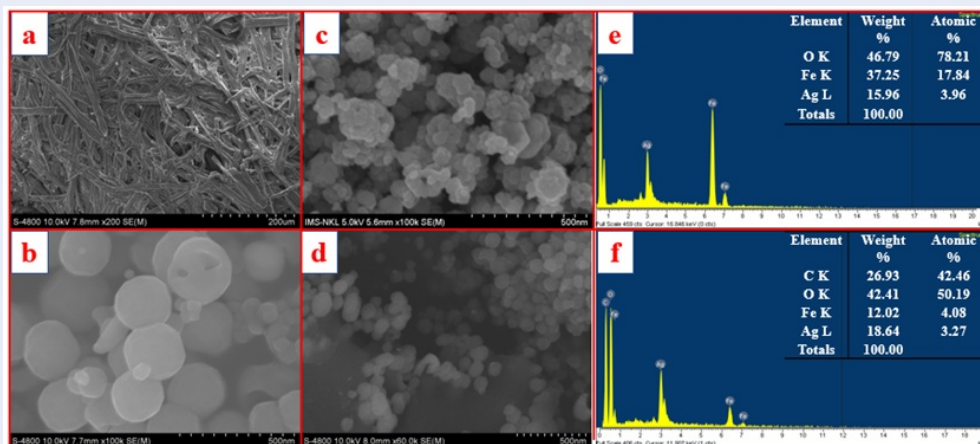
Hình 6: Giản đồ TGA và DTG của CNC và Ag/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/CNC

quá trình thủy nhiệt tạo Ag/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, khi sử dụng thêm CNC thì CNC sẽ đóng vai trò là giá mang giúp cố định và phân tán các hạt Ag/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> trên bề mặt. CNC sẽ giúp ngăn cản sự kết tụ và hình thành những khối hạt lớn của Ag/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> như đã được quan sát trong Hình 7c. Điều này có thể sẽ đóng vai trò gia tăng diện tích bề mặt hiệu dụng của vật liệu. Tuy nhiên, có thể do hàm lượng của các tác chất sử dụng để tạo Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> và Ag cao hơn nhiều so với lượng cellulose sử dụng, nên có một số hạt nano không bám dính trên bề mặt

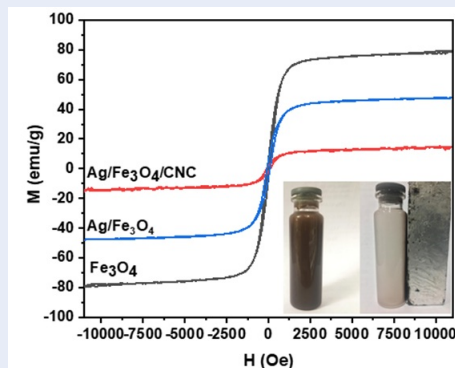
sợi mà nằm phân bố bên ngoài như Hình 7c.

### Từ tính của vật liệu

Từ tính của vật liệu được phân tích bằng phương pháp đo từ kế mẫu rung (VSM). Hình 8 thể hiện chu trình từ trễ của các mẫu Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Ag/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> và Ag/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/CNC. Giá trị từ độ bão hòa (M<sub>S</sub>) của các mẫu được xác định có giá trị lần lượt là: Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (80 emu/g), Ag/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (48 emu/g) và Ag/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/CNC (12 emu/g). Như vậy giá trị M<sub>S</sub> của các mẫu giảm dần từ



**Hình 7:** Ảnh SEM của (a) CNC, (b) Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, (c) Ag/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> và (d) Ag/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/CNC cùng phổ EDX của (e) Ag/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> và (f) Ag/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/CNC



**Hình 8:** Đường cong từ hóa của Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Ag/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> và Ag/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/CNC. Hình ảnh chèn bên góc phải là quá trình thu hồi Ag/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/CNC bằng nam châm.

Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> đến Ag/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> và cuối cùng là Ag/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/CNC. Giá trị từ độ bão hòa của Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> giảm khi có các hạt nano Ag bám lên bề mặt Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> và càng giảm hơn nữa khi gắn thêm CNC, nguyên nhân do sự phân bố các hạt nano Ag lên bề mặt Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> và CNC làm cản trở tính chất từ của vật liệu. Kết quả này phù hợp với các công bố trước đây<sup>48-50</sup>. Mặc dù từ tính giảm nhiều so với Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, nhưng nhìn chung vật liệu Ag/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/CNC tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt vẫn còn giữ được từ tính (hình chèn nhỏ bên góc phải Hình 8), vẫn có thể được tách ra từ dung dịch dưới sự ảnh hưởng của từ trường bên ngoài.

### Đánh giá khả năng hấp phụ và hoạt tính xúc tác của vật liệu

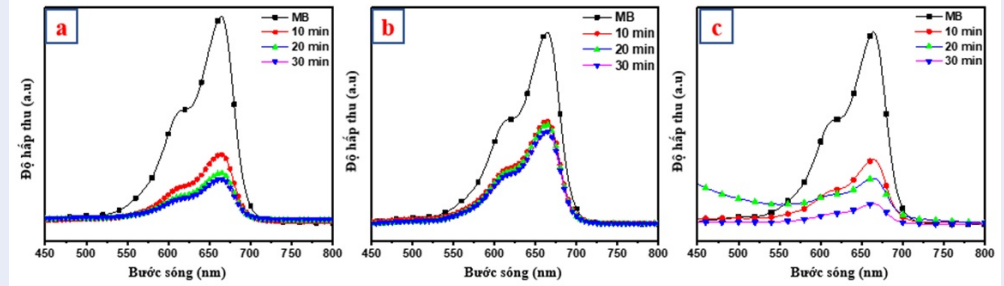
Quá trình khảo sát khả năng hấp phụ methylene blue (MB) của CNC, Ag/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> và Ag/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/CNC được thực hiện tại nhiệt độ phòng. Mỗi loại vật liệu (15 mg) được cho vào becher chứa sẵn 30 mL dung dịch methylene blue (MB) nồng độ 10 ppm. Hỗn hợp được khuấy ở tốc độ 300 vòng/phút. Các quá trình này được đánh giá bằng cách đo độ hấp thụ của dung dịch MB sau khoảng thời gian nhất định, sau đó dựa vào đường chuẩn MB để xác định nồng độ MB. Khả năng loại bỏ MB được tính theo công thức (2):

$$\text{Khả năng loại bỏ} = \frac{C_i}{C_o} \times 100 \quad (2)$$

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

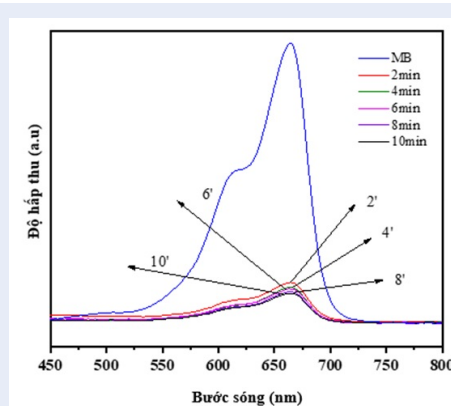
Hình 9 là phổ UV-Vis xác định hàm lượng MB còn lại theo thời gian khi sử dụng chất hấp phụ là CNC, Ag/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> và Ag/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/CNC. Nhìn chung tất cả các mẫu đều có khả năng hấp phụ MB và quá trình hấp phụ nhanh chóng đạt cân bằng chỉ trong khoảng hơn 10 phút đầu. CNC cho thấy khả năng hấp phụ MB tốt nhờ vào tương tác tĩnh điện của các nhóm hydroxyl tích điện âm trên bề mặt CNC và phẩm nhuộm cation MB mang điện tích dương. Sau thời gian 30 phút, lượng MB còn lại sau khi đã hấp phụ trên CNC là 20,5%. Khả năng hấp phụ của Ag/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> thấp hơn khá nhiều so với CNC. Sau 30 phút hấp phụ, nồng độ MB còn lại của Ag/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> là 48,3%. Khi Ag/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> được gắn trên nền CNC thì khả năng hấp phụ của vật liệu tăng lên rất nhiều so với Ag/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Dựa vào phổ UV-Vis có thể thấy rằng mẫu Ag/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/CNC có kết quả hấp phụ tốt nhất. Nồng độ MB còn lại sau thời gian hấp phụ 30 phút là 10,5%. Kết quả này có được





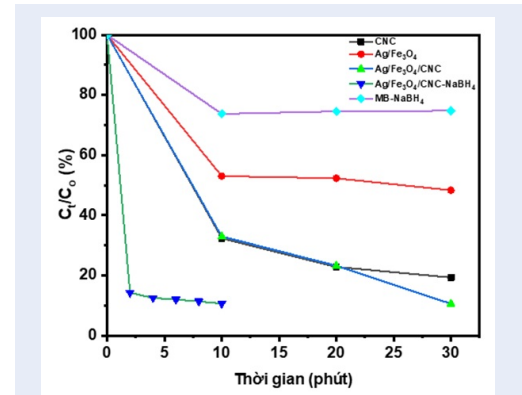
Hình 9: Phổ UV-Vis khảo sát khả năng hấp phụ MB theo thời gian của các mẫu CNC, Ag/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> và Ag/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/CNC

là do CNC đã giúp cho Ag/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> phân tán một cách đồng đều và tạo ra nhiều khoảng trống để MB có thể đi sâu vào trong cấu trúc vật liệu giúp tăng diện tích bề mặt tiếp xúc giữa Ag/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/CNC và MB. Trên cơ sở khả năng hấp phụ tốt của Ag/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/CNC, khảo sát khả năng xúc tác của vật liệu khi có mặt của lượng dư NaBH<sub>4</sub>, kết quả cho thấy độ hấp thụ đặc trưng tại bước sóng  $\lambda = 664$  nm của MB giảm nhanh và rõ rệt trong thời gian ngắn (Hình 10).



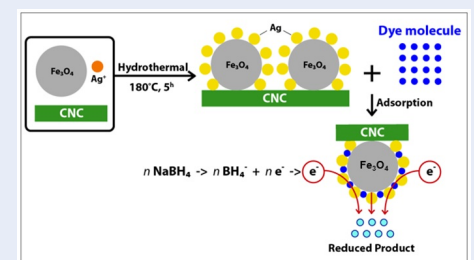
Hình 10: Phổ UV-Vis khảo sát khả năng phân hủy MB theo thời gian của chất xúc tác Ag/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/CNC khi có sự hiện diện của NaBH<sub>4</sub>

Dựa trên công thức (2) khả năng loại bỏ MB của các loại vật liệu được xác định và kết quả được thể hiện trên Hình 11. Kết quả cho thấy khi sử dụng CNC làm giá mang để tổng hợp Ag/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> bằng phương pháp thủy nhiệt, nanocomposite Ag/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/CNC không những cải thiện được khả năng hấp phụ MB của Ag/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> mà cùng với sự hỗ trợ của NaBH<sub>4</sub>, vật liệu này có thể làm xúc tác khử MB với vận tốc rất nhanh, MB bị phân hủy tới hơn 80% chỉ sau thời gian 2 phút. Khả năng khử MB nhanh của nanocomposite Ag/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/CNC khi có sự hỗ trợ của NaBH<sub>4</sub> có thể



Hình 11: Khả năng loại bỏ MB của các loại vật liệu khác nhau theo thời gian.

được giải thích thông qua một cơ chế có hai giai đoạn, như được đề nghị và minh họa trên Hình 12.



Hình 12: Cơ chế hình thành và khử MB của Ag/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/CNC khi có sự hiện diện của NaBH<sub>4</sub>

Ban đầu, như kết quả ảnh SEM, quá trình tổng hợp Ag/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> trên giá mang CNC bằng phương pháp thủy nhiệt giúp tạo ra các hạt cầu Ag/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> có kích thước nhỏ và phân tán đồng đều trên bề mặt CNC. Điều này giúp cho vật liệu có diện tích bề mặt lớn, nên dễ dàng hấp phụ lượng lớn MB trên bề mặt nhờ tương tác tĩnh điện. Tiếp đến, MB sẽ bị khử khi nhận

electron từ Ag NPs với sự hỗ trợ của NaBH<sub>4</sub>. Trên cơ sở các nghiên cứu trước đây<sup>51,52</sup>, ở dạng dung dịch, ion BH<sub>4</sub><sup>-</sup> trong NaBH<sub>4</sub> là một tác nhân thân hạch, BH<sub>4</sub><sup>-</sup> sẽ đồng thời bám trên bề mặt và chuyển electron sang Ag NPs. Ag NPs đóng vai trò làm trung gian để chuyển electron đến chất nhận là MB. Khi đó, quá trình khử MB xảy ra và MB bị phân hủy.

## KẾT LUẬN

Từ nguyên liệu là nguồn phụ phẩm xơ dừa Việt Nam, đã cô lập được cellulose bằng phương pháp hóa học và thủy phân trong môi trường HCl 6M để tạo được CNC. CNC thu được có dạng sợi, được sử dụng làm giá mang để tổng hợp Ag/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> cấu trúc nano bằng phương pháp thủy nhiệt. Hình thái của vật liệu nanocomposite thu được qua phân tích ảnh SEM cho thấy Ag/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> tạo thành có dạng hạt cầu được gắn đồng đều trên bề mặt CNC. Phân tích VSM cho thấy khi gắn Ag NPs lên Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> và tiếp đến là trên giá mang CNC thì từ tính của mẫu giảm. Giá trị từ độ bão hòa (M<sub>S</sub>) của các mẫu đã giảm từ Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (80 emu/g) xuống Ag/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (48 emu/g) và cuối cùng là Ag/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/CNC (12 emu/g). Mặc dù có từ tính thấp, vật liệu Ag/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/CNC vẫn có thể được tách ra khỏi dung dịch dưới ảnh hưởng của từ trường ngoài. Kết quả khảo sát cho thấy khả năng hấp phụ của vật liệu Ag/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/CNC cao hơn rất nhiều so với Ag/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Sau thời gian bị hấp phụ 30 phút, nồng độ MB còn lại chỉ khoảng 10,5%. Ngoài ra khi có sự hiện diện của NaBH<sub>4</sub>, vật liệu Ag/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/CNC có khả năng xúc tác nhanh cho quá trình khử MB, sau 2 phút, lượng MB đã bị phân hủy đến 85%. Kết quả cho thấy vật liệu này hứa hẹn tiềm năng ứng dụng trong lĩnh vực xử lý nước thải dệt nhuộm.

## 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 TỪ VIẾT TẮT

CNC: Nano tinh thể cellulose

CCH: Xơ dừa

FT-IR: FT-IR

MB: Methylene Blue

PFA: Acid Peroxyformic

SEM: Kính hiển vi điện tử quét

TGA: Phương pháp phân tích nhiệt – khối lượng

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

Nguyễn Lê Tấn Huy, Từ Thị Kim Phụng, Nguyễn Thái Ngọc Uyên: thực nghiệm

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

## TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Wu J-M, Wen W. Catalyzed Degradation of Azo Dyes under Ambient Conditions. *Environmental Science & Technology*. 2010;44(23):9123-7; PMID: 21049925. Available from: <https://doi.org/10.1021/es1027234>.
2. Forgacs E, Cserháti T, Oros G. Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review. *Environment International*. 2004;30(7):953-71; PMID: 15196844. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.envint.2004.02.001>.
3. Iram M, Guo C, Guan Y, Ishfaq A, Liu H. Adsorption and magnetic removal of neutral red dye from aqueous solution using Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> hollow nanospheres. *J Hazard Mater*. 2010;181(1-3):1039-50; PMID: 20566240. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.05.119>.
4. Gholivand M, Yamini Y, Dayeni M, Seidi S, Tahmasebi E. Adsorptive removal of Alizarin Red-S and alizarin yellow GG from aqueous solutions using polypyrrole-coated magnetic nanoparticles. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2015;3; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2015.01.011>.
5. 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>.
6. Yagub MT, Sen TK, Afroze S, Ang HM. Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: a review. *Adv Colloid Interface Sci*. 2014;209:172-84; PMID: 24780401. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.cis.2014.04.002>.
7. Yagub MT, Sen TK, Afroze S, Ang HM. Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: a review. *Adv Colloid Interface Sci*. 2014;209:172-84; PMID: 24780401. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.cis.2014.04.002>.
8. Jadhav JP, Parshetti GK, Kalme SD, Govindwar SP. Decolorization of azo dye methyl red by *Saccharomyces cerevisiae* MTCC 463. *Chemosphere*. 2007;68(2):394-400; PMID: 17292452. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.12.087>.
9. Lee CS, Robinson J, Chong MF. A review on application of flocculants in wastewater treatment. *Process Safety and Environmental Protection*. 2014;92(6):489-508; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.psep.2014.04.010>.
10. Renault F, Sancey B, Badot PM, Crini G. Chitosan for coagulation/flocculation processes - An eco-friendly approach. *European Polymer Journal*. 2009;45(5):1337-48; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2008.12.027>.
11. Uzal N, Yilmaz L, Yetis U. Nanofiltration and reverse osmosis for reuse of indigo dye rinsing waters. *Separation Science and Technology*. 2010;45(3):331-8; Available from: <https://doi.org/10.1080/01496390903484818>.
12. Kim KH, Ihm SK. Heterogeneous catalytic wet air oxidation of refractory organic pollutants in industrial wastewaters: a review. *J Hazard Mater*. 2011;186(1):16-34; PMID: 21122984. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.11.011>.

13. Alventosa-deLara E, Barredo-Damas S, Alcaina-Miranda MI, Iborra-Clar MI. Ultrafiltration technology with a ceramic membrane for reactive dye removal: optimization of membrane performance. *J Hazard Mater*. 2012;209-210:492-500;PMID: 22326247. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.01.065>.
14. Tuppurainen K, Asikainen A, Ruokojärvi P, Ruuskanen J. Perspectives on the formation of polychlorinated dibenzop-dioxins and dibenzofurans during municipal solid waste (MSW) incineration and other combustion processes. *Accounts of Chemical Research*. 2003;36(9):652-8;PMID: 12974648. Available from: <https://doi.org/10.1021/ar020104+>.
15. Qureshi UA, Khatri Z, Ahmed F, Ibupoto AS, Khatri M, Mahar FK. Highly efficient and robust electrospun nanofibers for selective removal of acid dye. *Journal of Molecular Liquids*. 2017;244:478-88; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.08.129>.
16. Djellabi R, Yang B, Adeel Sharif HM, Zhang J, Ali J, Zhao X. Sustainable and easy recoverable magnetic TiO<sub>2</sub>-Lignocellulosic Biomass@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> for solar photocatalytic water remediation. *Journal of Cleaner Production*. 2019;233:841-7; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.06.125>.
17. Chen Y, Zhang Y, Kou Q, Liu Y, Han D, Wang D.. Enhanced catalytic reduction of 4-nitrophenol driven by Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Au magnetic nanocomposite interface engineering: From facile preparation to recyclable application. *Nanomaterials (Basel)*. 2018;8(5):353;PMID: 29789457. Available from: <https://doi.org/10.3390/nano8050353>.
18. Chen L, Liu M, Zhao Y, Kou Q, Wang Y, Liu Y.. Enhanced catalyst activity by decorating of Au on Ag@Cu<sub>2</sub>O nanoshell. *Applied Surface Science*. 2018;435:72-8; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.11.082>.
19. Warner CL, Adleman RS, Cinson AD, Droubay TC, Engelhard MH, Nash MA. High-performance, superparamagnetic, nanoparticle-based heavy metal sorbents for removal of contaminants from natural waters. *ChemSusChem*. 2010;3(6):749-57;PMID: 20468024. Available from: <https://doi.org/10.1002/cssc.201000027>.
20. Liu Y, Chen J-F, Bao J, Zhang Y. Manganese-modified Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> microsphere catalyst with effective active phase of forming light olefins from syngas. *ACS Catalysis*. 2015;5(6):3905-9; Available from: <https://doi.org/10.1021/acscatal.5b00492>.
21. Das R, Sypu V, Kamdem Paumo H, Bhaumik M, Maharaj V, Maity A. Silver decorated magnetic nanocomposite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@PPy-MAA/Ag) as highly active catalyst towards reduction of 4-nitrophenol and toxic organic dyes. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2018;244; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.11.073>.
22. Liu Y, Zhang YY, Kou QW, Wang DD, Han DL, Lu ZY. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Au binary nanocrystals: Facile synthesis with diverse structure evolution and highly efficient catalytic reduction with cyclability characteristics in 4-nitrophenol. *Powder Technology*. 2018;338:26-35; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2018.06.037>.
23. Yilmaz Baran N, Baran T, Menteş A. Production of novel palladium nanocatalyst stabilized with sustainable chitosan/cellulose composite and its catalytic performance in Suzuki-Miyaura coupling reactions. *Carbohydrate Polymer*. 2018;181:596-604;PMID: 29254012. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.11.107>.
24. Wang G, Chen Y, Xu G, Pei Y. Effective removing of methylene blue from aqueous solution by tannins immobilized on cellulose microfibrils. *Int J Biol Macromol*. 2019;129:198-206;PMID: 30738902. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.02.039>.
25. Ibnu Abdulwahab M, Khamkeaw A, Jongsomjit B, Phisalaphong M. Bacterial cellulose supported alumina catalyst for ethanol dehydration. *Catalysis Letters*. 2017;147(9):2462-72; Available from: <https://doi.org/10.1007/s10562-017-2145-y>.
26. Rodrigues DM, Hunter LG, Bernard FL, Rojas MF, Vecchia FD, Einloft S. Harnessing CO<sub>2</sub> into carbonates using heterogenous waste derivative cellulose-based poly(ionic liquids) as catalysts. *Catalysis Letters*. 2018;149:733-43; Available from: <https://doi.org/10.1007/s10562-018-2637-4>.
27. Peng S, Gao F, Zeng D, Peng C, Chen Y, Li M. Synthesis of Ag-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles supported on polydopamine-functionalized porous cellulose acetate microspheres: catalytic and antibacterial applications. *Cellulose*. 2018;25(8):4771-82; Available from: <https://doi.org/10.1007/s10570-018-1886-0>.
28. Guo L, Duan B, Zhang L. Construction of controllable size silver nanoparticles immobilized on nanofibers of chitin microspheres via green pathway. *Nano Research*. 2016;9(7):2149-61; Available from: <https://doi.org/10.1007/s12274-016-1104-z>.
29. Maleki A, Movahed H, Ravaghi P. Magnetic cellulose/Ag as a novel eco-friendly nanobiocomposite to catalyze synthesis of chromene-linked nicotinonitriles. *Carbohydrate Polymers*. 2016;156;PMID: 27842821. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.09.002>.
30. Shojaei S, Ghasemi Z, Shahrisa A. Cu(I)/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles supported on imidazolium-based ionic liquid-grafted cellulose: Green and efficient nanocatalyst for multicomponent synthesis of N-sulfonylamidines and N-sulfonylacrylamidines. *Applied Organometallic Chemistry*. 2017;31(11):e3788; Available from: <https://doi.org/10.1002/aoc.3788>.
31. Pei Y, Zhao J, Shi R, Wang X, Li Z, Ren J. Hierarchical porous carbon-supported copper nanoparticles as an efficient catalyst for the dimethyl carbonate synthesis. *Catalysis Letters*. 2019;149(11):3184-93; Available from: <https://doi.org/10.1007/s10562-019-02884-7>.
32. Karami S, Zeynizadeh B, Shokri Z. Cellulose supported bimetallic F... Cu nanoparticles: a magnetically recoverable nanocatalyst for quick reduction of nitroarenes to amines in water. *Cellulose*. 2018;25:3295-305; Available from: <https://doi.org/10.1007/s10570-018-1809-0>.
33. Cai J, Liu Y, Zhang L. Dilute solution properties of cellulose in LiOH/urea aqueous system. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*. 2006;44(21):3093-101; Available from: <https://doi.org/10.1002/polb.20938>.
34. Wang G. Selective hydrothermal degradation of cellulose to formic acid in alkaline solutions. *Cellulose*. 2018;v. 25(no. 10);pp. 5659-68-2018 v.25 no.10; Available from: <https://doi.org/10.1007/s10570-018-1979-9>.
35. Luo X, Liu S, Zhou J, Zhang L. In situ synthesis of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/cellulose microspheres with magnetic-induced protein delivery. *Journal of Materials Chemistry*. 2009;19(21):3538-45; Available from: <https://doi.org/10.1039/b900103d>.
36. Sankhla S, Sardar HH, Neogi S. Greener extraction of highly crystalline and thermally stable cellulose micro-fibers from sugarcane bagasse for cellulose nano-fibrils preparation. *Carbohydrate Polymers*. 2021;251:117030;PMID: 33142589. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.117030>.
37. Nang An V, Chi Nhan HT, Tap TD, Van TTT, Van Viet P, Van Hieu L. Extraction of High Crystalline Nanocellulose from biorenewable sources of Vietnamese agricultural wastes. *Journal of Polymers and the Environment*. 2020;28(5):1465-74; Available from: <https://doi.org/10.1007/s10924-020-01695-x>.
38. Kargarzadeh H, Ishak b, Ahmad I, Abdullah I, Dufresne A, Siti b. Effects of hydrolysis conditions on the morphology, crystallinity, and thermal stability of cellulose nanocrystals extracted from kenaf bast fibers. *Cellulose*. 2012;19:855-66; Available from: <https://doi.org/10.1007/s10570-012-9684-6>.
39. Uzman A. Molecular biology of the cell (4th ed.): Alberts, B., Johnson, A., Lewis, J., Raff, M., Roberts, K., and Walter, P. Biochemistry and Molecular Biology Education. 2003;31(4):212-4; Available from: <https://doi.org/10.1002/bmb.2003.494031049999>.
40. Ng H-M, Sin LT, 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>.
41. Wulandari WT, Rochliadi A, Arcana IM. Nanocellulose prepared by acid hydrolysis of isolated cellulose from sugarcane bagasse. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2016;107:012045; Available from: <https://doi.org/10.1088/1757-899X/107/1/012045>.
  42. Razali N, Hossain M, Taiwo O, Ibrahim M, Wahidah N, Nadzri M. Influence of acid hydrolysis reaction time on the isolation of cellulose nanowhiskers from oil palm empty fruit bunch microcrystalline cellulose. *Bioresources*. 2017;12:6773-88; Available from: <https://doi.org/10.15376/biores.12.3.6773-6788>.
  43. Zhang X, Sun H, Tan S, Gao J, Fu Y, Liu Z. Hydrothermal synthesis of Ag nanoparticles on the nanocellulose and their antibacterial study. *Inorganic Chemistry Communications*. 2019;100:44-50; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2018.12.012>.
  44. Pal S, Nisi R, Stoppa M, Licciulli A. Silver-functionalized bacterial cellulose as antibacterial membrane for wound-healing applications. *ACS Omega*. 2017;2(7):3632-9; PMID: 30023700. Available from: <https://doi.org/10.1021/acsomega.7b00442>.
  45. 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>.
  46. Jahan MS, Saeed A, He Z, Ni Y. Jute as raw material for the preparation of microcrystalline cellulose. *Cellulose*. 2011;18(2):451-9; Available from: <https://doi.org/10.1007/s10570-010-9481-z>.
  47. Alvarez VA, Vázquez A. Thermal degradation of cellulose derivatives/starch blends and sisal fibre biocomposites. *Polymer Degradation and Stability*. 2004;84(1):13-21; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.polyimdegradstab.2003.09.003>.
  48. Khan FSA, Mubarak NM, Khalid M, Walvekar R, Abdullah EC, Mazari SA, et al. Magnetic nanoadsorbents' potential route for heavy metals removal-a review. *Environmental Science and Pollution Research*. 2020;27(19):24342-56; PMID: 32306264. Available from: <https://doi.org/10.1007/s11356-020-08711-6>.
  49. Wang G, Li F, Li L, Zhao J, Ruan X, Ding W, et al. In Situ Synthesis of Ag-Fe3O4 Nanoparticles Immobilized on Pure Cellulose Microspheres as Recyclable and Biodegradable Catalysts. *ACS Omega*. 2020;5(15):8839-46; PMID: 32337446. Available from: <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c00437>.
  50. Babu AT, Sebastian M, Manaf O, Antony R. Heterostructured Nanocomposites of Ag Doped Fe3O4 Embedded in ZnO for Antibacterial Applications and Catalytic Conversion of Hazardous Wastes. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*. 2019; Available from: <https://doi.org/10.1007/s10904-019-01366-y>.
  51. Jiang Z-J, Liu C-Y, Sun L-W. Catalytic Properties of Silver Nanoparticles Supported on Silica Spheres. *The Journal of Physical Chemistry B*. 2005;109(5):1730-5; PMID: 16851151. Available from: <https://doi.org/10.1021/jp046032g>.
  52. Zhang Y, Zhu P, Chen L, Li G, Zhou F, Lu D, et al. Hierarchical architectures of monodisperse porous Cu microspheres: synthesis, growth mechanism, high-efficiency and recyclable catalytic performance. *Journal of Materials Chemistry A*. 2014;2(30):11966-73; Available from: <https://doi.org/10.1039/C4TA01920B>.

# Hydrothermal preparation of Ag/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Cellulose nanocrystals nanocomposite and its application in methylene blue removal

Vu Nang An\*, Nguyen Le Tan Huy, Tu Thi Kim Phung, Nguyen Thai Ngoc Uyen, Tran Thi Thanh Van, Le Van Hieu



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

## ABSTRACT

The preparation of reusable and eco-friendly materials from renewable biomass resources such as cellulose is an inevitable choice for the sustainable development. In this paper, Ag/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/cellulose nanocrystals (CNC) nanocomposite was prepared and investigated its application in methylene blue (MB) removal. In the procedure, CNC was isolated from Vietnamese coconut husk fibers (CCH) biomass via a formic/peroxyformic acid process treatment and hydrochloric acid hydrolysis. The obtained CNC was used as a starting material to prepare Ag/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanostructure by facile and green hydrothermal method. The nanocomposite was characterized by X-ray powder diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX), thermogravimetric analysis (TGA), and magnetic properties via vibrating sample magnetometer (VSM) analysis. The results showed that Ag/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> was formed with a particle structure and dispersed on the CNC surface. All samples exhibited magnetic properties and the saturation magnetization (Ms) of Ag/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> composite was reduced from 48 to 12 emu/g with adding CNC. Ag/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/CNC magnetic nanocomposite demonstrated good adsorption of MB solution and exhibited a fast catalytic reduction of MB after immersion treatment by NaBH<sub>4</sub>, which showed potential applications in water treatment.

**Key words:** Ag/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> composite, catalytic dye reduction, cellulose nanocrystals, coconut husk fibers, magnetic nanocomposite, wastewater treatment

University of Science, VNU-HCM

## Correspondence

Vu Nang An, University of Science, VNU-HCM

Email: vnang@hcmus.edu.vn

## History

- Received: 23-7-2020
- Accepted: 08-10-2021
- Published: 06-11-2021

DOI : 10.32508/stdjns.v5i4.930



## 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, Huy NLT, Phung TTK, Uyen NTN, Van TTT, Hieu LV. **Hydrothermal preparation of Ag/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Cellulose nanocrystals nanocomposite and its application in methylene blue removal.** *Sci. Tech. Dev. J. - Nat. Sci.*; 5(4):1605-1617.