

# Tổng hợp composite ZnO-CuO/ nano tinh thể cellulose hướng đến ứng dụng trong xử lý nước

Vũ Năng An\*, Trần Mai Anh, Lê Thị Ngọc Hoa, Lê Phạm Nam Phong, Nguyễn Thị Mỹ Linh, Lê Văn Hiếu



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

## TÓM TẮT

Trong nghiên cứu này, chúng tôi tổng hợp nano tinh thể cellulose (CNC) và composite ZnO-CuO cấu trúc nano lần lượt bằng các phương pháp thủy phân acid và thủy nhiệt. CNC trong phản ứng thủy phân cellulose, cô lập từ nguồn phụ phẩm xơ dừa Việt Nam, được sử dụng làm polymer nền để tổng hợp composite ZnO-CuO/CNC. Cấu trúc và hình thái của CNC cùng các composite ZnO-CuO và ZnO-CuO/CNC được khảo sát thông qua các phương pháp như kính hiển vi điện tử quét phát xạ trường kết hợp với phổ tán sắc năng lượng tia X (FESEM-EDX), ảnh EDX mapping, phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FT-IR) và nhiễu xạ tia X (XRD). CNC thu được có dạng sợi, bề mặt thô, độ đa phân tán cao, với chiều dài và đường kính trung bình lần lượt là 150 và 15 nm. Kết quả EDX và XRD cho thấy vật liệu composite ZnO-CuO/CNC được tổng hợp có độ tinh khiết cao trên pha nền là cellulose loại I với cấu trúc tinh thể đơn tà. Composite ZnO-CuO/CNC được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt ở 120 °C trong 10 giờ, có hình thái giống như bông hoa với cấu trúc ba chiều được hình thành do sự tụ tập của các cụm, các cấu trúc lục giác của ZnO-CuO. Cơ chế hình thành và kiểm soát sự sắp xếp trong cấu trúc bông hoa của ZnO-CuO/CNC được đề nghị và giải thích. Vật liệu ZnO-CuO/CNC có khả năng hấp phụ methylene blue cao, lên tới 90% sau thời gian 30 phút khuấy trộn.

**Từ khóa:** ZnO-CuO/CNC, methylene blue, nano tinh thể cellulose, phương pháp thủy nhiệt, xơ dừa

## MỞ ĐẦU

Kẽm oxide (ZnO) là một trong những chất bán dẫn loại II-VI quan trọng nhất, nhờ vào một số đặc tính đặc trưng như độ rộng vùng cấm lớn (3,2 eV), năng lượng liên kết exciton lớn (60 MeV), độ bền vật lý và hóa học, tính tương hợp sinh học và không độc hại, độ nhạy quang cao, tính chất áp điện và nhiệt điện (pyroelectric). Các tính chất này mang đến các ứng dụng rộng rãi cho ZnO như pin mặt trời, transistor màng mỏng, laser diode, vật liệu dẫn điện trong suốt và laser cực tím. Trong những năm gần đây, hoạt tính quang xúc tác của ZnO đang được mở rộng nghiên cứu<sup>1</sup>.

Trong lĩnh vực quang xúc tác, ZnO nổi lên như là một trong những vật liệu hàng đầu và đầy hứa hẹn trong việc xử lý môi trường hiệu quả. ZnO có độ rộng vùng cấm tương tự với TiO<sub>2</sub> (3,2 eV), cho nên các nhà nghiên cứu dự đoán rằng khả năng quang xúc tác của ZnO cũng tương tự với TiO<sub>2</sub>. Hơn thế, ZnO tương đối rẻ so với TiO<sub>2</sub> và việc sử dụng TiO<sub>2</sub> để xử lý nước ở quy mô lớn là không thuận lợi về mặt kinh tế. Nhược điểm chính của ZnO chính là độ rộng vùng cấm lớn và sự ăn mòn dưới tác động của ánh sáng. Sự hấp thụ ánh sáng của ZnO bị giới hạn trong vùng ánh sáng tử ngoại và do đó làm giảm hiệu suất quang xúc

tác trong vùng ánh sáng khả kiến<sup>2</sup>. Chính vì những nhược điểm này cho nên đã có nhiều phương pháp nhằm cải thiện khả năng quang xúc tác của oxide này. Một trong những phương pháp đã được áp dụng đó là kết hợp ZnO với CuO<sup>3-7</sup>. Sự kết hợp này tạo ra một tiếp giáp *n-p* dị thể giúp làm tăng khả năng tạo ra cặp điện tử-lỗ trống, cũng như hạn chế sự tái hợp của các hạt tải, từ đó tăng hoạt tính quang xúc tác.

Với khả năng tương thích sinh học và hiệu quả cao trong việc xử lý nước ô nhiễm, vật liệu tổ hợp trên cơ sở chất xúc tác/polymer đang được quan tâm nghiên cứu một cách rộng rãi<sup>8</sup>. Nhìn chung, các chất xúc tác có cấu trúc nano có thể tránh được sự kết tụ bằng cách cố định chúng trên các loại vật liệu giá mang khác nhau<sup>9</sup>. Đặc biệt, khi sử dụng giá mang là các loại polymer sinh học, các loại vật liệu này còn có thêm một số tính chất mới như khả năng tái sử dụng, tăng hoạt tính xúc tác, khả năng hấp phụ cao cùng với chi phí thấp<sup>8</sup>. Nano tinh thể cellulose (CNC) có thể được sử dụng trong việc cố định các hạt chất xúc tác do độ bền, tính tương thích sinh học và tính sẵn có của loại polymer này<sup>10</sup>. Hiện nay, việc tổng hợp đồng thời hai chất bán dẫn oxide kim loại là ZnO và CuO trên giá mang CNC, nhằm chế tạo vật liệu tổ hợp ZnO-CuO/CNC vẫn còn rất hạn chế<sup>11</sup>.

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: 09-7-2020
- Ngày chấp nhận: 26-7-2021
- Ngày đăng: 16-8-2021

DOI: 10.32508/stdjns.v5i3.926



### 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, Anh T M, Hoa L T N, Phong L P N, Linh N T M, Hiếu L V. **Tổng hợp composite ZnO-CuO/ nano tinh thể cellulose hướng đến ứng dụng trong xử lý nước.** *Sci. Tech. Dev. J. - Nat. Sci.*; 5(3):1410-1421.

CNC đã được ứng dụng trong khá nhiều lĩnh vực khác nhau như cảm biến sinh học, màng lọc, bao bì, và làm pha gia cường để chế tạo vật liệu nanocomposite<sup>12</sup>. Cellulose, là một trong những loại polymer thiên nhiên phổ biến nhất trên thế giới, là thành phần chính của thực vật và sợi tảo<sup>13</sup>. Việc phân rã cellulose thành cấu trúc có kích thước nanomet là CNC, giúp cải thiện tính chất cơ lý, khả năng hấp phụ và làm gia tăng các nhóm chức -OH hoạt tính trên bề mặt. Nhờ đó, các vật liệu vô cơ như kim loại hay oxide kim loại có khả năng tạo liên kết mạnh trên bề mặt CNC. Điều này giúp tăng tính ổn định, khả năng phân tán, bảo vệ và ngăn chặn sự kết tụ, vốn là nhược điểm của các loại vật liệu ở kích thước nanomet.

CNC thường được tổng hợp từ vật liệu lignocellulose bằng một số phương pháp, bao gồm xử lý hóa học (thủy phân acid, xử lý thủy phân kết hợp oxy hóa qua hợp chất trung gian TEMPO)<sup>14-16</sup>, xử lý cơ học (nghiền lạnh, mài, siêu âm cường độ cao và đun hai trục vít)<sup>17,18</sup>, xử lý sinh học (thủy phân bằng enzyme), và đôi khi kết hợp cả nhiều quy trình nói trên<sup>19-21</sup>. Các đặc tính của CNC phụ thuộc chủ yếu vào nguồn cellulose ban đầu, quá trình tiền xử lý, phương pháp và điều kiện tổng hợp<sup>22-24</sup>. Nguồn nguyên liệu để tổng hợp CNC trước nay vẫn tập trung chủ yếu vào các loại thực vật như gỗ, cây gai dầu, bông, vải lanh, cây nông nghiệp...<sup>25</sup>. Tuy nhiên, trước những lo ngại về vấn đề ô nhiễm môi trường, biến đổi khí hậu cũng như diện tích rừng đang ngày càng suy giảm, đòi hỏi phải tìm kiếm một nguồn nguyên liệu thay thế để tổng hợp CNC<sup>26</sup>. Hiện nay, rác thải sinh học từ quá trình chế biến thực phẩm hoặc các nguồn phụ phẩm từ quá trình chế biến nông sản như rơm rạ, xơ dừa, vỏ nho, chuối bào, vỏ tỏi, vỏ đậu nành, bã mía..., được tạo ra với sản lượng hàng triệu tấn mỗi tháng. Đây được xem là những nguồn nguyên liệu tiềm năng để sản xuất CNC có giá trị kinh tế lớn. Một số đặc tính đặc biệt của vật liệu lignocellulose có nguồn gốc từ chất thải sinh học hoặc các loại phụ phẩm có thể kể đến như chi phí thấp, cấu trúc tế bào rỗng, tính phong phú, khả năng phân hủy sinh học, khả năng tái tạo...<sup>27</sup>. Tại Việt Nam, một trong những loại phụ phẩm nông nghiệp có tiềm năng cao để khai thác làm nguồn nguyên liệu tổng hợp CNC là xơ dừa. Xơ dừa thường được coi là nguyên liệu có giá trị thấp và được sử dụng chủ yếu trong nông nghiệp, phân bón, thức ăn gia súc và đôi khi dùng làm nguồn nhiên liệu để đốt<sup>28</sup>. Cho đến thời điểm hiện tại, những nghiên cứu chi tiết về việc chế tạo CNC từ nguồn phụ phẩm xơ dừa tại Việt Nam vẫn còn khá ít. Chính vì vậy mà trong nghiên cứu này, với mục đích tận dụng nguồn nguyên liệu này, cellulose từ xơ dừa được cô lập và thủy phân để tạo ra CNC. Tiếp

đến là tổng hợp vật liệu composite ZnO-CuO trên nền CNC bằng phương pháp thủy nhiệt với định hướng ứng dụng trong lĩnh vực xử lý nước thải dệt nhuộm.

## VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP

### Vật liệu

Nguồn nguyên liệu xơ dừa được thu gom từ vùng trồng dừa huyện Mô Cày Nam, tỉnh Bến Tre. Sản phẩm quả dừa sau thu hoạch được bóc vỏ ngoài, lớp vỏ này được đập dập, phơi khô, sau đó loại bỏ các phần tươi xốp của vỏ dừa và tách sợi xơ dừa ra. Sợi xơ dừa dài 10-20 cm, màu vàng nâu, cuộn rối vào nhau. Sợi xơ dừa được nghiền thành bột mịn. NaOH, HCOOH, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, cùng hai tiền chất của Zn và Cu là ZnSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O và CuSO<sub>4</sub>.5H<sub>2</sub>O đều là dạng thương mại, có xuất xứ từ 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 24 giờ ở 80 °C. Sau đó một lượng nhỏ mẫu (2-3 mg) được ép viên với KBr theo tỷ lệ khối lượng mẫu và KBr là 1:100 ở lực nén 250 kN.

Giản đồ XRD được đo trên thiết bị D2 PHASER (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:

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

Với I<sub>200</sub> là cường độ tối đa của mặt phẳng nhiễu xạ (200) ở góc nhiễu xạ 2θ ≈ 22,5° và I<sub>am</sub> là cường độ tán xạ của mẫu ở góc nhiễu xạ 2θ ≈ 18°<sup>29</sup>.

Phương pháp phân tích FE-SEM được sử dụng để đánh giá hình thái bề mặt vật liệu và được thực hiện trên thiết bị S-4800 với thế gia tốc 10 kV. Hàm lượng và sự phân bố các nguyên tố hiện diện trên bề mặt được xác định thông qua phổ EDX cùng với ảnh EDX mapping, sử dụng hệ Emax Energy kết hợp trên thiết bị S-4800.

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 và thủy phân tạo CNC từ xơ dừa được minh họa như sơ đồ ở Hình 1. Quá trình

này được thực hiện theo một nghiên cứu đã được công bố của nhóm chúng tôi<sup>30</sup> với ba bước chính: xử lý bằng formic acid (HCOOH), xử lý bằng peroxyformic acid (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>. Tiếp đến là thủy phân cellulose bằng sulfuric acid (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)<sup>31</sup>. Bột xơ dừa được xử lý sơ bộ với nước cất theo tỉ lệ 1:20 (khối lượng/thể tích). Hỗn hợp được khuấy cơ ở 90 °C trong 2 giờ. Tiếp đến, sản phẩm được lọc, rửa lại với nước và sấy khô ở 60 °C. Bước tiếp theo xơ dừa được xử lý với HCOOH theo tỉ lệ 1:10 (khối lượng/thể tích) trong dung dịch HCOOH 90%. Hệ được khuấy hoàn lưu tại 90 °C trong 2 giờ. Hỗn hợp sau khi xử lý được lọc, rửa với nước cất để loại hết acid thừa. Sản phẩm được sấy khô ở 60 °C. Sau quá trình xử lý bằng HCOOH, xơ dừa lại được khuấy trộn trong 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, theo tỉ lệ 1:20 (khối lượng/thể tích). Nhằm loại bỏ hoàn toàn lignin và hemicellulose, vật liệu lại được tiếp tục tẩy trắng bằng cách khuấy trộn ở tốc độ 200 vòng/phút trong dung dịch NaOH và H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> bằng máy khuấy đĩa IKA RW 20 digital. 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 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 thu được, chính là cellulose, được sấy khô ở 80 °C.

Mẫu được thủy phân với dung dịch H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 64% theo tỉ lệ 1:15 (khối lượng/thể tích). Hệ được giữ nhiệt ổn định ở 45 °C. Kết thúc phản ứng, hỗn hợp được cho vào becher chứa sẵn 1.000 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.

### Quy trình tổng hợp composite ZnO-CuO trên nền CNC

Phân tán CNC (0,2 g) vào 40 mL nước cất tạo dung dịch huyền phù (nồng độ 0,5%), rồi nhỏ từ từ từng giọt 10 mL dung dịch có chứa 4,5 mmol ZnSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O và 0,5 mmol CuSO<sub>4</sub>.5H<sub>2</sub>O (tỉ lệ Zn<sup>2+</sup>:Cu<sup>2+</sup> là 9:1) vào dung dịch huyền phù CNC. Tiếp đến, khuấy hỗn hợp trong 30 phút rồi 10 mL dung dịch NaOH 1 M được nhỏ từ từ từng giọt vào. Sau khi nhỏ hết lượng dung dịch NaOH, tiếp tục khuấy trong 30 phút. Sau đó, chuyển hỗn hợp vào hệ thủy nhiệt rồi đặt vào tủ ủ

hiệt trong 10 giờ ở nhiệt độ 120 °C. Sản phẩm được cô lập bằng cách ly tâm ở tốc độ 6.000 vòng/phút trong 5 phút và được rửa bằng nước cất cho đến khi pH ≈ 7. Bước ly tâm được thực hiện 4-5 lần. Cuối cùng, sản phẩm được sấy khô ở 60 °C.

Quy trình tổng hợp ZnO-CuO và ZnO cũng tương tự với quy trình tổng hợp composite ZnO-CuO/CNC. Nhỏ từ từ từng giọt dung dịch NaOH 1 M vào 50 mL dung dịch chứa 4,5 mmol ZnSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O và 0,5 mmol CuSO<sub>4</sub>.5H<sub>2</sub>O (tổng hợp ZnO-CuO) và 50 mL dung dịch chứa 5,0 mmol ZnSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O (tổng hợp ZnO), các điều kiện lúc sau giống với quy trình tổng hợp composite ZnO-CuO/CNC.

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

Các mẫu CNC, ZnO, ZnO-CuO và ZnO-CuO/CNC (mỗi mẫu 0,3 g) được phân tán vào 50 mL dung dịch methylene blue (MB) nồng độ 20 ppm. Để xác định trạng thái cân bằng hấp phụ, huyền phù được khuấy trong bóng tối trong 2,5 giờ với tốc độ 200 vòng/phút. Sự hấp phụ bão hòa thu được sau 30 phút. Sau đó huyền phù được chiếu liên tục bằng đèn UVC (15 W Osram Germicidal, λ = 234 nm) để kích hoạt quá trình quang xúc tác. Khoảng cách từ đèn đến bề mặt dung dịch là 15 cm. Sau mỗi khoảng thời gian 30 phút, các mẫu được lấy ra và ly tâm để thu phần dung dịch rồi đo UV-Vis. Hàm lượng MB còn lại trong dung dịch được xác định nhờ độ hấp thụ trong khoảng bước sóng 500-800 nm trên phổ UV-Vis. Khả năng xử lý MB của vật liệu được tính theo phương trình (2):

$$\text{Khả năng xử lý} = \frac{C_t}{C_0} \quad (2)$$

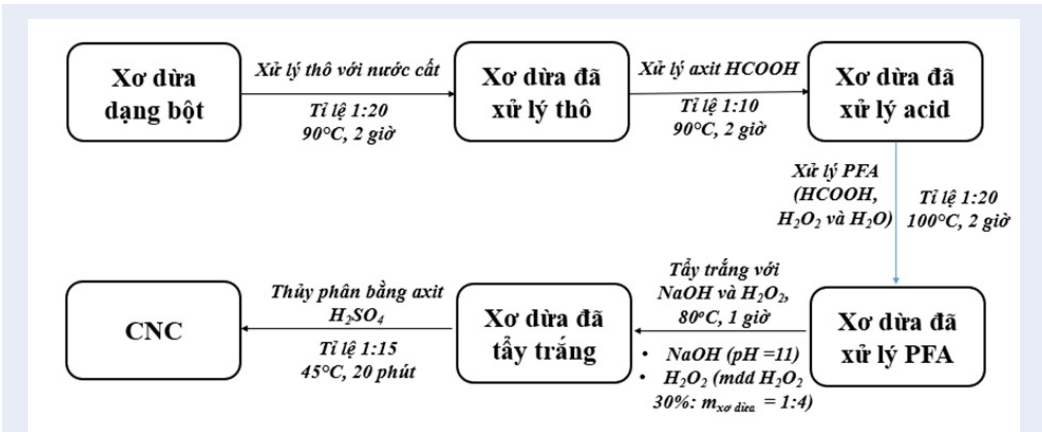
Trong đó C<sub>0</sub> là nồng độ ban đầu của thuốc nhuộm MB và C<sub>t</sub> là nồng độ tại thời gian t.

Ngoài ra, một thí nghiệm trên mẫu MB thuần cũng được thực hiện với mục đích kiểm chứng với quá trình hấp phụ và quang xúc tác của bốn loại vật liệu kể trên.

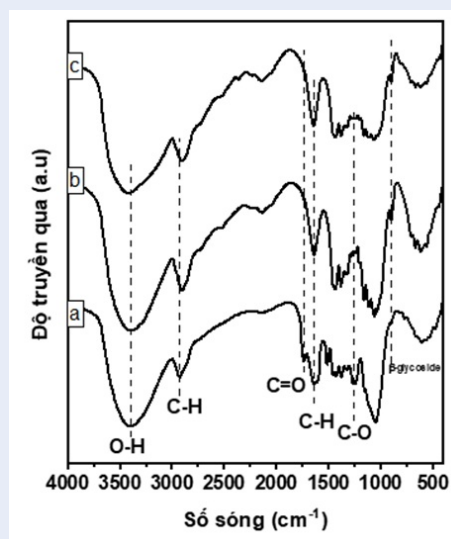
## KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

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

Hình 2 là phổ FT-IR của các mẫu xơ dừa qua các giai đoạn xử lý. Vùng phổ rộng với số sóng từ 3700-3000 cm<sup>-1</sup> tương ứng với dao động kéo giãn của liên kết O-H, cho thấy sự xuất hiện của các nhóm hydroxyl trên bề mặt cũng như các liên kết hydrogen liên phân tử giữa các mạch<sup>32</sup>. Đỉnh phổ của nhóm O-H của mẫu thô có dạng bầu, chân phổ rộng và độ truyền qua lớn là do còn lẫn nước. Đỉnh phổ trong vùng số sóng từ 2900-2800 cm<sup>-1</sup> tương ứng cho dao động kéo giãn của liên kết C-H (trong nhóm CH<sub>2</sub>) trong các thành phần cellulose, hemicellulose và lignin<sup>32</sup>.



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



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

Đỉnh phổ đặc trưng cho dao động kéo giãn của liên kết C=O của nhóm acetyl trong lignin và hemicellulose ở  $1736-1726\text{ cm}^{-1}$ . Dao động biến dạng của liên kết O-H của các phân tử nước hấp phụ lên bề mặt được đặc trưng ở  $1650-1630\text{ cm}^{-1}$ . Dao động biến dạng của liên kết C-O của lignin cũng được thể hiện ở đỉnh phổ trong vùng số sóng từ  $1250-1242\text{ cm}^{-1}$ <sup>32</sup>. Các đỉnh phổ trong vùng số sóng từ  $1161-1030\text{ cm}^{-1}$  tương ứng với dao động kéo giãn của liên kết C-O và dao động biến dạng của liên kết C-H trong vòng pyranose của cellulose<sup>33</sup>. Đỉnh phổ đặc trưng cho dao động của liên kết  $\beta$ -glucoside giữa các đơn vị glucose trong cellulose được thể hiện trong vùng số sóng  $900-895\text{ cm}^{-1}$ <sup>34</sup>.

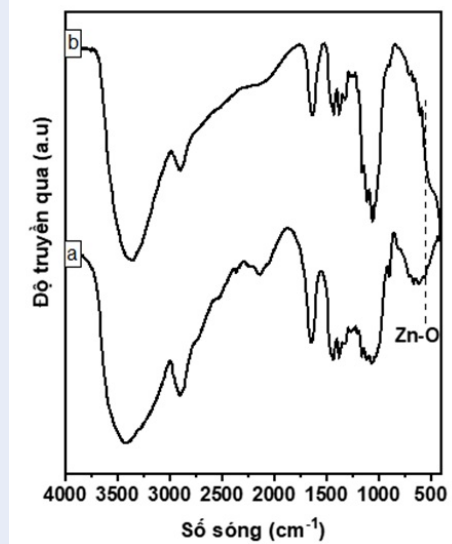
Qua quá trình xử lý từ mẫu thô ban đầu đến mẫu tẩy trắng, các đỉnh phổ đặc trưng cho các nhóm chức trong thành phần lignin và hemicellulose như nhóm C=O, C=C, C-O đã biến mất, cùng với sự tăng lên về cường độ của đỉnh phổ đặc trưng cho liên kết  $\beta$ -glucoside, chứng tỏ rằng sau quá trình tẩy trắng, các thành phần vô định hình (hemicellulose và lignin) đã hầu như bị loại bỏ hết, chỉ còn lại phần cellulose tinh khiết. So sánh phổ FT-IR của mẫu tẩy trắng và CNC thấy rõ các đỉnh phổ đặc trưng cho các liên kết trong cellulose như liên kết O-H, liên kết trong vòng pyranose và liên kết  $\beta$ -glucoside đều có cường độ giảm xuống. Như vậy, sau quá trình thủy phân, các mạch CNC đã bị cắt và tạo thành các mạch ngắn, kích thước nhỏ. Điều này được thảo luận rõ hơn trong phần kết quả XRD của mẫu tẩy trắng và CNC (Hình 4).

Hình 3 là phổ FT-IR của CNC và ZnO-CuO/CNC. Đỉnh phổ ở số sóng  $3700-3000\text{ cm}^{-1}$  đặc trưng cho dao động kéo giãn của liên kết O-H của nhóm hydroxyl của CNC. Các đỉnh ở  $600-400\text{ cm}^{-1}$  tương ứng với dao động biến dạng của liên kết kim loại-oxygen. Đỉnh phổ đặc trưng cho dao động biến dạng của liên kết Zn-O xuất hiện ở số sóng  $546\text{ cm}^{-1}$ . Đỉnh phổ rộng trong vùng số sóng từ  $560-460\text{ cm}^{-1}$  thể hiện sự kết hợp của dao động của các liên kết Cu-O và Zn-O<sup>5,11</sup>.

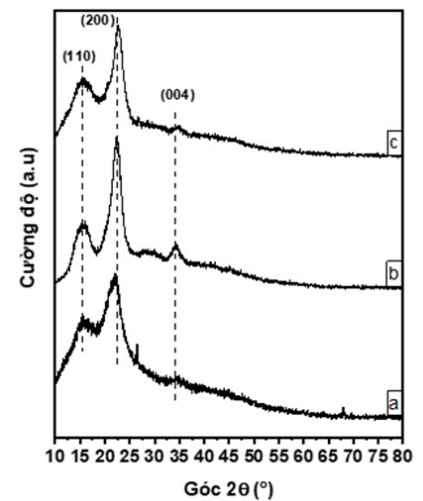
### Nhiễu xạ tia X (XRD)

Hình 4 là giản đồ XRD của các mẫu xơ dừa thô, mẫu sau quá trình tẩy trắng và mẫu CNC. Tính tinh thể của cellulose I được đặc trưng qua ba đỉnh nhiễu xạ ở các góc  $2\theta = 16,0^\circ; 22,5^\circ$  và  $34,5^\circ$  tương ứng với các mặt mạng (110), (200) và (004)<sup>35,36</sup>. Từ mẫu thô đến mẫu tẩy trắng, cường độ đỉnh nhiễu xạ được tăng lên. Bên cạnh đó còn có sự dịch chuyển nhẹ của đỉnh





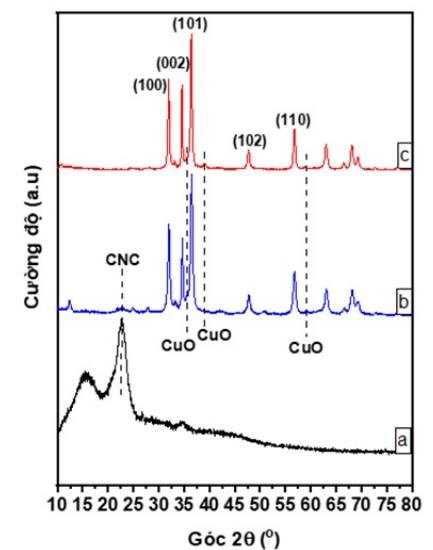
Hình 3: Phổ FT-IR của (a) CNC và (b) ZnO-CuO/CNC



Hình 4: Giảm độ XRD của (a) mẫu thô, (b) mẫu tẩy trắng và (c) mẫu CNC

nhiều xạ cường độ cao nhất tại góc  $2\theta = 22,5^\circ$ . Các điều đó chứng tỏ rằng các phần tạp chất và phần vô định hình (lignin và hemicellulose) đã bị loại bỏ qua các giai đoạn xử lý và độ kết tinh của mẫu cũng được tăng dần. Như vậy, kết quả XRD thu được hoàn toàn phù hợp với kết quả FT-IR được phân tích ở trên. So sánh giảm độ XRD của mẫu tẩy trắng và CNC cho thấy cường độ đỉnh nhiễu xạ tại góc  $2\theta = 22,5^\circ$  giảm mạnh. Điều này cho thấy độ kết tinh của CNC đã giảm sau quá trình thủy phân bằng  $H_2SO_4$ . Cellulose là một polymer bán kết tinh, với các vùng tinh thể và vùng vô định hình xen kẽ nhau. Trong quá trình thủy phân, các ion  $H^+$  của acid ưu tiên tấn công và loại bỏ vùng vô định hình có cấu trúc lỏng lẻo, đồng thời sẽ giữ lại vùng kết tinh có cấu trúc cứng chắc. Các ion  $H^+$  sẽ tác kích vào liên kết  $\beta$ -1,4-O-glucoside và bề gãy liên kết này tại vùng vô định hình, cắt nhỏ mạch CNC và làm giảm kích thước sợi<sup>37,38</sup>.

Giảm độ XRD cho kết quả độ kết tinh của CNC giảm. Điều đó cho thấy trong điều kiện thủy phân của nghiên cứu này,  $H_2SO_4$  không chỉ tấn công vào vùng vô định hình, mà đã tấn công sang cả vùng tinh thể của mẫu cellulose sau quá trình tẩy trắng. Đồng thời, các nhóm hydroxyl trên mạch CNC cũng có thể bị sulfate hóa và tích điện âm, khiến cho các mạch xô đẩy nhau, hệ quả làm giảm độ kết tinh. Điều này có thể là kết quả của việc sử dụng nhiều  $H_2O_2$  trong giai đoạn tẩy trắng đã loại bỏ hoàn toàn phần lignin, khiến cho cellulose dễ bị thủy phân và cắt đứt mạch hơn. Độ kết tinh của các mẫu được xác định dựa trên công thức Segal (1) với giá trị tính toán được là xơ dừa thô (53%), xơ dừa đã được tẩy trắng (95%) và CNC (72%).



Hình 5: Giảm độ XRD của (a) CNC, (b) ZnO-CuO/CNC và (c) ZnO-CuO

Hình 5 là giảm độ XRD của các mẫu CNC, ZnO-CuO và ZnO-CuO/CNC. Cường độ đỉnh nhiễu xạ đặc trưng cho mặt mạng (200) của CNC ở góc  $2\theta = 22,5^\circ$  của mẫu ZnO-CuO/CNC giảm đi rất nhiều, tới mức hầu như không thấy xuất hiện. Nguyên nhân có thể là do hình thái của CNC đã bị biến đổi và không còn ổn định cấu trúc kết tinh. Ngoài ra, CNC có thể đã bị tách rời ra và bị phân tán giữa các tinh thể ZnO-CuO, khiến cho đỉnh nhiễu xạ của CNC không được

thể hiện trong giản đồ XRD. Giản đồ XRD của ZnO-CuO xuất hiện 5 đỉnh nhiễu xạ chính ở các góc  $2\theta = 32,6^\circ; 35,0^\circ; 36,8^\circ; 47,8^\circ$  và  $56,5^\circ$  tương ứng với các mặt phẳng (100), (002), (101), (102) và (110) đặc trưng cho ZnO cấu trúc wurtzite<sup>7</sup>. Ở giản đồ XRD của ZnO-CuO/CNC cũng xuất hiện các đỉnh ở các góc  $2\theta$  tương tự, chứng tỏ rằng ZnO đã hình thành trên nền CNC. Tuy nhiên, cường độ của các đỉnh có giảm đôi chút, cho thấy ZnO đã liên kết với CNC. Giản đồ XRD của ZnO-CuO cũng xuất hiện các đỉnh nhiễu xạ ở các góc  $2\theta = 36,4^\circ; 39,2^\circ$  và  $58,7^\circ$  đặc trưng cho CuO<sup>7</sup>. Tuy nhiên, mẫu ZnO-CuO/CNC lại mất đỉnh ở góc  $2\theta = 39,2^\circ$ , còn các đỉnh ở góc  $2\theta = 36,4^\circ$  và  $58,7^\circ$  vẫn còn, chứng tỏ CuO cũng đã được hình thành. Từ phổ FT-IR và giản đồ XRD của mẫu ZnO-CuO/CNC chứng tỏ ZnO và CuO đã được tổng hợp trên nền CNC, và cấu trúc tinh thể của CNC đã không giữ được như lúc ban đầu.

### Ảnh hiển vi điện tử quét (FE-SEM)

Dựa vào ảnh FE-SEM của CNC ở Hình 6a, có thể thấy CNC tồn tại thành các cụm, với mỗi cụm là các sợi ngắn, có chiều dài từ 100-300 nm và đường kính từ 10-30 nm.

So sánh ảnh FE-SEM của CNC với mẫu ZnO-CuO/CNC (Hình 6d) cho thấy hầu như không có sự xuất hiện của CNC trong mẫu ZnO-CuO/CNC. Như vậy, một lần nữa cho thấy rằng CNC đã bị phân tán và nằm xen kẽ giữa ZnO và CuO. Ảnh FE-SEM của ZnO (Hình 6b), ZnO-CuO (Hình 6c) và ZnO-CuO/CNC (Hình 6d) không có sự khác biệt nhiều, đặc biệt hình thái của ZnO và ZnO-CuO/CNC có sự tương đồng, đó là đều phát triển thành các cụm tinh thể có hình lục giác, hoàn toàn tương ứng với cấu trúc lục giác xếp chặt wurtzite của ZnO. Ngoài ra, cũng có các tinh thể cấu trúc đơn nghiêng, ứng với các mặt mạng nhiễu xạ trong giản đồ XRD của CuO, chứng tỏ rằng ZnO và CuO đã được kết hợp với nhau. Mật độ các hạt ZnO cũng cao hơn so với ZnO-CuO/CNC, có thể là do CNC nằm xen kẽ giữa ZnO-CuO và tạo thành cấu trúc xốp.

Hình 6d là ảnh FE-SEM của ZnO-CuO/CNC ở độ phóng đại 60.000, thang đo 500 nm. Ở độ phóng đại này, cấu trúc ZnO-CuO/CNC thu được có hình dạng giống bông hoa. Hàm lượng nguyên tố có trong vật liệu được xác định bằng phổ tán sắc năng lượng tia X (EDX) trên Hình 7.

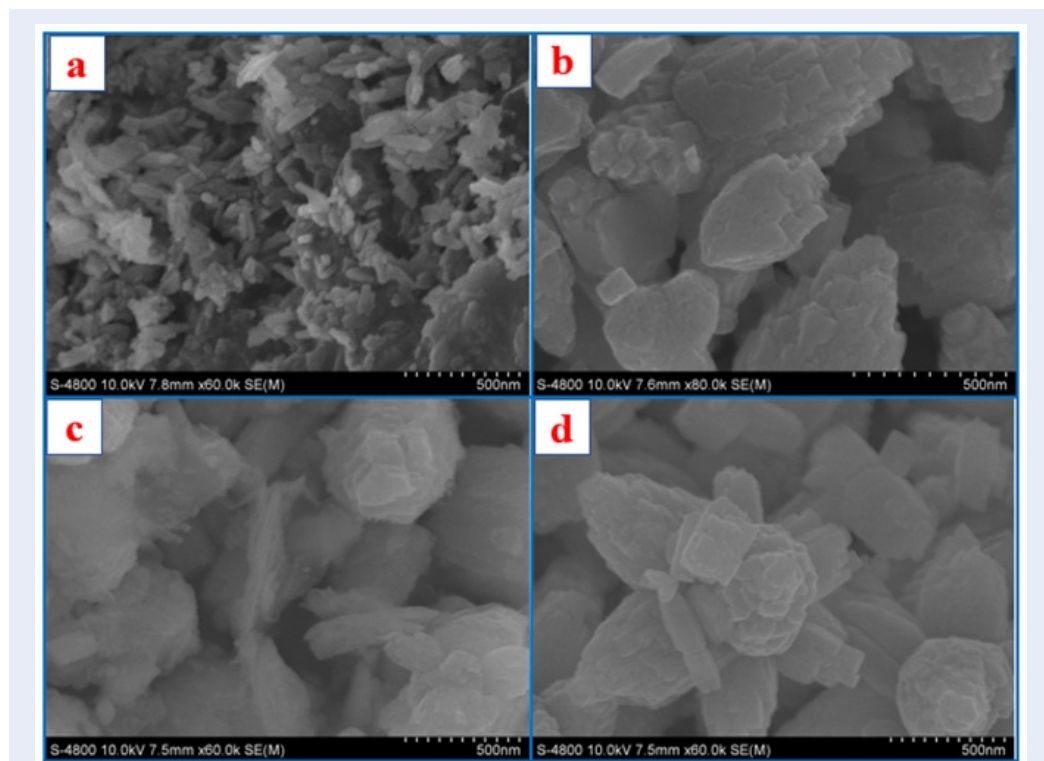
Phổ EDX cho thấy sự tồn tại của cả bốn nguyên tố C, O, Zn và Cu trong mẫu ZnO-CuO/CNC với hàm lượng nguyên tử là C (15,36%), O (44,32%), Zn (35,94%) và Cu (4,38%). Kết quả phù hợp với quá trình thực nghiệm khi sử dụng tỷ lệ mol  $Zn^{2+}:Cu^{2+}$  là

9:1. Ngoài ra ảnh EDX mapping (Hình 8) còn cho thấy sự phân bố đều của các nguyên tố trong cấu trúc vật liệu. Các kết quả trên đã góp phần xác minh sự hiện diện của cả ba hợp phần ZnO, CuO và CNC trong cấu trúc của ZnO-CuO/CNC. Cơ chế hình thành composite ZnO-CuO, trình bày trong Hình 9, giúp giải thích nguyên nhân vật liệu thu được có hình thái giống bông hoa.

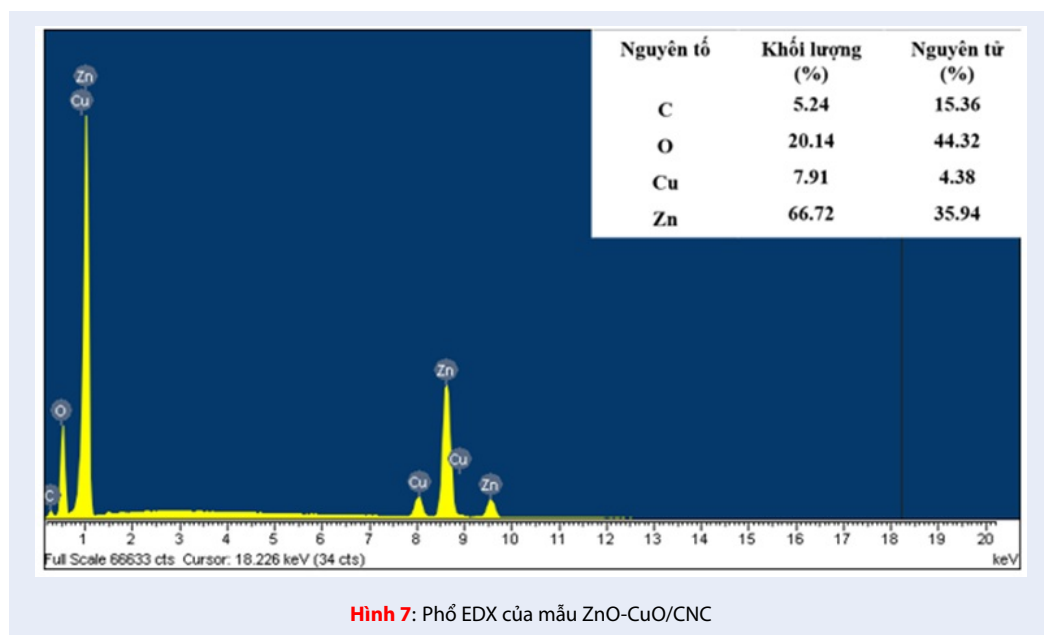
Trong dung dịch tiền chất muối kim loại ban đầu, các ion  $Cu^{2+}$  và  $Zn^{2+}$  bị hấp phụ lên bề mặt của CNC thông qua tương tác tĩnh điện với các nhóm hydroxyl hoặc ester sulfate tích điện âm của CNC. Sau đó, khi NaOH được thêm vào hỗn hợp, trong môi trường  $OH^-$  đã xảy ra quá trình kết tủa, dẫn đến hình thành mầm kết tinh và tiếp đến là phát triển các cấu trúc tinh thể của  $Zn(OH)_2$  và  $Cu(OH)_2$ . Hình dạng của các tinh thể này được kiểm soát bởi quá trình tăng trưởng động học<sup>4</sup>. Trong trường hợp này, các ion  $Zn^{2+}$  (hoặc  $ZnO_2^{2-}$ ) có nồng độ cao nên quá trình tạo mầm xảy ra nhanh và đồng nhất. Tiếp đến, các phân tử  $Zn(OH)_2/CNC$  siêu bão hòa có xu hướng tập hợp lại với nhau để làm giảm năng lượng bề mặt. Sự tăng trưởng kích thước sẽ ưu tiên phát triển theo định hướng của  $Zn(OH)_2/CNC$  ban đầu. Sau đó, các hạt nano  $Cu(OH)_2$  có cấu trúc phiến hình thành và phát triển trên nền của các tập hợp  $Zn(OH)_2/CNC$  này. Quá trình thủy nhiệt xảy ra, dẫn đến các cụm hydroxit kim loại trên nhiệt phân và tách nước. Theo Li và các cộng sự<sup>4</sup>, sau quá trình trên, ZnO sẽ nằm ở phần lõi xen lẫn với cellulose còn CuO ở phần ngoài của ZnO/CNC. Kết quả là có nhiều cụm tinh thể xen kẽ và chồng chéo lên nhau hình thành một cấu trúc mạng đa lớp, giúp vật liệu ZnO-CuO/CNC có hình thái khá giống bông hoa.

### Đánh giá khả năng hấp phụ và hoạt tính quang xúc tác

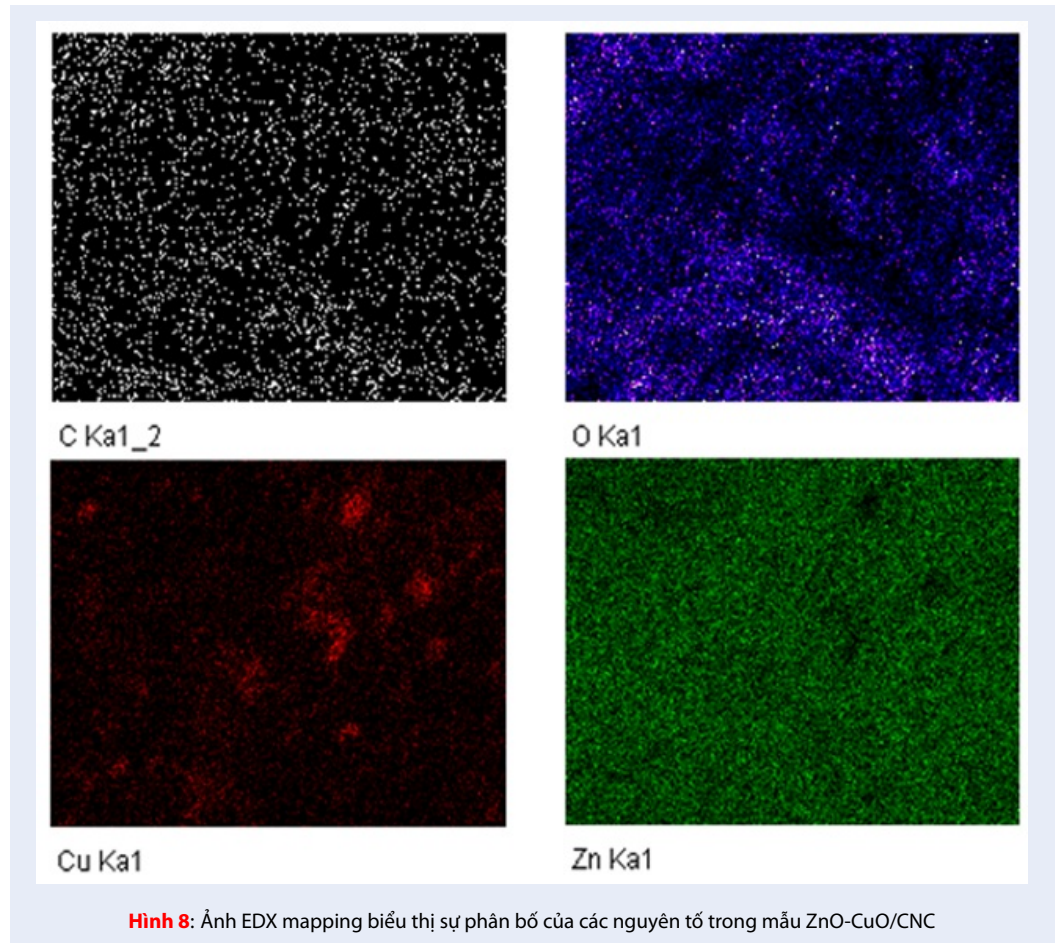
Hình 10 biểu diễn sự thay đổi nồng độ MB theo thời gian trong quá trình hấp phụ và quang xúc tác của các mẫu. Huyền phù có chứa 0,3 g các chất xúc tác và dung dịch MB 20 ppm được khuấy 30 phút trong bóng tối với tốc độ 200 vòng/phút để quá trình hấp phụ xảy ra hoàn toàn. Tiếp đến, đèn UVC (15 W Osram Germicidal,  $\lambda = 234$  nm) được chiếu liên tục vào hỗn hợp để kích hoạt quá trình quang xúc tác. Dung dịch MB được chiếu ánh sáng UVC trong thời gian 180 phút hầu như không có sự thay đổi về nồng độ. Điều đó cho thấy bức xạ UVC không có khả năng phân hủy MB. Khả năng hấp phụ MB của ZnO trong tối rất thấp, gần như không đáng kể. Với mẫu ZnO-CuO, hiệu quả hấp phụ phần nào được cải thiện, tuy nhiên hoạt tính quang xúc tác bị sụt giảm rất nhiều so



Hình 6: Ảnh FE-SEM của (a) CNC, (b) ZnO, (c) ZnO-CuO và (d) ZnO-CuO/CNC

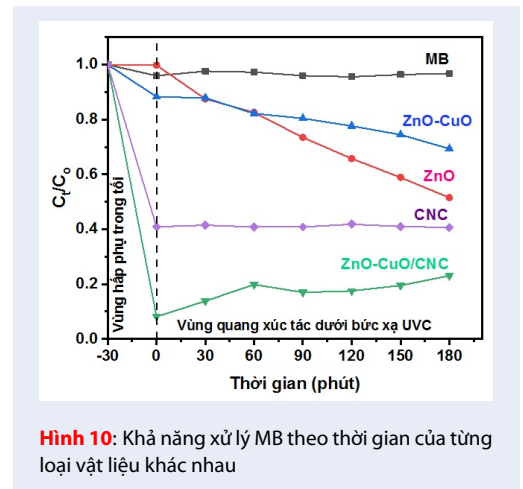


Hình 7: Phổ EDX của mẫu ZnO-CuO/CNC



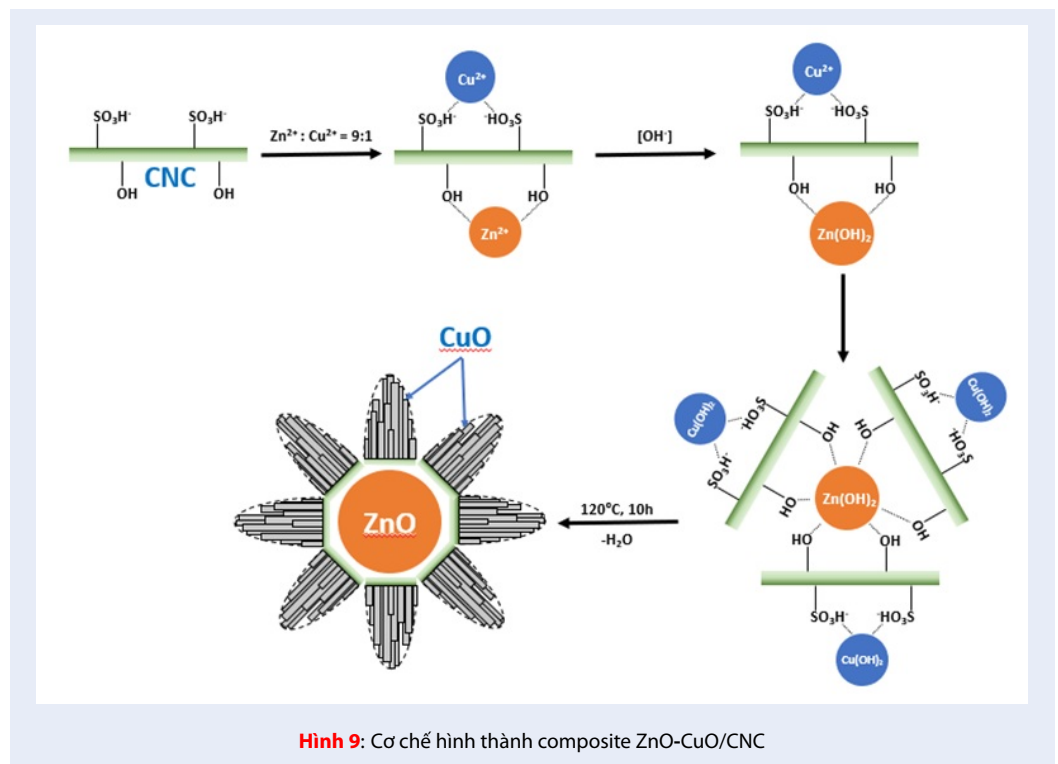
với ZnO. Sau 180 phút, hiệu suất quang xúc tác phân hủy MB của ZnO-CuO là khoảng 30%, thấp hơn so với của ZnO là 50%. Nguyên nhân hoạt tính quang xúc tác của ZnO-CuO lại giảm so với ZnO vẫn đang được nhóm chúng tôi tiến hành nghiên cứu. Kết quả cho thấy CNC có khả năng hấp phụ MB tốt. Quá trình hấp phụ MB trên bề mặt CNC được tạo thành thông qua hai tương tác đó là tương tác tĩnh điện và tương tác Van der Waals giữa hai thành phần trên. Tương tác tĩnh điện xảy ra do các nhóm hydroxyl thân điện tử cùng các nhóm sulfate trên bề mặt CNC mang điện tích âm và MB mang điện tích dương.

Có thể nhận thấy rõ qua Hình 10 là vật liệu ZnO-CuO/CNC hầu như không có hoạt tính quang xúc tác như ZnO và ZnO-CuO, mà chỉ là hấp phụ MB. Khả năng hấp phụ MB của ZnO-CuO/CNC tốt hơn nhiều so với CNC thuần. Chỉ sau 30 phút khuấy trong bóng tối, 93% lượng MB trong dung dịch đã được hấp phụ. Sau khoảng thời gian trên, hỗn hợp được khuấy dưới sự kích thích của bức xạ UVC. Trong khoảng thời gian này, hàm lượng MB không những không giảm mà đôi lúc còn có sự tăng nhẹ. Sự tăng và giảm không liên tục



này có thể là do quá trình giải hấp của MB ra khỏi vật liệu khi hỗn hợp được khuấy trộn trong thời gian dài. Kết quả quá trình khảo sát cho thấy sự có mặt của CuO trong ZnO-CuO đã làm giảm hoạt tính quang xúc tác của ZnO. Tiếp đến, CNC được thêm vào và





vật liệu ZnO-CuO/CNC mất đi hoạt tính xúc tác mà lại tăng khả năng hấp phụ. Như vậy, tính chất của ZnO-CuO/CNC có thể là do hiệu ứng đồng vận của cả hai thành phần CuO và CNC. Hiệu ứng này cần được khảo sát kỹ lưỡng hơn trong những nghiên cứu tiếp theo nhằm hiểu rõ vai trò và sự tác động của các thành phần trong cấu trúc vật liệu ZnO-CuO/CNC.

### KẾT LUẬN

Từ nguồn nguyên liệu là xơ dừa, trải qua các quy trình xử lý hóa học khác nhau, đã cô lập được các sợi cellulose, làm nguyên liệu cho việc tổng hợp composite ZnO-CuO/CNC. Vật liệu được tổng hợp thành công thông qua phương pháp thủy nhiệt một giai đoạn đơn giản, trong đó hàm lượng ZnO và CuO theo tỷ lệ 9:1. Composite thu được có hình thái giống dạng bông hoa với cấu trúc ba chiều. Tuy không có hoạt tính quang xúc tác nhưng mẫu vật liệu composite ZnO-CuO/CNC lại có khả năng hấp phụ methylene blue rất tốt, khoảng 93% sau khi khuấy 30 phút trong bóng tối. Kết quả này hứa hẹn tiềm năng ứng dụng của vật liệu trong việc xử lý nước thải phẩm nhuộm.

### 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. Nhóm tác giả xin chân thành cảm ơn.

### DANH MỤC TỪ VIẾT TẮT

CNC: Nano tinh thể cellulose  
 EDX: Phổ tán sắc năng lượng tia X  
 FT-IR: Phổ hồng ngoại biến đổi Fourier  
 MB: Methylene Blue  
 PFA: Acid Peroxyformic  
 FE-SEM: Kính hiển vi điện tử quét độ phân giải cao  
 UV-Vis: Phổ tử ngoại khả kiến  
 XRD: Nhiễu xạ tia X

### XUNG ĐỘT LỢI ÍCH

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

### ĐÓNG GÓP CỦA CÁC TÁC GIẢ

Tác giả Trần Mai Anh, Lê Thị Ngọc Hoa, Lê Phạm Nam Phong, Nguyễn Thị Mỹ Linh: thực nghiệm  
 Tác giả Vũ Năng An, Lê Văn Hiếu: định hướng nghiên cứu, chuẩn bị bản thảo và chỉnh sửa/phản hồi phản biện, hoàn chỉnh bản thảo.

### TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Morkoç H, Özgür Ü. Zinc oxide: fundamentals, materials and device technology: John Wiley & Sons; 2008; Available from: <https://doi.org/10.1002/9783527623945>.
2. Zaleska-Medynska A. Metal oxide-based photocatalysis: fundamentals and prospects for application: Elsevier; 2018; Available from: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-811634-0.00005-6>.

3. Malwal D, Gopinath P. CuO-ZnO Nanosheets with p-n Heterojunction for Enhanced Visible Light Mediated Photocatalytic Activity. *ChemistrySelect*. 2017;2(17):4866-73; Available from: <https://doi.org/10.1002/slct.201700837>.
4. Li B, Wang Y. Facile synthesis and photocatalytic activity of ZnO-CuO nanocomposite. Superlattices and Microstructures. 2010;47(5):615-23; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2010.02.005>.
5. Saravanan R, Karthikeyan S, Gupta V, Sekaran G, Narayanan V, Stephen A. Enhanced photocatalytic activity of ZnO/CuO nanocomposite for the degradation of textile dye on visible light illumination. *Materials Science and Engineering: C*. 2013;33(1):91-8; PMID: 25428048. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.msec.2012.08.011>.
6. Chabri S, Dhara A, Show B, Adak D, Sinha A, Mukherje N. Mesoporous CuO-ZnO pn heterojunction with high specific surface area for enhanced photocatalysis and electrochemical sensing. *Catal. Sci Technol*. 2016;6:3238-52; Available from: <https://doi.org/10.1039/C5CY01573A>.
7. Chang T, Li Z, Yun G, Jia Y, Yang H. Enhanced Photocatalytic Activity of ZnO/CuO Nanocomposites Synthesized by Hydrothermal Method. *Nano-Micro Letters*. 2013;5(3):163-8; Available from: <https://doi.org/10.1007/BF03353746>.
8. Du M, Du Y, Feng Y, Yang K, Lv X, Jiang N, et al. Facile preparation of BiOBr/cellulose composites by in situ synthesis and its enhanced photocatalytic activity under visible-light. *Carbohydrate Polymers*. 2018;195:393-400; PMID: 29804992. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.04.092>.
9. Hassani A, Soltani RDC, Karaca S, Khataee A. Preparation of montmorillonite-alginate nanobiocomposite for adsorption of a textile dye in aqueous phase: Isotherm, kinetic and experimental design approaches. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2015;21:1197-207; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2014.05.034>.
10. Safari M, Khataee A, Darvishi Cheshmeh Soltani R, Rezaee R. Ultrasonically facilitated adsorption of an azo dye onto nanostructures obtained from cellulosic wastes of broom and cooler straw. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2018;522:228-41; PMID: 29604441. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.03.076>.
11. Elfeky AS, Salem SS, Elzeref AS, Owda ME, Eladawy HA, Saeed AM, et al. Multifunctional cellulose nanocrystal /metal oxide hybrid, photo-degradation, antibacterial and larvicidal activities. *Carbohydrate Polymers*. 2020;230:115711; PMID: 31887890. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.115711>.
12. Soltani RDC, Mashayekhi M, Naderi M, Boczkaj G, Jorfi S, Safari M. Sonocatalytic degradation of tetracycline antibiotic using zinc oxide nanostructures loaded on nano-cellulose from waste straw as nanosocatalyst. *Ultrasonics Sonochemistry*. 2019;55:117-24; PMID: 31084785. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2019.03.009>.
13. Zheng M, Wang P-L, Zhao S-W, Guo Y-R, Li L, Yuan F-L, et al. Cellulose nanofiber induced self-assembly of zinc oxide nanoparticles: Theoretical and experimental study on interfacial interaction. *Carbohydrate Polymers*. 2018;195:525-33; PMID: 29805007. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.05.016>.
14. Hastuti N, Kanomata K, Kitaoka T. Hydrochloric Acid Hydrolysis of Pulps from Oil Palm Empty Fruit Bunches to Produce Cellulose Nanocrystals. *Journal of Polymers and the Environment*. 2018;1-12; Available from: <https://doi.org/10.1007/s10924-018-1248-x>.
15. Sun B, Zhang M, Hou Q, Liu R, Wu T, Si C. Further characterization of cellulose nanocrystal (CNC) preparation from sulfuric acid hydrolysis of cotton fibers. *Cellulose*. 2016;23(1):439-50; Available from: <https://doi.org/10.1007/s10570-015-0803-z>.
16. Faradilla RHF, Lee G, Rawal A, Hutomo T, Stenzel MH, Arcot J. Nanocellulose characteristics from the inner and outer layer of banana pseudo-stem prepared by TEMPO-mediated oxidation. *Cellulose*. 2016;23(5):3023-37; Available from: <https://doi.org/10.1007/s10570-016-1025-8>.
17. Baati R, Mabrouk AB, Magnin A, Boufi S. CNFs from twin screw extrusion and high pressure homogenization: A comparative study. *Carbohydrate Polymers*. 2018;195:321-8; PMID: 29804983. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.04.104>.
18. Panyasiri P, Yingkamhaeng N, Lam NT, Sukyai P. Extraction of cellulose nanofibrils from amylase-treated cassava bagasse using high-pressure homogenization. *Cellulose*. 2018;25(3):1757-68; Available from: <https://doi.org/10.1007/s10570-018-1686-6>.
19. Chen X-Q, Deng X-Y, Shen W-H, Jia M-Y. Preparation and characterization of the spherical nanosized cellulose by the enzymatic hydrolysis of pulp fibers. *Carbohydrate Polymers*. 2018;181:879-84; PMID: 29254049. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.11.064>.
20. Zhang K, Zhang Y, Yan D, Zhang C, Nie S. Enzyme-assisted mechanical production of cellulose nanofibrils: thermal stability. *Cellulose*. 2018;25(9):5049-61; Available from: <https://doi.org/10.1007/s10570-018-1928-7>.
21. Liu X, Jiang Y, Qin C, Yang S, Song X, Wang S, et al. Enzyme-assisted mechanical grinding for cellulose nanofibers from bagasse: energy consumption and nanofiber characteristics. *Cellulose*. 2018;25(12):7065-78; Available from: <https://doi.org/10.1007/s10570-018-2071-1>.
22. Hsieh Y-L. Cellulose nanocrystals and self-assembled nanostructures from cotton, rice straw and grape skin: a source perspective. *Journal of materials science*. 2013;48(22):7837-46; Available from: <https://doi.org/10.1007/s10853-013-7512-5>.
23. Chen W, Yu H, Liu Y, Hai Y, Zhang M, Chen P. Isolation and characterization of cellulose nanofibers from four plant cellulose fibers using a chemical-ultrasonic process. *Cellulose*. 2011;18(2):433-42; Available from: <https://doi.org/10.1007/s10570-011-9497-z>.
24. Silvério HA, Neto WPF, Dantas NO, Pasquini D. Extraction and characterization of cellulose nanocrystals from corncob for application as reinforcing agent in nanocomposites. *Industrial Crops and Products*. 2013;44:427-36; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2012.10.014>.
25. Li F, Mascheroni E, Piergiovanni L. The Potential of NanoCellulose in the Packaging Field: A Review. *Packaging Technology and Science*. 2015;28(6):475-508; Available from: <https://doi.org/10.1002/pts.2121>.
26. Ashori A, Nourbakhsh A. Bio-based composites from waste agricultural residues. *Waste Management*. 2010;30(4):680-4; PMID: 19740643. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2009.08.003>.
27. John MJ, Thomas S. Biofibres and biocomposites. *Carbohydrate Polymers*. 2008;71(3):343-64; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2007.05.040>.
28. Yuzer N, Cinar Z, Aköz F, Biricik H, Yalcin Gurkan Y, Kabay N, et al. Influence of raw rice husk addition on structure and properties of concrete. *Construction and Building Materials*. 2013;44:54-62; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.02.070>.
29. Chen W, Li Q, Wang Y, Yi X, Zeng J, Yu H, et al. Comparative study of aerogels obtained from differently prepared nanocellulose fibers. *ChemSusChem*. 2014;7(1):154-61; PMID: 24420495. Available from: <https://doi.org/10.1002/cssc.201300950>.
30. 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>.
31. 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>.
32. Prado KS, Spinacé MAS. Isolation and characterization of cel-

- lulose 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>.
33. 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>.
  34. Zhao G, Du J, Chen W, Pan M, Chen D. Preparation and thermostability of cellulose nanocrystals and nanofibrils from two sources of biomass: rice straw and poplar wood. *Cellulose*. 2019;26(16):8625-43; Available from: <https://doi.org/10.1007/s10570-019-02683-8>.
  35. Liu D, Zhong T, Chang PR, Li K, Wu Q. Starch composites reinforced by bamboo cellulosic crystals. *Bioresource technology*. 2010;101(7):2529-36;PMID: 20015636. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.11.058>.
  36. Park N-M, Choi S, Oh JE, Hwang DY. Facile extraction of cellulose nanocrystals. *Carbohydrate Polymers*. 2019;223:115114;PMID: 31426972. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.115114>.
  37. Rhim J-W, Reddy JP, Luo X. Isolation of cellulose nanocrystals from onion skin and their utilization for the preparation of agar-based bio-nanocomposites films. *Cellulose*. 2015;22(1):407-20; Available from: <https://doi.org/10.1007/s10570-014-0517-7>.
  38. 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>.

# Preparation of ZnO-CuO/cellulose nanocrystals composite toward water treatment

Vu Nang An\*, Tran Mai Anh, Le Thi Ngoc Hoa, Le Pham Nam Phong, Nguyen Thi My Linh, Le Van Hieu



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

## ABSTRACT

In this study, cellulose nanocrystals (CNC) and ZnO-CuO nanostructure were successfully prepared by acid hydrolysis and hydrothermal methods, respectively. CNC had been derived through the hydrolysis reaction by sulfuric acid from the pure cellulose isolated from Vietnamese coconut husk fiber. CNC was then used as a starting material polymer for the preparation of ZnO-CuO/CNC composite. The morphological and structural measurement of CNC, ZnO/CuO and ZnO-CuO/CNC composite were investigated by FESEM-EDX, EDX mapping, FT-IR and XRD analyses. The analysis showed that the poly-dispersed, rough and rod like CNC possessed an average length of ~ 150 nm and average diameter of ~ 15 nm. EDX and XRD spectra showed that the obtained ZnO-CuO/CNC exhibited highly purified and belonged to the type of cellulose of grade I with a monoclinic structure. Via the hydrothermal method, ZnO-CuO/CNC flower-like microstructures composed of hierarchical three-dimensional (3D) aggregated hexagonal. The cluster architectures of ZnO/CuO were formed at 120 °C in 10 h. A possible growth mechanism for the controlled organization of primary building units into ZnO-CuO nanostructure and 3D flower-like ZnO-CuO/CNC architectures was proposed. The result demonstrated that the prepared ZnO-CuO/CNC composite exhibited a high removal efficiency (93%) of methylene blue of the concentration of 20 mg/L after 30 min treatment.

**Key words:** cellulose nanocrystal, coconut husk fiber, hydrothermal method, methylene blue, ZnO/CuO/CNC composite

University of Science, VNU-HCM,  
Vietnam

## Correspondence

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

Email: vnan@hcmus.edu.vn

## History

- Received: 09-7-2020
- Accepted: 26-7-2021
- Published: 16-8-2021

DOI : 10.32508/stdjns.v5i3.926



## 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, Anh T M, Hoa L T N, Phong L P N, Linh N T M, Hieu L V. **Preparation of ZnO-CuO/cellulose nanocrystals composite toward water treatment.** *Sci. Tech. Dev. J. - Nat. Sci.*; 5(3):1410-1421.