

NGHIÊN CỨU XÚC TÁC CHUYỂN HÓA CÁC CHẤT HỮU CƠ ĐỘC HẠI SỬ DỤNG NANO VÀNG TỔNG HỢP BẰNG PHƯƠNG PHÁP TIẾP CẬN XANH

Đến toà soạn 02-07-2024

Phan Thanh Long^{1,2}, Đoàn Văn Đạt¹, Lê Thành Thọ², Lê Văn Tán^{1*}

¹Khoa Công nghệ Hoá Học, Trường Đại học Công Nghiệp Thành Phố Hồ Chí Minh.

²Trung Tâm Dịch Vụ Phân Tích Thí Nghiệm Thành Phố Hồ Chí Minh.

*Email: levantan@iuh.edu.vn

SUMMARY

CATALYTIC CONVERSION OF TOXIC ORGANIC COMPOUNDS USING GOLD NANOPARTICLES SYNTHESIZED VIA A GREEN APPROACH

Organic dyes such as methylene blue (MB) and bromocresol green (BCG), are significant contributors to water pollution if discharged untreated. This study explores the catalytic efficiency of gold nanoparticles (AuNPs) in the reduction reaction of these dyes with NaBH_4 . AuNPs were synthesized using a green, one-step method employing extracts from *Helicteres hirsute* Lour containing saponins, tannins, and flavonoids as both reducing and stabilizing agents. Transmission electron microscopy (TEM) and scanning electron microscopy (SEM) analyses revealed that the AuNPs are spherical with an average particle size of 12.4 nm and are uniformly dispersed. The nanoparticles demonstrated high stability, as indicated by a zeta potential of -29.8 mV, attributed to electrostatic repulsion. Kinetic studies on the catalytic reduction of MB and BCG showed reaction rate constants of $k = 0.4107 \text{ min}^{-1}$ and $k = 0.3286 \text{ min}^{-1}$, respectively. Additionally, the activation energies for these reactions were calculated as -8.42 kJ/mol for MB and -35.21 kJ/mol for BCG, indicating effective catalysis and potential application in wastewater treatment.

Keywords: Green approach synthesis, gold nanoparticle, organic reduction, methylene blue (MB), bromocresol green (BCG).

1. GIỚI THIỆU

Trong những thập kỷ gần đây, tình trạng ô nhiễm nguồn nước ngày càng nghiêm trọng do sự phát triển mạnh mẽ của các ngành đại công nghiệp đã phát thải ra một khối lượng rất lớn các chất thải màu hữu cơ [1]. Các chất thải này nếu không được xử lý kịp thời, triệt để chúng sẽ gây hại rất lớn đến hệ sinh thái thông qua chuỗi thức ăn và ảnh hưởng trực tiếp đến môi trường sống cũng như sức khoẻ con người [2, 3]. Việc loại bỏ các thuốc nhuộm hữu cơ trong nước trước khi thải ra môi trường là rất cần thiết. Trong những năm gần đây, các thuốc nhuộm hữu cơ trong nước thải

thường được xử lý bằng các phương pháp truyền thống như: trao đổi ion, hấp phụ, phương pháp lọc màng, sinh học.... Tuy nhiên, các phương pháp này thường phải thực hiện trong thời gian dài, chi phí cao. Một số phương pháp xử lý còn sinh ra các chất thải thứ cấp [4-6]. Trong những năm gần đây, nhiều nhà khoa học đã công bố phương pháp chuyển hoá các hợp chất hữu cơ gây hại như 4-nitrophenol, MB, BCG, methylene orange... trong nước thải bằng các phản ứng khử với sự hỗ trợ của chất xúc tác là các nano kim loại. Phương pháp này đã được chứng minh tính đơn giản, ít tốn kém và thân thiện với môi trường [7-11].

Cây an xoa (*Helicteres hirsuta* Lour) là một loại dược liệu thuộc họ Parasolaceae, chi *Helicteres*, chúng được tìm thấy nhiều ở các vùng đồi núi thấp thuộc các tỉnh vùng trung bộ và tây nguyên của Việt Nam. Thân và lá cây có chứa các hợp chất tự nhiên như: Flavonoid, Saponin, Tannins... đây là những hợp chất có khả năng khử khá cao. Ở Việt Nam, loài cây này được sử dụng như một phương thuốc trong y học cổ truyền điều trị các bệnh liên quan đến gan, mật, cải thiện các triệu chứng bệnh như sỏi, ly, cảm cúm, hỗ trợ tiêu độc hiệu quả. Ngoài ra, cây an xoa còn được dùng để trị các bệnh về xương khớp như đau lưng, nhức mỏi, mất ngủ, da xanh xao... [12, 13]. Trong nghiên cứu này, dịch chiết từ cây an xoa được sử dụng làm chất khử để tổng hợp hạt AuNPs từ dung dịch $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, vật liệu AuNPs được tổng hợp ở các điều kiện thích hợp sẽ được sử dụng làm chất xúc tác cho hai phản ứng khử nhằm loại bỏ hai hợp chất MB và BCG trong môi trường nước.

2. VẬT LIỆU, PHƯƠNG PHÁP

2.1. Vật liệu

Cây an xoa được thu hái từ vùng núi thuộc huyện Sơn Tịnh tỉnh Quảng Ngãi, Việt Nam. Các hoá chất sử dụng trong nghiên cứu này được mua từ công ty Sigma Aldrich Co. Ltd., Hoa Kỳ, gồm: Tetrachloroauric(III) acid trihydrate ($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\geq 99\%$) Sodium borohydride (NaBH_4 , $\geq 99\%$), Methylene Blue (MB), Bromocresol Green (BCG).

2.2. Phương pháp

2.2.1 Chuẩn bị dịch chiết

Thân và lá cây an xoa sau khi được phơi khô sẽ được cắt nhỏ, trộn đều và xay thành bột mịn. Cân chính xác khoảng 5 gam bột an xoa vào bình cầu sau đó thêm 400 mL nước cất, tiến hành đun hoàn lưu ở nhiệt độ 100°C trong 60 phút, dịch

chiết sau khi lọc bỏ cặn được sử dụng làm chất khử để tổng hợp AuNPs.

2.2.2 Quá trình tổng hợp AuNPs

Vật liệu AuNPs được tổng hợp thông qua phản ứng giữa dịch chiết an xoa đã được chuẩn bị ở mục 2.2.1 và dung dịch $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Tiến hành khảo sát lần lượt các yếu tố: thời gian phản ứng: 30, 40, 50, 60 phút; nồng độ Au^{3+} : 0,1; 0,2; 0,5; 1,0 và 2,0 mM; tỉ lệ giữa dịch chiết và Au^{3+} ở các tỉ lệ sau: 1: 1, 1: 2, 1: 5, 1: 10, 1: 20; các khoảng nhiệt độ: 50, 60, 70, 80, 90 và 100°C để tìm các điều kiện phù hợp cho quá trình tổng hợp. Các phản ứng được thực hiện trong ống nghiệm chịu nhiệt thuỷ tinh trong suốt, thể tích 15 mL, có nắp đậy. Ống nghiệm được đặt trong bể siêu âm (ϵ lma, 100 H), đảm bảo cho hỗn hợp phản ứng được khuấy trộn liên tục và nhiệt độ tổng hợp được kiểm soát chính xác theo các điều kiện khảo sát.

2.2.3. Phân tích tính chất hoá lý của AuNPs

Các tính chất hoá lý đặc trưng của vật liệu nano vàng được xác định bằng các phương pháp: phương pháp phổ hồng ngoại (FT-IR) được đo trên máy Thermo-Nicolet ISO50 FT-IR trong vùng số sóng từ $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$, cấu trúc tinh thể được xác định bằng thiết bị nhiễu xạ tia X (XRD) Shimadza 6100 với góc quét 2θ từ 10° đến 80° , tốc độ quét $0,6^\circ/\text{phút}$ và cường độ dòng ống phát 30 mA tại Trung tâm Dịch vụ Phân tích Thí nghiệm TP.Hồ Chí Minh (CASE); phép đo tán xạ ánh sáng (DLS) và điện thế zeta của vật liệu được đo trên thiết bị Horiba SZ-100 (Nhật Bản); thành phần hoá học và sự phân bố các nguyên tố trên vật liệu được phân tích bằng phương pháp phổ tán xạ năng lượng tia X Horiba EMAX ENERGY EX-400 (Nhật Bản); thiết bị hiển vi điện tử quét (SEM) S-4800, Hitachi (Nhật Bản) và kỹ thuật hiển vi điện tử truyền qua (TEM) trên máy JEM 2100, hãng sản xuất: JEOL, Nhật Bản

được sử dụng để xác định hình dạng và kích thước của vật liệu.

2.2.4 Khảo sát khả năng xúc tác của vật liệu

Phản ứng khử hợp chất hữu cơ được thực hiện khi sử dụng 0,5 mL NaBH_4 , nồng độ 1,0 M và 2,5 mL MB hoặc BCG nồng độ 1,0 mM trong điều kiện không có AuNPs và khi có 30 μL AuNPs làm chất xúc tác. Độ hấp thụ được ghi nhận thông qua thiết bị UV-Vis (UH5300, Hitachi, Japan) ở các thời gian phản ứng khác nhau để thấy độ hấp thụ giảm dần và mất đi ở bước sóng 620 nm đối với thuốc nhuộm BCG và 662 nm đối với thuốc nhuộm MB.

2.2.5 Xác định năng lượng hoạt hóa

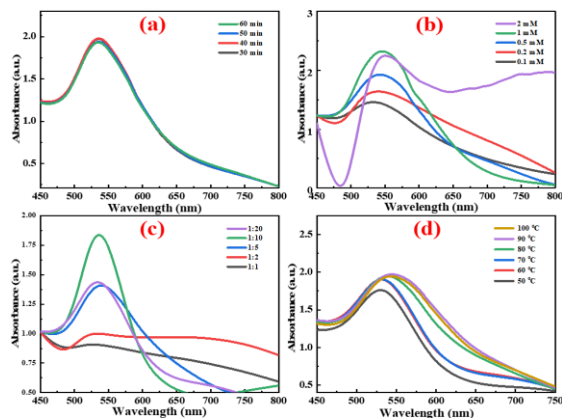
Các phản ứng được thực hiện lần lượt ở các nhiệt độ: 30 °C, 40 °C, 50 °C, 60 °C, 70 °C để đánh giá khả năng hoạt hóa của phản ứng khử MB, BCG bằng NaBH_4 khi có mặt xúc tác AuNPs. Thông qua việc khảo sát thời gian phản ứng để xác định hằng số tốc độ phản ứng k . Năng lượng hoạt hóa (E_a) được xác định dựa trên phương trình Arrhenius. Thiết lập đường hồi qui tuyến tính $\ln k$ với $1/T$, hệ số góc của đường hồi qui thu được là $-E_a/R$ từ đó tính được năng lượng hoạt hóa E_a .

3. KẾT QUẢ, THẢO LUẬN

3.1. Các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình tổng hợp vật liệu

Kết quả khảo sát lần lượt sự ảnh hưởng của các yếu tố như: thời gian phản ứng, nồng độ Au^{3+} , tỉ lệ dịch chiết/ Au^{3+} và nhiệt độ phản ứng phù hợp cho quá trình tổng hợp vật liệu được biểu thị ở hình 1.

Kết quả phổ UV-Vis ở hình 1a cho thấy, cường độ đỉnh hấp thụ của dung dịch cao nhất ở khoảng thời gian từ 30 đến 40 phút, ở thời gian 50 và 60 phút, độ hấp thụ có xu hướng giảm. Từ đó, thời gian tổng hợp phù hợp nhất là 30 phút. Chúng tôi đã cố định thời gian này cho các khảo sát tiếp theo.



Hình 1. Phổ UV-Vis của AuNPs: (a) thời gian tổng hợp; (b) nồng độ Au^{3+} ; (c) tỉ lệ dịch chiết/ Au^{3+} ; (d) nhiệt độ.

Kết quả ở hình 1b thể hiện sự ảnh hưởng của nồng độ dung dịch Au^{3+} . Theo đó, khi tăng nồng độ từ 0,1 mM đến 1,0 mM thì giá trị mật độ quang đo được cũng tăng dần. Tuy nhiên, ở nồng độ 2,0 mM mật độ quang có xu hướng giảm so với độ hấp thụ ở nồng độ 1,0 mM nghĩa là ở nồng độ này tốc độ phản ứng và hạt AuNPs được tạo ra không còn tốt nữa. Ngoài ra, trong quá trình bảo quản AuNPs ở nồng độ 2,0 mM đã thấy xuất hiện keo tụ sau 4 giờ. Nghĩa là hạt AuNPs ở nồng độ 2,0 mM tạo thành không bền, dễ bị keo tụ. Như vậy, nồng độ dung dịch Au^{3+} thích hợp nhất là $C = 1,0$ mM. Kết quả khảo sát tỉ lệ giữa dịch chiết an xoa và Au^{3+} thể hiện ở hình 1c, các đỉnh hấp phụ đều nằm ở bước sóng khoảng 546 nm, điều này cho thấy dung dịch có chứa nano vàng. Độ hấp thụ của dung dịch mẫu có xu hướng tăng theo tỉ lệ dịch chiết, từ tỉ lệ 1: 1, 1: 2, 1: 5, 1: 10. Tuy nhiên, ở tỉ lệ 1: 20 ta thấy độ hấp phụ giảm xuống rất nhiều so với ở tỉ lệ dịch chiết 1: 10 bởi vì lúc này hệ nano ở trạng thái không bền, có hiện tượng keo tụ. Do đó, tỉ lệ dịch chiết so với dung dịch Au^{3+} thích hợp trong phản ứng tổng hợp AuNPs là 1:10.

Sử dụng các điều kiện phù hợp như: thời gian phản ứng là 30 phút, nồng độ dung dịch Au^{3+} phù hợp là 1,0 mM và tỉ lệ dịch chiết an xoa/ Au^{3+} là 1: 10, để tiến hành

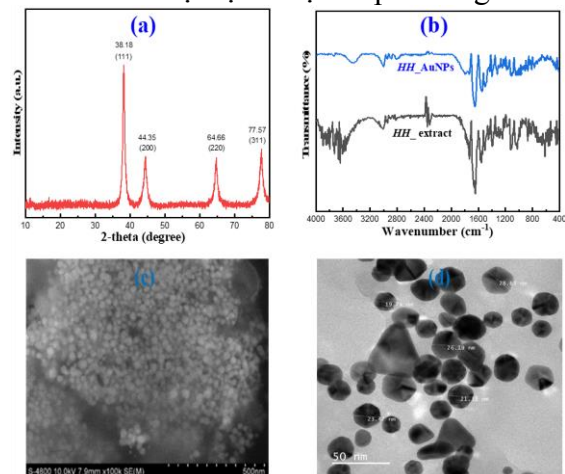
khảo sát sự ảnh hưởng của yếu tố nhiệt độ đến quá trình tổng hợp AuNPs. Kết quả phổ UV-Vis ở hình 1d cho thấy: tại bước sóng $\lambda=546$ nm độ hấp thụ có xu hướng tăng khi thay đổi nhiệt độ từ 50 đến 60 °C. Tuy nhiên, khi khảo sát ở nhiệt độ 70 °C thì độ hấp thụ không tăng nữa, tiếp tục khảo sát ở ba nhiệt độ 80 °C, 90 °C và 100 °C thì độ hấp thụ tăng so với 70 °C nhưng lúc này độ hấp thụ cực đại ở bước sóng 552 nm, kết quả này cho thấy rằng ở các nhiệt độ từ 80 đến 100 °C hạt AuNPs tạo thành có kích thước hạt lớn hơn. Do đó, nhiệt độ thích hợp được lựa chọn để tổng hợp AuNPs là 60 °C.

Như vậy để quá trình tổng hợp vật liệu AuNPs đạt được hiệu quả nhất thì thời gian phản ứng là 30 phút ứng với nồng độ dung của dịch Au^{3+} 1,0 mM, và tỉ lệ giữa dịch chiết an xoa so với dung dịch Au^{3+} là 1:10, ở nhiệt độ tổng hợp là 60 °C.

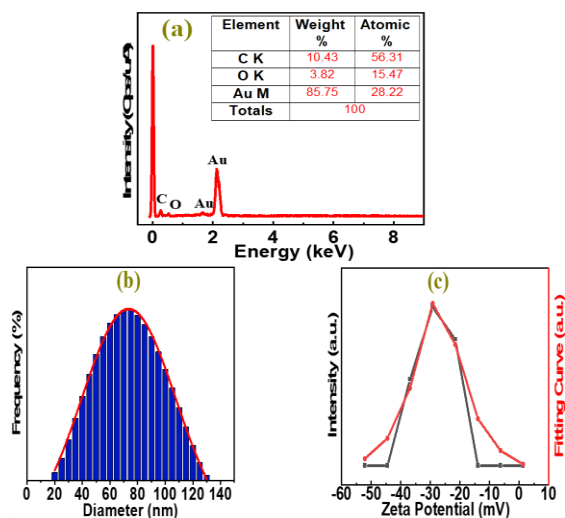
3.2. Đặc trưng hoá lý của vật liệu

Từ giản đồ XRD ở hình 2a cho thấy các đỉnh nhiễu xạ của các hạt AuNPs xuất hiện các peak có các góc 2θ là $38,18^\circ$ (111); $44,35^\circ$ (200); $64,66^\circ$ (220), $77,57^\circ$ (311) của cấu trúc lập phương tâm diện (FCC) [15, 16]. Ở góc $2\theta = 38,18$ quan sát được cường độ nhiễu xạ cao nhất, điều này cho thấy các tinh thể nano vàng có mặt (111) là hướng phát triển chính. Như vậy, dựa vào chiều rộng ở mặt (111) và thông qua phương trình Debye – Scherrer (công thức: $d = 0,9\lambda/\beta\cos\theta$) có thể xác định được kích thước hạt trung bình của AuNPs là 12,4 nm. Kết quả phân tích đặc trưng bằng phương pháp FT-IR cho thấy, các phân tử hữu cơ trong dịch chiết an xoa xuất hiện các dao động tại khoảng 3450 cm^{-1} , chứng minh sự có mặt của polyphenol, glucid và một số phân tử nước. Liên kết $\text{C}=\text{O}$ của keton được biểu thị bằng đỉnh phổ 1665 cm^{-1} . Các liên kết $\text{C}=\text{C}$ trong các hợp chất thơm được liên kết với cực đại ở 1400 cm^{-1} . Liên kết $\text{C}-\text{O}$ của ete và nhóm

chức COO^- axit cacboxylic tương ứng được đặc trưng bởi các cực đại tại 1114 cm^{-1} và 1135 cm^{-1} , tương ứng. Nhóm $\text{C}-\text{H}$ cũng xuất hiện tại peak 2948 cm^{-1} [14]. Sự xuất hiện của các đỉnh phổ ở khoảng số sóng 1500 cm^{-1} chứng tỏ rằng trong dịch chiết có chứa nhóm chức mang vòng benzene. Như vậy, các nhóm chức hữu cơ trong dịch chiết an xoa có khả năng cho điện tử $-\text{O}-\text{H}$, $-\text{C}=\text{O}$ với vai trò là chất khử tham gia vào quá trình tạo nên các hạt AuNPs và lớp hữu cơ bảo vệ bên ngoài hạt nano Au để giảm thiểu xác suất các hạt bị keo tụ sau phản ứng.



A(a) giản đồ XRD; A(b) phổ FT-IR; A(c) SEM và A(d) TEM



B(a) kết quả đo EDX; B(b) DLS; B(c) thế zeta của AuNPs.

Hình 2. Các kết quả xác định đặc trưng hoá lý của vật liệu

Kết quả phân tích SEM (hình 2A(c)) và TEM (hình 2A(d)) thể hiện, các hạt nano có dạng hình cầu, với các hạt được phân bố khá đồng đều với kích thước từ 19,7 nm đến 28,6 nm, tồn tại độc lập, không xuất hiện keo tụ.

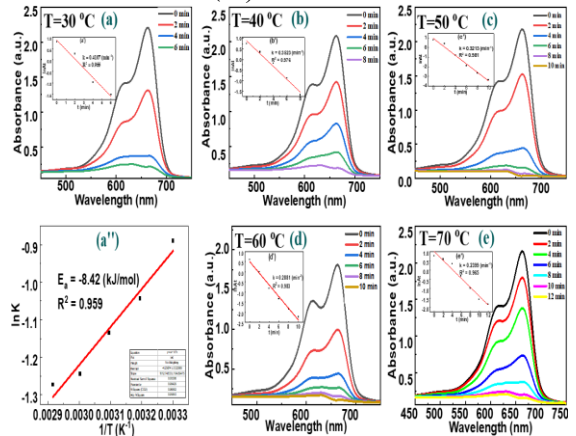
Ngoài ra, kết quả đo EDX trong hình 2B(a) đã chứng minh vật liệu tổng hợp được không lẫn các tạp chất tinh thể khác, Au chiếm tỉ lệ khá lớn (28,22 %) trong vật liệu. Bên cạnh đó, kết quả đo DLS và thế zeta trong các hình 2B(b,c) cho thấy các hạt AuNPs có thước từ 20 đến 130 nm, thế zeta có giá trị từ -14,6 mV đến -44,9 mV chứng tỏ rằng AuNPs tổng hợp được có tính ổn định nhờ sự tạo thành các micelle từ các phân tử hợp chất hữu cơ bao bọc quanh các hạt AuNPs.

3.3. Kết quả khảo sát hoạt tính xúc tác

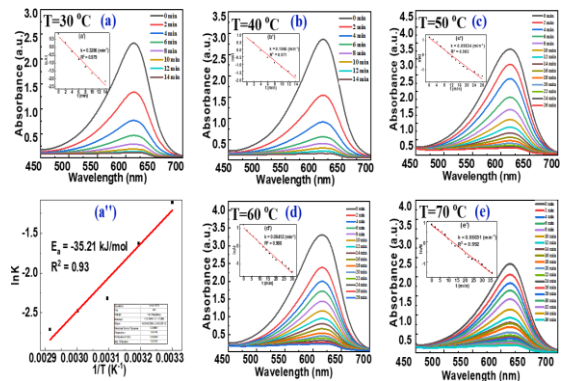
3.3.1. Hoạt tính xúc tác trong phản ứng khử giữa NaBH_4 và MB.

Kết quả khảo sát cho biết, khi thực hiện phản ứng khử ở 30 °C - hình 3A(a), dung dịch màu xanh đậm của dung dịch MB có bước sóng hấp thụ cực đại là $\lambda = 662$ nm, sau khi thêm vật liệu AuNPs vào phản ứng thì màu của dung dịch giảm dần và biến mất sau thời gian 6 phút. Như vậy, AuNPs có khả năng làm chất xúc tác cho phản ứng khử màu thuốc nhuộm MB. Phản ứng khử giữa NaBH_4 và các hợp chất hữu cơ với sự hiện diện của AuNPs làm chất xúc tác có thể xảy ra qua ba giai đoạn. Trong giai đoạn thứ nhất, phân tử các hợp chất hữu cơ sẽ hấp phụ lên bề mặt của các hạt AuNPs. Trong giai đoạn thứ 2, ion BH_4^- sẽ chuyển electron cho các hợp chất hữu cơ thông qua bề mặt của hạt AuNPs, khử các hợp chất hữu cơ này thành các sản phẩm tương ứng. Trong giai đoạn thứ ba, các sản phẩm khử sẽ rời khỏi bề mặt hạt AuNPs, phân tán vào trong dung dịch và lặp lại chu trình khử mới. Trong quá trình này, lượng NaBH_4 được sử dụng với nồng độ 1M lớn hơn nhiều lần so với

nồng độ 0,001 M của các hợp chất hữu cơ, do đó tốc độ phản ứng được coi là phụ thuộc bậc 1 đối với nồng độ các hợp chất hữu cơ được khảo sát. Thông qua phương trình động học giả kiến bậc 1 $\ln\left(\frac{A_t}{A_0}\right) = -kt$, tính được hằng số tốc độ $k = 0,4107 \text{ min}^{-1}$ - hình 3A(a').



A) Phản ứng xử lý thuốc nhuộm MB



B) Phản ứng xử lý thuốc nhuộm BCG

Hình 3. Kết quả phổ UV – Vis và phương trình động học bậc nhất khi thay đổi nhiệt độ phản ứng

Kết quả khảo sát sự suy giảm hàm lượng MB khi phản ứng với NaBH_4 ở các nhiệt độ khác nhau (từ 30 đến 70 °C) cùng với sự tham gia của xúc tác AuNPs được thể hiện ở các hình 3A(a,b,c,d,e). Từ các kết quả trên cho thấy phản ứng xảy ra chậm hơn khi nhiệt độ phản ứng tăng lên, cụ thể từ 6 phút tăng lên 12 phút. Bên cạnh đó, hằng số tốc độ có giá trị giảm dần ở mỗi nhiệt độ - hình 3A(a'). Thông qua phương trình Arrhenius xác định được năng lượng hoạt hóa tương ứng là

$E_a = -8,42 \left(\frac{kJ}{mol}\right)$. Năng lượng hoạt hóa âm chứng tỏ là hằng số tốc độ phản ứng lớn nhất ở nhiệt độ khảo sát là 30 °C.

3.3.2. Hoạt tính xúc tác trong phản ứng khử giữa $NaBH_4$ và BCG

Nghiên cứu được thực hiện tương tự như khi tiến hành khảo sát với MB (mục 3.3.1). Kết quả UV-Vis ở hình 3B chỉ ra rằng, tại nhiệt độ 30 °C phản ứng khử màu BCG khi sử dụng dung dịch $NaBH_4$ làm chất khử với xúc tác là AuNPs, phổ UV-Vis có đỉnh hấp thụ cực đại ở $\lambda = 620$ nm, phản ứng đã hoàn toàn thành trong khoảng 14 phút. Như vậy, AuNPs có khả năng làm chất xúc tác cho phản ứng khử màu thuốc nhuộm BCG. Khi nhiệt độ phản ứng là 40 °C, 50 °C, 60 °C, 70 °C phản ứng xảy ra với tốc độ chậm hơn. Thông qua phương trình động học giả kiến bậc 1 $\ln\left(\frac{A_t}{A_0}\right) = -kt$, tính được hằng số tốc độ $k = 0,3286 \text{ min}^{-1}$ - hình 3B(a'). Từ phương trình Arrhenius của BCG phản ứng với $NaBH_4$ có mặt xúc tác AuNPs, năng lượng hoạt hóa xác định tương ứng là $E_a = -35,21 \left(\frac{kJ}{mol}\right)$. Năng lượng hoạt hóa âm chứng tỏ là hằng số tốc độ phản ứng lớn nhất ở nhiệt độ khảo sát là 30 °C.

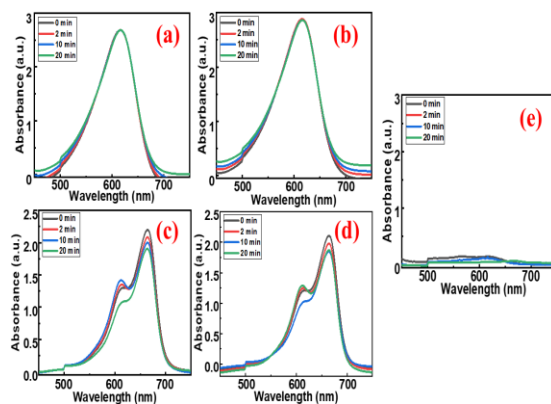
3.4. Cơ chế xúc tác của vật liệu

Phổ UV-Vis ghi nhận kết quả phản ứng giữa các chất màu BCG, MB với $NaBH_4$ khi không có và có vật liệu AuNPs được trình bày ở hình 4.

Đối với BCG, kết quả phổ UV-Vis - hình 4(a) - cho thấy khi không sử dụng AuNPs làm chất xúc tác phản ứng giữa $NaBH_4$ và BCG không xảy ra sau 20 phút phản ứng. Bên cạnh đó phản ứng giữa BCG và AuNPs cũng không xảy ra trong thời gian 20 phút phản ứng (hình 4b).

Khảo sát tương tự cũng được tiến hành với chất màu MB. Kết quả khảo sát ở các hình 4(c,d) cho thấy, phản ứng giữa $NaBH_4$ với BCG khi không sử dụng

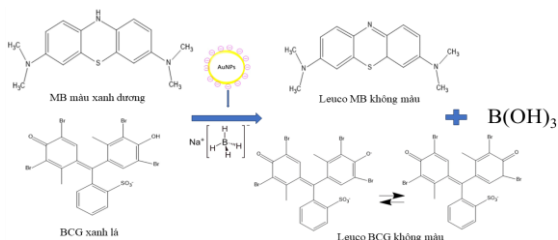
AuNPs làm chất xúc tác độ hấp thụ của MB giảm khoảng 14 % - hình 4(c) và phản ứng giữa MB với AuNPs độ hấp thụ của MB giảm khoảng 12 % sau 20 phút. Điều này chứng tỏ có phản ứng xảy ra. Tuy nhiên phản ứng này xảy ra rất chậm so với phản ứng khi sử dụng AuNPs làm chất xúc tác (các kết quả khảo sát thể hiện ở hình 4).



Hình 4. Phổ UV-Vis khảo sát phản ứng giữa BCG/MB và $NaBH_4$ khi không có AuNPs (a, c); phản ứng giữa BCG/MB với AuNPs (b, d); $NaBH_4$ với AuNPs (e)

Ngoài ra, kết quả ở hình 4(e) chứng minh rằng không có phản ứng xảy ra khi cho vật liệu AuNPs tác dụng với dung dịch $NaBH_4$ trong thời gian 20 phút.

Trong nghiên cứu này, vật liệu AuNPs được sử dụng làm chất xúc tác cho phản ứng khử của các hợp chất hữu cơ MB, BCG với $NaBH_4$ thông qua cơ chế đề xuất như sau. Trong giai đoạn đầu tiên $NaBH_4$ và MB/BCG được hấp phụ lên bề mặt của xúc tác. Giai đoạn thứ hai, các electron đã được chuyển từ BH_4^- sang MB/BCG với sự trợ giúp của chất xúc tác [17], tạo thành sản phẩm leuco MB/BCG không màu. Cuối cùng, leuco MB/BCG giải hấp khỏi bề mặt của xúc tác và khuếch tán vào dung dịch. Cơ chế này phù hợp với công bố của nhóm tác giả Sijo Fransic [18]. Phương trình phản ứng khử giữa $NaBH_4$ và MB/BCG có sự tham gia của AuNPs làm xúc tác được thể hiện theo phương trình hình 5:



Hình 5. Phương trình phản ứng được đề xuất giữa NaBH₄ và MB/BCG khi sử dụng AuNPs làm chất xúc tác

4. KẾT LUẬN

Vật liệu AuNPs có dạng hình cầu, kích hạt trung bình khoảng 12,4 nm đã được tổng hợp thành công bằng phương pháp tiếp cận xanh sử dụng dịch chiết từ cây an xoa làm chất khử với hợp chất HAuCl₄.3H₂O. Kết quả khảo sát khả năng xúc tác của vật liệu AuNPs đối với phản ứng khử giữa NaBH₄ và các hợp chất MB, BCG cho thấy AuNPs thể hiện khả năng xúc tác hiệu quả với các hằng số tốc độ phản ứng lần lượt là 0,4107 phút⁻¹ và 0,3286 phút⁻¹. AuNPs tổng hợp xanh từ dịch chiết cây an xoa có thể sử dụng làm vật liệu xúc tác đầy triển vọng trong việc xử lý môi trường nước ô nhiễm bởi các hợp chất hữu cơ.

Lời cảm ơn: Nhóm nghiên cứu xin gửi cảm ơn đến Ban chủ nhiệm Khoa Công nghệ Hoá học, Trường Đại học Công nghiệp TP.HCM (số 12, đường Nguyễn Văn Bảo, P.4, Q. Gò Vấp, TP. Hồ Chí Minh) và Ban giám đốc Trung tâm Dịch vụ Phân tích Thí nghiệm TP. Hồ Chí Minh (số 2, Đường Nguyễn Văn Thủ, P. Đakao, Q. 1, TP. Hồ Chí Minh) đã hỗ trợ kinh phí và tạo điều kiện cơ sở vật chất để thực hiện nghiên cứu này.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] F. Kordbacheh and & Golnaz Heidari, (2023). Materials Chemistry Horizons REVIEW Water Pollutants and Approaches for Their Removal. *Mater. Chem. Horizons*, **2023(2)**, 139-153.
- [2] R. Al-Tohamy et al., (2022). A

critical review on the treatment of dye-containing wastewater: Ecotoxicological and health concerns of textile dyes and possible remediation approaches for environmental safety. *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, **231(113160)**, 1-17

[3] M. Hasanpour and M. Hatami, (2020). Photocatalytic performance of aerogels for organic dyes removal from wastewaters: Review study. *J. Mol. Liq.*, **309**, 113094.

[4] Y. Jia, L. Ding, P. Ren, M. Zhong, J. Ma, and X. Fan, (2020). Performances and Mechanism of Methyl Orange and Congo Red Adsorbed on the Magnetic Ion-Exchange Resin. *J. Chem. Eng. Data*, **65(2)**, 725-736.

[5] T. A. Aragaw and F. M. Bogale, (2021). Biomass-Based Adsorbents for Removal of Dyes From Wastewater: A Review. *Front. Environ. Sci.*, **9(December)**, 1-24.

[6] P. Moradihamedani, (2022). Recent advances in dye removal from wastewater by membrane technology: a review. *Polym. Bull.*, **79(4)**, 2603-2631.

[7] J. Yadav and P. Chauhan, (2022). Green synthesis of silver nanoparticles using Citrus X sinensis (Orange) fruit extract and assessment of their catalytic reduction. *Mater. Today Proc.*, **62(P10)**, 6177-6181.

[8] M. I. Al-Zaban, M. A. Mahmoud, and M. A. AlHarbi, (2021). Catalytic degradation of methylene blue using silver nanoparticles synthesized by honey. *Saudi J. Biol. Sci.*, **28(3)**, 2007-2013.

[9] N. Z. Srećković et al., (2023). Biosynthesis of Silver Nanoparticles Using Salvia pratensis L. Aerial Part and Root Extracts: Bioactivity, Biocompatibility, and Catalytic Potential. *Molecules*, **28(3)**, 1-22.

[10] M. Şahin, Y. Arslan, F. Tomul, B. Yıldırım, and H. Genç, (2022). Green synthesis of silver nanoparticles using Lathyrus brachypterus extract for efficient catalytic reduction of methylene blue, methyl orange, methyl red and investigation of a kinetic model. *React. Kinet. Mech. Catal.*, **135(6)**, 3303-3315.

- [11] Y. R. Mejía and N. K. Reddy Bogireddy, (2022). Reduction of 4-nitrophenol using green-fabricated metal nanoparticles. *RSC Adv.*, **12(29)**, 18661-18675.
- [12] D. T. Hoang et al., (2021). Hepatoprotective effects of extract of *Helicteres hirsuta* Lour. On liver fibrosis induced by carbon tetrachloride in rats. *Appl. Sci.*, **11(18)**, 1-11.
- [13] D. T. Long, V. T. M. Le, H. T. N. Han, T. T. Hue, and H. T. K. Hong, (2023). Optimization of extraction of total flavonoid from leaves of *Helicteres hirsuta* Lour. based on bath ultrasound-assisted and testing some biological activities. *Res. J. Biotechnol.*, **19(1)**, 71-78.
- [14] P. Kaithavelikkakath Francis, S. Sivadasan, A. Avarachan, and A. Gopinath, (2020). A novel green synthesis of gold nanoparticles using seaweed *Lobophora variegata* and its potential application in the reduction of nitrophenols. *Part. Sci. Technol.*, **38(3)**, 365-370.
- [15] T. T. Vo, C. H. Dang, V. D. Doan, V. S. Dang, and T. D. Nguyen, (2020). Biogenic Synthesis of Silver and Gold Nanoparticles from *Lactuca indica* Leaf Extract and Their Application in Catalytic Degradation of Toxic Compounds. *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.*, **30(2)**, 388-399.
- [16] T. Zhang, M. Dang, W. Zhang, and X. Lin, (2020). Gold nanoparticles synthesized from *Euphorbia fischeriana* root by green route method alleviates the isoprenaline hydrochloride induced myocardial infarction in rats. *J. Photochem. Photobiol. B Biol.*, **202**, 111705.
- [17] M. Hu, X. Yan, X. Hu, R. Feng, and M. Zhou, (2019). Synthesis of silver decorated silica nanoparticles with rough surfaces as adsorbent and catalyst for methylene blue removal. *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **89(3)**, 754-763.
- [18] S. Francis, S. Joseph, E. P. Koshy, and B. Mathew, (2017). Green synthesis and characterization of gold and silver nanoparticles using *Mussaenda glabrata* leaf extract and their environmental applications to dye degradation. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, **24(21)**, 17347-17357.