



## Tổng hợp xanh các hạt sắt nano bằng dịch chiết lá vối và ứng dụng các hạt sắt nano trong xử lý chất màu Methylene Blue

### Green synthesis of iron nanoparticles using *Cleistocalyx operculatus* leaves extract and application iron nanoparticles to treat organic dye Methylene Blue

Nguyễn Thị Lệ<sup>1</sup>, Nguyễn Xuân Trường<sup>1</sup>, Lã Đức Dương<sup>2\*</sup>, Đặng Trung Dũng<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>*Viện Kỹ thuật Hóa học, Đại học Bách Khoa Hà Nội, số 1 Đại Cồ Việt, Hà Nội*

<sup>2</sup>*Viện Hóa học - Vật liệu, Nghĩa Đô, Cầu Giấy, Hà Nội*

\*Email: [dung.dangtrung@hust.edu.vn](mailto:dung.dangtrung@hust.edu.vn)

#### ARTICLE INFO

Received: 23/01/2022

Accepted: 25/02/2022

Published: 28/02/2022

#### Keywords:

Green synthesis, Iron nanoparticles, *Cleistocalyx operculatus* leaves, Methylene Blue

#### ABSTRACT

Green synthesis is a potential method and increasingly popular for synthesizing nanoparticles. In this study, iron nanomaterial was green synthesized using *Cleistocalyx operculatus* leaves extract as reducing agent. Morphology and structure of the as-prepared nanomaterial was characterized by scanning microscope, X-ray diffraction analysis methods. The collected product is iron nano material with the morphology is particles with the diameter is approximately 100 nm. The iron nanomaterial revealed the high degradation performance toward Methylene Blue (MB) solution. The removal color of MB is determined and confirmed by the visible ultraviolet (UV-Vis) absorption spectroscopy which is proportional to the amount of nanomaterial used and is influenced by pH conditions.

#### Giới thiệu chung

Công nghệ nano được biết đến là một lĩnh vực nghiên cứu vật liệu ở dạng cấu trúc nano [1]. Vật liệu nano rất được quan tâm do kích thước nhỏ (nm) và tỉ lệ diện tích bề mặt lớn giúp nó trở lên khác biệt so với các loại vật liệu khác. Ứng dụng của vật liệu nano cũng trở nên đa dạng hơn, nó hầu như có mặt trong mọi ngành công nghiệp như điện tử [2], y sinh [3], may mặc [4], môi trường [5],... Để tổng hợp vật liệu nano, hiện nay có nhiều phương pháp như phương pháp hóa học, vật lý, cơ học nhưng các phương pháp này chi phí cao, tiêu tốn nhiều năng lượng, đặc biệt phương pháp hóa học và vật lý có thể gây ra một số vấn đề về môi trường. Chính vì vậy mà các nghiên cứu để tổng hợp

vật liệu nano thân thiện, an toàn với môi trường sẽ giúp phát triển bền vững [6].

Tổng hợp xanh là một phương pháp tổng hợp sử dụng các chất sinh học tự nhiên có trong chiết xuất từ thực vật, vi sinh vật (vi khuẩn, nấm, tảo và men) hoặc là các enzym có vai trò là chất khử trong quá trình tổng hợp các hạt nano [7]. Tổng hợp xanh được đề xuất là một phương pháp thay thế phù hợp cho các phương pháp thông thường vì nhu cầu về cách thức tổng hợp hạt nano ít độc hại, thân thiện với môi trường và chi phí rẻ ngày càng cao. Quá trình tổng hợp các hạt nano bằng các chất chiết xuất từ thực vật cho phép thu được sản phẩm với kích thước, hình thái, thời gian tổng hợp và năng suất cao hơn khi sử dụng vi sinh vật hoặc là enzym [8]. Để tổng hợp các hạt nano kim loại/oxit

kim loại, các bộ phận của thực vật đã được xem xét, nghiên cứu phải kể đến là hoa, quả, rễ, vỏ, hạt,... Dịch chiết từ thực vật có rất nhiều hợp chất có hoạt tính sinh học được tìm thấy đặc biệt là trong dịch chiết lá như xeton, aldehyde, flavonoid, amin, terpenoid, axit cacboxylic, phenol và axit ascorbic [9]. Các thành phần này có khả năng khử muối kim loại thành hạt nano kim loại. Đã có nhiều nghiên cứu thành công trong việc tổng hợp các hạt nano từ dịch chiết lá thực vật như bạc, vàng, đồng, đặc biệt là sắt nano được ứng dụng để xử lý môi trường [10-13].

Hạt sắt nano được biết đến là có hiệu quả cao trong việc loại bỏ, phân hủy một loạt các chất gây ô nhiễm môi trường phổ biến bao gồm dung môi hữu cơ của clo, thuốc nhuộm hữu cơ, các hợp chất vô cơ và một số ion kim loại [14, 15]. Hiện nay, phương pháp được ứng dụng rộng rãi trong phòng thí nghiệm để sản xuất sắt nano là phương pháp hóa học, sử dụng chất khử  $\text{NaBH}_4$  để khử muối sắt về dạng sắt nano [16]. Ưu điểm của phương pháp này là các hạt sắt nano tạo thành đồng đều về kích thước, sản xuất lượng lớn nhưng nhược điểm chính của chất khử  $\text{NaBH}_4$  là đắt tiền và nếu dư ion  $\text{BH}_4^-$  trong dung dịch thì gây ảnh hưởng đến môi trường sống của sinh vật. Việc sử dụng các dịch chiết từ thực vật là chất khử sinh học thay thế chất khử hóa học  $\text{NaBH}_4$  trong sản xuất các hạt sắt nano là một hướng đi mới mẻ, giúp giảm chi phí, cũng như giải quyết được triệt để vấn đề môi trường. Trong nghiên cứu này, vật liệu sắt nano được tổng hợp xanh bằng dịch chiết từ cây vối và sản phẩm sắt nano được ứng dụng trong xử lý chất màu hữu cơ cụ thể là chất màu Methylene Blue (MB). Các phương pháp dùng để đánh giá hình thái, cấu trúc vật liệu là phương pháp kính hiển vi điện tử quét (SEM), phổ nhiễu xạ tia X (XRD). Trong khi đó, phương pháp phổ hấp thụ tử ngoại khả kiến (UV-Vis) được sử dụng để đánh giá khả năng xử lý chất màu của vật liệu đã tổng hợp.

## T thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

### Hóa chất sử dụng

Bảng 1: Các hóa chất sử dụng trong nghiên cứu

Hóa chất	Độ tinh khiết	Xuất xứ
Iron (III) chloride hexahydrate ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )	99,0%	Trung Quốc
Ethanol ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ )	99,7%	Trung Quốc
Xanh methylen (MB)	97,0%	Trung Quốc

### Chuẩn bị dung dịch

Dung dịch  $\text{FeCl}_3$  0,005 M: 0,041g  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  được hòa tan hoàn toàn trong hỗn hợp ethanol/nước (24 mL ethanol + 6 mL nước cất).

Dịch vối: 5 g lá vối khô được khuấy và đun trong 30 mL ethanol ở nhiệt độ khoảng 50 – 60°C trong 2 giờ và lọc lấy dịch chiết đặc. Dung dịch vối dùng trong nghiên cứu được pha loãng với nước cất theo tỉ lệ thể tích 1/20.

Dịch vối đặc dùng trong nghiên cứu được phân tích thành phần theo phương pháp đo quang phổ trên thiết bị Milton Roy 601 UV-Vis và kết quả thể hiện ở bảng 1. Các hợp chất polyphenol và flavonoid có trong dịch chiết đóng vai trò là các chất khử sinh học giúp khử muối sắt về sắt kim loại.

Bảng 2: Nồng độ Flanonoid và Polyphenolic trong dịch chiết lá vối đặc

Thành phần	Nồng độ (g/L)
Polyphenol	12,5
Flavonoid	0,6

### Tổng hợp vật liệu

Tiến hành tổng hợp vật liệu sắt nano với dung dịch vối được nạp vào buret và nhỏ từ từ xuống dung dịch  $\text{FeCl}_3$  được chứa trong bình 3 cổ có khuấy và duy trì bầu khí trơ trong suốt quá trình tổng hợp. Khi nhỏ hết dịch vối, vẫn tiến hành khuấy thêm 15 phút. Vật liệu sắt sau khi tổng hợp được sử dụng để xử lý chất màu MB. Để xác định hình thái, cấu trúc, vật liệu sắt sau tổng hợp được rửa ly tâm bằng cồn tuyệt đối 5 lần và để khô trong thiết bị sấy chân không ở khoảng 60°C và được phân tích hình thái bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM) trên thiết bị Hitachi S-4600 và phổ nhiễu xạ tia X (XRD) trên thiết bị X'Pert Pro của hãng PAN Anatocal sử dụng bức xạ  $\text{Cu K}\alpha$  với bước quét là 0,5°, điện áp nguồn tia X là 45 kV và dòng electron là 40 mA, góc quét  $2\theta$  từ 0 đến 120°.

### Đánh giá khả năng xử lý chất màu MB

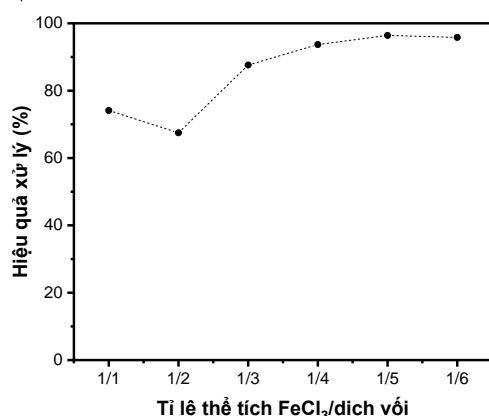
5 mL dung dịch sắt nano tổng hợp ở chế độ tối ưu tương ứng với 0,345 mg sắt được dùng để xử lý 10 mL dung dịch MB. Các yếu tố ảnh hưởng trực tiếp đến hiệu quả xử lý chất màu được nghiên cứu như: nồng độ chất màu MB thay đổi từ 1; 5; 10; 15; 20 mg/L, thời gian xử lý bằng siêu âm từ 1; 3; 5; 10; 30 và 120 phút, pH dung dịch cũng được nghiên cứu từ pH = 1; 3; 5; 7;

9; 11. Dung dịch MB sau khi xử lý xong được loại bỏ sắt bằng ly tâm và thu lại dung dịch tiến hành phân tích phổ hấp thụ tử ngoại khả kiến (UV-Vis) trên thiết bị Agilent 8453 tại bước sóng đặc trưng cho pic chất màu MB là 665 nm.

## Kết quả và thảo luận

### Quá trình tổng hợp vật liệu và hình thái, cấu trúc sản phẩm

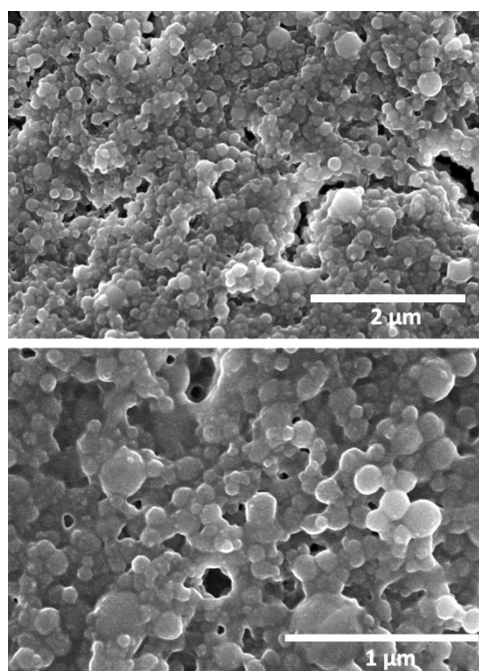
Đánh giá quá trình tổng hợp vật liệu được thể hiện thông qua sự suy giảm màu của MB. Nếu giữ nguyên thể tích dung dịch sắt (III) và tăng dần thể tích dung dịch với từ 1 đến 6 lần thì vật liệu sắt nano thu được sẽ có hiệu quả xử lý chất màu khác nhau, cụ thể là đường biểu diễn hiệu quả xử lý màu MB tăng dần. Với tỉ lệ thể tích  $\text{FeCl}_3/\text{dung dịch với} = 1/3$  đã cho hiệu quả xử lý MB là 90%. Và tiếp tục tăng thể tích dịch với thì hiệu quả xử lý đạt cao nhất ở tỉ lệ  $\text{FeCl}_3/\text{dung dịch với} = 1/5$  và  $1/6$  là 95%. Như vậy, thể tích dịch với tăng 1,6 lần và 2 lần ở tỉ lệ  $1/5$  và  $1/6$  so với tỉ lệ  $1/3$  nhưng hiệu quả xử lý chỉ tăng 5%. Nên lựa chọn chế độ tổng hợp sắt nano tối ưu là tỉ lệ thể tích  $\text{FeCl}_3/\text{dung dịch với} = 1/3$  cho các nghiên cứu tiếp theo.



Hình 1: Ảnh hưởng của các chế độ tổng hợp sắt nano bằng tổng hợp xanh đối với hiệu quả xử lý MB

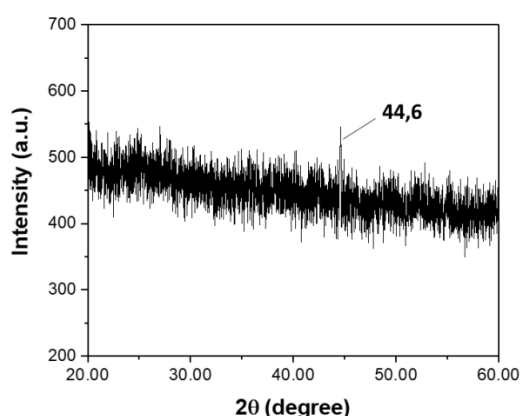
Hình thái của vật liệu sắt nano với chế độ tổng hợp tối ưu được nghiên cứu bằng phương pháp hiển vi điện tử quét (SEM) cho kết quả trên hình 2. Các hạt vật liệu sắt có cấu trúc nano có dạng hình cầu với kích thước sản phẩm trung bình là 50-300 nm. Do các hạt có kích thước nhỏ, mật độ điện tích cao trên bề mặt dẫn đến sự liên kết các hạt với nhau tạo thành các cụm hạt nano. Quan sát kỹ nhận thấy các cụm hạt nano này còn được bao phủ bởi một lớp màng. Lớp màng này có thể là một lớp hợp chất hữu cơ của dịch chiết có tác dụng bảo quản các hạt sắt nano. Đó cũng là nguyên

nhân lý giải sắt nano tổng hợp xanh có thời gian bảo quản lâu hơn sắt nano tổng hợp bằng  $\text{NaBH}_4$ .



Hình 2: Hình ảnh SEM của sắt nano tổng hợp xanh sử dụng dịch chiết lá với với chế độ tổng hợp thể tích  $\text{FeCl}_3/\text{dung dịch với} = 1/3$

Cấu trúc của vật liệu sắt nano tổng hợp xanh bằng dịch chiết lá với được nghiên cứu bằng giản đồ nhiễu xạ tia X, kết quả được trình bày ở hình 3. Đỉnh pic tại  $44,6^\circ$  đặc trưng của vật liệu sắt nano hóa trị 0 xuất hiện chứng tỏ vật liệu sắt nano tổng hợp xanh có lõi hóa trị 0 [17]. Giản đồ XRD có mức dao động lớn tại  $2\theta = 25^\circ$  là sự xuất hiện của các hợp chất hữu cơ có trong dịch với có tác dụng như chất hoạt động bề mặt giúp các hạt sắt nano trong dung dịch giảm sự tương tác tạo thành các cụm hạt nano [18].



Hình 3: Giản đồ XRD của sắt nano tổng hợp xanh sử dụng dịch chiết lá với với chế độ tổng hợp thể tích  $\text{FeCl}_3/\text{dung dịch với} = 1/3$

Qua nghiên cứu hình thái, cấu trúc của vật liệu sắt nano tổng hợp xanh bằng dịch chiết từ lá vối nhận thấy sản phẩm sắt nano có dạng hình cầu kích thước trung bình là 150 nm, các hạt sắt nano này có lõi là sắt hóa trị 0 và được bao bọc bởi một lớp màng hữu cơ.

### Quá trình xử lý chất màu MB

Sắt nano được biết đến là một trong những tác nhân xử lý được nhiều dạng chất ô nhiễm môi trường khác nhau. Trong nghiên cứu này, đề tài ứng dụng sắt nano tổng hợp xanh sử dụng dịch chiết từ lá vối để xử lý chất màu hữu cơ cụ thể là MB.

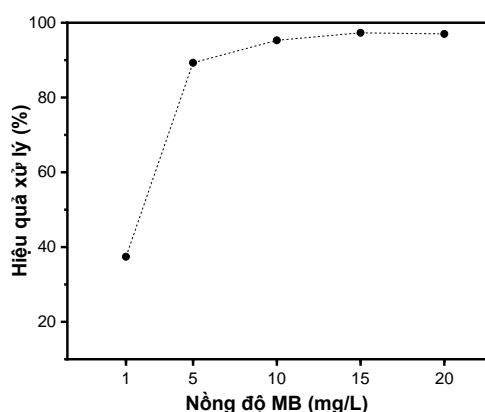
Hiệu quả xử lý được dùng để đánh giá sự tối ưu của quá trình xử lý. Hiệu quả xử lý màu của sắt nano được tính toán bằng công thức:

$$H = 100 - (A_t / A_0) \cdot 100 (\%)$$

Trong đó:

$A_t$ : độ hấp thụ của MB tại thời điểm t

$A_0$ : độ hấp thụ của MB tại thời điểm ban đầu

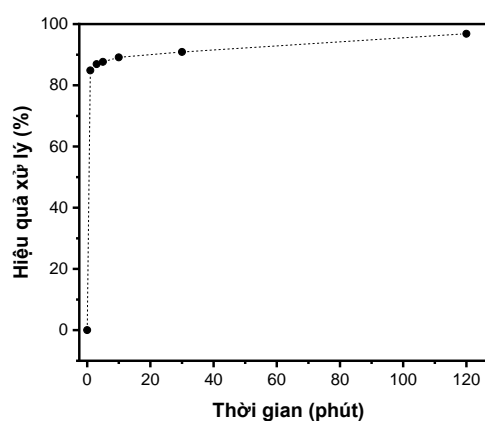


Hình 4: Ảnh hưởng của nồng độ chất màu MB đến hiệu quả xử lý chất màu MB bởi sắt nano tổng hợp xanh

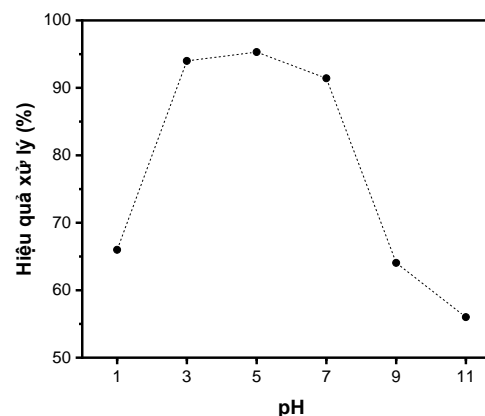
Kết quả của quá trình xử lý MB bằng sắt nano với các nồng độ chất màu khác nhau được trình bày ở hình 4. Nhận thấy ở nồng độ MB thấp 1 mg/L thì hiệu quả xử lý chưa cao nhưng khi càng tăng nồng độ MB thì hiệu quả xử lý càng tăng và đạt trên 90% khi nồng độ ở 10 mg/L. Điều này chứng tỏ ở nồng độ chất màu MB đậm đặc, sắt nano tổng hợp xanh cho hiệu suất xử lý tốt hơn dung dịch loãng. Vì trong dung dịch sắt nano vẫn còn dư một lượng dịch với nhất định, độ màu của vối đặc trưng ở bước sóng 670 nm rất gần với pic màu đặc trưng của dung dịch MB nên khi xử lý dung dịch MB ở nồng độ thấp (1 mg/L) thì độ màu của dung dịch sau xử lý bị ảnh hưởng bởi độ màu của vối nên hiệu quả xử lý chưa cao. Còn với dung dịch MB đậm đặc thì

độ màu của MB lớn hơn rất nhiều so với màu của vối nên khi xử lý ở nồng độ MB đậm đặc ít hoặc không bị ảnh hưởng dẫn đến hiệu quả xử lý bởi sắt nano cao. Hoặc ở dung dịch MB đậm đặc tác nhân cần xử lý nhiều và tập trung giúp sắt nano dễ dàng tiếp cận và xử lý hơn dung dịch loãng.

Ảnh hưởng của thời gian đến hiệu quả xử lý của sắt nano tổng hợp xanh đến chất màu MB được trình bày ở hình 5. Khi thời gian xử lý là 1 phút thì hiệu quả xử lý của 5 mL sắt nano cho 10 mL MB 10 mg/L đã đạt được 82%. Chứng tỏ rằng sắt nano được chế tạo bằng phương pháp tổng hợp xanh cho hiệu quả nhanh gần như là ngay lập tức khi tác dụng với chất màu MB. Hiệu quả xử lý đạt 92% khi thời gian xử lý là 30 phút và khi tăng thời gian xử lý là 120 phút thì hiệu quả xử lý đạt 97%.



Hình 5: Ảnh hưởng của thời gian xử lý đến hiệu quả xử lý chất màu MB bị xử lý bởi sắt nano tổng hợp xanh



Hình 6: Ảnh hưởng của pH dung dịch đến hiệu quả xử lý chất màu MB bởi sắt nano tổng hợp xanh

Ảnh hưởng của pH dung dịch đến hiệu quả xử lý MB được nghiên cứu và kết quả được thể hiện ở hình 6. Khi xử lý MB ở môi trường axit mạnh, ion  $H^+$  cạnh tranh phản ứng với sắt nano thay vì cation MB, hiệu

quả xử lý chưa cao. Ở môi trường bazơ, dung dịch sắt nano tổng hợp xanh bằng dịch chiết lá với chịu ảnh hưởng mạnh mẽ vì trong dung dịch sắt nano còn một lượng hợp chất hữu cơ bao quanh để bảo quản các hạt sắt nano, các hợp chất hữu cơ này thay đổi màu sắc khi thay đổi pH, điều này dẫn đến hiệu quả xử lý ở môi trường bazơ giảm. Còn khi môi trường là axit nhẹ và trung tính cho hiệu quả xử lý chất màu MB là cao nhất trên 92%. Môi trường trung tính cho hiệu quả cao phù hợp với các nghiên cứu trước đây [19, 20] và nhu cầu thực tế trong xử lý chất màu.

## Kết luận

Trong nghiên cứu này, vật liệu sắt nano đã được tổng hợp thành công bằng phương pháp tổng hợp xanh từ dịch chiết lá với. Với tỉ lệ thể tích sắt (III)/dịch với là 1/3 thì cho hiệu quả tổng hợp vật liệu là tối ưu nhất. Sản phẩm sắt nano tạo thành có dạng hình cầu, kích thước trung bình 150 nm, được bao bọc bởi một lớp màng hữu cơ giúp bảo quản hạt sắt tránh quá trình oxy hóa. Vật liệu sắt nano tổng hợp xanh có khả năng xử lý nhanh và hiệu quả đối với chất màu MB. Nồng độ chất màu trong dung dịch cao giúp sắt nano dễ dàng xử lý và cho hiệu quả tốt. Thời gian xử lý của sắt nano với chất màu MB gần như là tức thời và đạt hiệu quả trên 92% khi thời gian xử lý là 30 phút. Với điều kiện pH dung dịch ở môi trường trung tính cho hiệu quả xử lý chất màu MB là tối ưu nhất, phù hợp với thực tế.

## Tài liệu tham khảo

1. M. Nasrollahzadeh, S. M. Sajadi, M. Sajjadi, and Z. Issaabadi, *Interface Science and Technology* 28 (2019) 1-27. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813586-0.00001-8>
2. J. Kwon *et al.*, *Advanced Materials Technologies* 2 (2017) 1600222. <https://doi.org/10.1002/admt.201600222>
3. D. Sasidharan, T. R. Namitha, S. P. Johnson, V. Jose, and P. Mathew, *Sustainable Chemistry and Pharmacy* 16 (2020) 100255. <https://doi.org/10.1016/j.scp.2020.100255>
4. S. Jadoun, A. Verma, and R. Arif, *Frontiers of Textile Materials* (2020) 135-152. <https://doi.org/10.1002/9781119620396.ch6>
5. T. A. Saleh, *Environmental Technology & Innovation* 20 (2020) 101067. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2020.101067>
6. S. S. Salem and A. Fouda, *Biological Trace Element Research* 199 (2021) 344-370. <https://doi.org/10.1007/s12011-020-02138-3>
7. A. Gour and N. K. Jain, *Artificial Cells, Nanomedicine, and Biotechnology* 47 (2019) 844-851. <https://doi.org/10.1080/21691401.2019.1577878>
8. J. Singh, T. Dutta, K.-H. Kim, M. Rawat, P. Samddar, and P. Kumar, *Journal of Nanobiotechnology* 16 (2018) 84. <https://doi.org/10.1186/s12951-018-0408-4>
9. M. Veiga, E. M. Costa, S. Silva, and M. Pintado, *Critical Reviews in Food Science and Nutrition* 60 (2020) 873-886. <https://doi.org/10.1080/10408398.2018.1540969>
10. P. Mondal, A. Anweshan, and M. K. Purkait, *Chemosphere* 259 (2020) 127509. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127509>
11. S. Mortazavi-Derazkola *et al.*, *Journal of Alloys and Compounds* 820 (2020) 153186. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.153186>
12. O. S. ElMitwalli, O. A. Barakat, R. M. Daoud, S. Akhtar, and F. Z. Henari, *Journal of Nanoparticle Research* 22 (2020) 309. <https://doi.org/10.1007/s11051-020-04983-8>
13. N. Jayarambabu, A. Akshaykranth, T. Venkatappa Rao, K. Venkateswara Rao, and R. Rakesh Kumar, *Materials Letters* 259 (2020) 126813. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2019.126813>
14. P. Xu *et al.*, *Science of The Total Environment* 424 (2012) 1-10. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.02.023>
15. C. D. Raman and S. Kanmani, *Journal of Environmental Management* 177 (2016) 341-355. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.04.034>
16. M. Stefaniuk, P. Oleszczuk, and Y. S. Ok, *Chemical Engineering Journal* 287 (2016) 618-632. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.11.046>
17. S. Eslami, M. A. Ebrahimzadeh, and P. Biparva, *RSC Advances* 8 (2018) 26144-26155. <http://doi.org/10.1039/C8RA04451A>
18. Y. Liu, X. Jin, and Z. Chen, *Science of The Total Environment* 627 (2018) 470-479. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.01.241>
19. A. Hamdy, M. K. Mostafa, and M. Nasr, *Water Science and Technology* 78 (2018) 367-378. <https://doi.org/10.2166/wst.2018.306>
20. P. Zhang *et al.*, *Journal of Hazardous Materials* 384 (2020) 121286. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121286>