

**BỘ GIÁO DỤC
VÀ ĐÀO TẠO**

**VIỆN HÀN LÂM KHOA HỌC
VÀ CÔNG NGHỆ VIỆT NAM**

HỌC VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ



Nguyễn Thị Phương

**NGHIÊN CỨU TÁCH CHIẾT POLYPHENOL TỪ LÁ BÀNG
LÀM TÁC NHÂN KHỬ TRONG TỔNG HỢP NANO Cu_2O**

LUẬN VĂN THẠC SĨ KHOA HỌC VẬT CHẤT

Hà Nội - 2024

**BỘ GIÁO DỤC
VÀ ĐÀO TẠO**

**VIỆN HÀN LÂM KHOA HỌC
VÀ CÔNG NGHỆ VIỆT NAM**

HỌC VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ



Nguyễn Thị Phương

**NGHIÊN CỨU TÁCH CHIẾT POLYPHENOL TỪ LÁ BÀNG
LÀM TÁC NHÂN KHỬ TRONG TỔNG HỢP NANO Cu_2O**

LUẬN VĂN THẠC SĨ KHOA HỌC VẬT CHẤT

Ngành: Hóa Phân tích

Mã số: 8440118

NGƯỜI HƯỚNG DẪN KHOA HỌC:

1. TS. Dương Tuấn Hưng

2. PGS. TS. Nguyễn Thị Hoài Phương

Hà Nội - 2024

LỜI CAM ĐOAN

Tôi xin cam đoan đề tài nghiên cứu trong luận văn này là công trình nghiên cứu của tôi dựa trên những tài liệu, số liệu do chính tôi tự tìm hiểu và nghiên cứu. Chính vì vậy, các kết quả nghiên cứu đảm bảo trung thực và khách quan nhất. Đồng thời, kết quả này chưa từng xuất hiện trong bất cứ một nghiên cứu nào. Các số liệu, kết quả nêu trong luận văn là trung thực nếu sai tôi hoàn toàn chịu trách nhiệm trước pháp luật.

Hà Nội, ngày 08 tháng 11 năm 2024

Tác giả luận văn



Nguyễn Thị Phượng

LỜI CẢM ƠN

Luận văn này được thực hiện tại phòng Vật liệu Vô cơ/ Viện Hoá học - Vật liệu, Viện Khoa học và Công nghệ quân sự.

Em xin bày tỏ lòng biết ơn sâu sắc đến giáo viên hướng dẫn Tiến sĩ Dương Tuấn Hưng và Phó Giáo sư, Tiến sĩ Nguyễn Thị Hoài Phương đã tận tình chỉ bảo, hướng dẫn giúp đỡ em trong suốt quá trình học tập và nghiên cứu thực hiện luận văn này.

Em xin chân thành cảm ơn các thầy cô Ban Lãnh đạo Học viện Khoa học và Công nghệ đã tạo điều kiện giúp đỡ em trong quá trình nghiên cứu và học tập. Em cũng cảm ơn các cán bộ nghiên cứu tại Viện Hoá học - Vật liệu, đặc biệt là phòng Vật liệu Vô cơ đã giúp đỡ em thực hiện và hoàn thành luận văn.

Em xin chân thành cảm ơn!

Hà Nội, ngày 08 tháng 11 năm 2024

Tác giả luận văn



Nguyễn Thị Phương

MỤC LỤC

LỜI CAM ĐOAN	i
LỜI CẢM ƠN	ii
MỤC LỤC.....	iii
DANH MỤC CÁC KÝ HIỆU VÀ TỪ VIẾT TẮT	vi
DANH MỤC BẢNG.....	vii
DANH MỤC HÌNH	viii
MỞ ĐẦU	1
Chương 1. TỔNG QUAN	3
1.1. Tổng quan về Polyphenol	3
1.2. Tính chất của Polyphenol.....	4
1.3. Các phương pháp tách chiết polyphenol.....	5
1.3.1. Phương pháp chiết truyền thống	6
1.3.2. Phương pháp chiết hiện đại.....	6
1.3.3. Lá bàng.....	8
1.4. Vật liệu Cu ₂ O	9
1.5. Phương pháp tổng hợp vật liệu Cu ₂ O	10
1.5.1. Phương pháp khử trong dung dịch.....	10
1.5.2. Phương pháp đồng kết tủa	11
1.5.3. Phương pháp sử dụng bức xạ và sóng siêu âm.....	11
1.6. Ứng dụng của vật liệu Cu ₂ O	12
1.6.1. Xúc tác phân huỷ	12
1.6.2. Xúc tác quang hoá.....	13
1.6.3. Kháng khuẩn	14
1.7. Methylene xanh (MB).....	15
Chương 2. ĐỐI TƯỢNG VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU	17
2.1. Đối tượng nghiên cứu	17
2.1.1. Lá bàng.....	17

2.1.2. Hóa chất và dụng cụ.....	17
2.2. Phương pháp nghiên cứu	18
2.2.1. Phương pháp thu thập thông tin.....	18
2.2.2. Phương pháp nghiên cứu và phân tích.....	18
2.2.3. Phương pháp xử lý số liệu	18
2.3. Thực nghiệm	19
2.3.1. Phương pháp xác định hàm lượng Polyphenol.....	19
2.3.2. Quy trình tách chiết polyphenol từ lá bàng	20
2.3.3. Khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình tách chiết polyphenol	20
2.3.4. Tổng hợp vật liệu nano Cu ₂ O	21
2.3.5. Khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình tổng hợp vật liệu Cu ₂ O	24
2.3.6. Đánh giá đặc trưng tính chất vật liệu.....	25
2.3.7. Tính toán	25
Chương 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN	28
3.1. Đường chuẩn phân tích hàm lượng polyphenol.....	28
3.2. Nghiên cứu tách chiết tác nhân khử từ lá bàng.....	29
3.2.1. Ảnh hưởng của dung môi chiết.....	31
3.2.2. Ảnh hưởng của thời gian siêu âm	32
3.2.3. Ảnh hưởng của nhiệt độ chiết.....	33
3.2.4. Ảnh hưởng của thời gian chiết.....	34
3.3. Tổng hợp vật liệu nano Cu ₂ O	35
3.3.1. Ảnh hưởng của tỉ lệ dịch chiết/dung dịch Cu ²⁺	39
3.3.2. Ảnh hưởng của tỉ lệ thể tích chất phân tán EG.....	40
3.3.3. Ảnh hưởng của nhiệt độ đến quá trình hình thành Cu ₂ O	42
3.3.4. Ảnh hưởng của thời gian phản ứng	44
3.3.5. Khả năng xúc tác quang phân hủy MB của vật liệu nano Cu ₂ O	45

3.4. Tổng hợp vật liệu nano Cu ₂ O trên nền carbon hoạt tính sinh học từ vỏ cà phê (Cu ₂ O/AC).....	48
3.4.1. Tổng hợp vật liệu nano Cu ₂ O/AC.....	48
3.4.2. Khả năng xúc tác quang phân hủy MB của vật liệu Cu ₂ O/AC trong môi trường nước.....	50
KẾT LUẬN.....	52
KIẾN NGHỊ.....	53
DANH MỤC CÔNG TRÌNH LIÊN QUAN ĐẾN LUẬN VĂN.....	54
TÀI LIỆU THAM KHẢO.....	55
PHỤ LỤC.....	PL1
Phụ lục 1: Phổ FTIR mẫu dịch chiết lá bàng.....	PL1
Phụ lục 2: Phổ XRD của các mẫu lần lượt CuO; Cu ₂ O; Cu ₂ O và Cu; Cu ₂ O và CuO.	PL2
Phụ lục 3: Ảnh chụp sự chuyển màu của dung dịch MB sau các mốc thời gian chiếu sáng bởi vật liệu Cu ₂ O (a) và vật liệu Cu ₂ O/AC (b).....	PL6
Phụ lục 4: Phổ tán xạ năng lượng tia X của vật liệu Cu ₂ O/AC.....	PL7

DANH MỤC CÁC KÝ HIỆU VÀ TỪ VIẾT TẮT

Ký hiệu	Tiếng Anh	Tiếng Việt
AC	Activated Carbon	Carbon hoạt tính
EDX	Energy Dispersive X-ray Spectroscopy	Phổ tán xạ năng lượng tia X
FTIR	Fourier Transform Infrared Spectroscopy	Quang phổ hồng ngoại biến đổi Fourier
MB	Methylene Blue	Methylene Xanh
SEM	Scanning Electron Microscopy	Kính hiển vi điện tử quét
UV-Vis	Ultra Violet – Visible Spectroscopy	Quang phổ hấp thụ tử ngoại - khả kiến
XRD	X-ray Diffraction	Phổ nhiễu xạ tia X
EG	Ethane-1,2-diol	Ethylen glycol

DANH MỤC BẢNG

Bảng 2.1. Hoá chất và dụng cụ phục vụ nghiên cứu.....	17
Bảng 2.2. Kết quả xây dựng đường chuẩn MB.....	26
Bảng 3.1. Kết quả xây dựng đường chuẩn gallic acid.	28
Bảng 3.2. Hiệu suất chế tạo Cu ₂ O theo tỉ lệ dịch chiết/dung dịch Cu ²⁺	40
Bảng 3.3. Ảnh hưởng của tỉ lệ chất phân tán EG đến kích thước hạt nano Cu ₂ O.	42
Bảng 3.4. Ảnh hưởng của thời gian phản ứng đến hiệu suất chế tạo Cu ₂ O....	45
Bảng 3.5. So sánh hiệu suất quá trình phân hủy quang học MB của chất xúc tác Cu ₂ O chế tạo được theo các phương pháp khác nhau.....	46

DANH MỤC HÌNH

Hình 1.1. Cấu trúc của Quercetin.....	5
Hình 1.2. Các phương pháp chiết polyphenol: lọc (a), sắc (b), soxhlet (c).	6
Hình 1.3. Hệ thống chiết hỗ trợ vi sóng.....	7
Hình 1.4. Hệ thống chiết hỗ trợ siêu âm.	7
Hình 1.5. Hệ thống chiết CO ₂ siêu tới hạn.....	8
Hình 1.6. Cấu trúc vật liệu Cu ₂ O.	9
Hình 1.7. Công thức cấu tạo của MB.....	15
Hình 2.1. Lá bàng tươi.	17
Hình 2.2. Lá bàng sau khi sơ chế: rửa sạch, cắt nhỏ, phơi khô (a) và sau khi nghiền thành bột (b).	20
Hình 2.3. Sơ đồ tách chiết polyphenol từ lá bàng.....	20
Hình 2.4. Ảnh SEM carbon sau khi hoạt hóa	23
Hình 2.5. Đường chuẩn của MB	26
Hình 3.1. Phổ UV-Vis của gallic acid xuất hiện bước sóng cực đại ở 713 nm	28
Hình 3.2. Đường chuẩn phân tích hàm lượng gallic acid.	28
Hình 3.3. Dịch chiết lá bàng.....	29
Hình 3.4. Phổ UV-Vis của dịch chiết lá bàng.....	29
Hình 3.5. Phổ FTIR của dịch chiết lá bàng.....	30
Hình 3.6. Ảnh hưởng của dung môi đến hiệu suất chiết polyphenol từ lá bàng.	31
Hình 3.7. Ảnh hưởng của thời gian siêu âm đến hiệu suất chiết polyphenol từ lá bàng.	32
Hình 3.8. Ảnh hưởng của nhiệt độ đến hiệu suất chiết polyphenol từ lá bàng.	33
Hình 3.9. Ảnh hưởng của thời gian đến hiệu suất chiết polyphenol từ lá bàng.	34
Hình 3.10. Vật liệu Cu ₂ O tổng hợp được.....	35
Hình 3.11. Mô tả cơ chế khử Cu ²⁺ thành Cu ⁺ bởi polyphenol.....	36
Hình 3.12. Phổ UV-Vis của lá bàng và hạt nano Cu ₂ O.	36
Hình 3.13. Giản đồ XRD của hạt nano Cu ₂ O.	37
Hình 3.14. Phổ EDX của hạt nano Cu ₂ O.	38

Hình 3.15. Phổ UV-Vis DRS (a) và sơ đồ Tauc (b) xác định năng lượng vùng cấm của nano Cu ₂ O.....	39
Hình 3.16. Giảm đồ XRD của Cu ₂ O chế tạo ở các tỉ lệ dịch chiết/dung dịch Cu ²⁺ khác nhau.....	40
Hình 3.17. Ảnh SEM của vật liệu Cu ₂ O chế tạo với các nồng độ khác nhau của chất phân tán EG.	41
Hình 3.18. Giảm đồ XRD của Cu ₂ O chế tạo ở các nhiệt độ khác nhau P1, P2, P3, P4 tương ứng với các nhiệt độ 40°C, 60°C, 80°C, 90°C.	43
Hình 3.19. Ảnh SEM của Cu ₂ O chế tạo ở các nhiệt độ khác nhau P1, P2, P3, P4 tương ứng với các nhiệt độ 40°C, 60°C, 80°C, 90°C.....	43
Hình 3.20. Ảnh SEM của Cu ₂ O chế tạo theo các thời gian khác nhau T1, T2, T3, T4 tương ứng lần lượt là 20, 40, 60, 80 phút.....	44
Hình 3.21. Phổ UV-Vis của dung dịch MB sau khi bị phân hủy quang học dưới ánh sáng mặt trời mô phỏng với hạt nano Cu ₂ O làm chất xúc tác.....	45
Hình 3.22. Hiệu suất quang phân hủy MB dưới ánh sáng mặt trời mô phỏng với hạt nano Cu ₂ O làm chất xúc tác.	46
Hình 3.23. Động học bậc nhất của quá trình phân hủy MB sử dụng chất quang xúc tác Cu ₂ O dưới bức xạ ánh sáng khả kiến.	47
Hình 3.24. Giảm đồ XRD của vật liệu Cu ₂ O/AC chế tạo được với hàm lượng AC khác nhau: m _{AC} = 0,05 g (a) và m _{AC} = 0,2 g (b).....	48
Hình 3.25. Ảnh SEM của vật liệu Cu ₂ O/AC chế tạo được với hàm lượng AC khác nhau: m _{AC} = 0,05 g (a) và m _{AC} = 0,2 g (b).	49
Hình 3.26. Phổ UV-Vis của dung dịch MB sau khi bị phân hủy quang học dưới ánh sáng mặt trời mô phỏng với hạt nano Cu ₂ O/AC làm chất xúc tác.	50
Hình 3.27. Hiệu suất quang phân hủy MB dưới ánh sáng mặt trời mô phỏng với hạt nano Cu ₂ O/AC làm chất xúc tác.	50

MỞ ĐẦU

Trong mười năm qua, công nghệ nano được coi là một trong những lĩnh vực quan trọng nhất của khoa học. Nhiều lĩnh vực công nghiệp bao gồm công nghệ thông tin, an ninh nội địa, chăm sóc sức khỏe, năng lượng, giao thông vận tải, an toàn thực phẩm và nghiên cứu môi trường, được cải thiện đáng kể nhờ công nghệ nano. Nhiều ứng dụng của nó và nhu cầu thị trường tăng nhanh đã mở ra cánh cửa cho các phương pháp tiếp cận sáng tạo để sản xuất vật liệu nano chất lượng cao hơn. Cùng với sự phát triển của công nghệ nano, hạt nano Cu_2O được ứng dụng trong nhiều lĩnh vực khác nhau như xúc tác, cảm biến, chất bán dẫn, pin mặt trời,... Ban đầu, vật liệu nano được tổng hợp bằng các kỹ thuật tổng hợp thông thường đòi hỏi đầu vào năng lượng cao và hóa chất gây ung thư. Các phương pháp đa dạng để tổng hợp hạt nano Cu_2O bao gồm nhiệt phân, thủy nhiệt, oxy hóa nhiệt, điện hóa, ... Do đó, xu hướng đặt ra yêu cầu nghiên cứu và áp dụng các kỹ thuật tổng hợp an toàn hơn với môi trường, giảm thiểu và loại trừ ô nhiễm so với các phương pháp tổng hợp truyền thống gây ra. Phương pháp tổng hợp xanh sử dụng các kỹ thuật năng lượng thấp và các nguyên liệu đầu vào sẵn có trong tự nhiên để tổng hợp, khắc phục nhược điểm, sản xuất vật liệu nano có hiệu quả tương tự như các phương pháp tổng hợp truyền thống nhưng bền vững hơn. Gần đây, các nhà khoa học đã quan tâm đến việc sử dụng các hợp chất tự nhiên làm chất phản ứng trong quy trình hóa học xanh. Trong nghiên cứu này, phương pháp tổng hợp các hạt nano Cu_2O sử dụng chiết xuất thực vật làm tác nhân khử để thay thế cho các chất khử là hoá chất thương mại tốn kém và cải tiến hiệu suất, chất lượng sản phẩm so với các phương pháp hoá học và vật lý khác. Đặc biệt lá bàng là nguyên liệu dễ tìm, có sẵn, cho hàm lượng polyphenol rất cao. Trong luận văn này, em hướng đến chiết xuất polyphenol từ lá bàng làm chất khử xanh để tổng hợp hạt nano Cu_2O bởi đó là phương pháp ít tốn kém, thân thiện với môi trường và không dùng hóa chất độc hại. Ngoài ra, vật liệu sau khi chế tạo được đánh giá đặc trưng tính chất bằng các kỹ thuật và phương pháp phân tích hiện đại, sử dụng phương pháp chụp SEM để đánh giá kích thước hạt nano, phương pháp XRD để xác định được cấu trúc tinh thể của vật liệu nhằm kiểm soát quá trình chế tạo và định hướng ứng dụng, phương pháp trắc quang UV-Vis nhằm định hướng ứng dụng cho quá trình quang xúc tác phân hủy các hợp chất hữu cơ độc hại trong

nước của vật liệu Cu_2O . Vì vậy, đề tài luận văn được lựa chọn là “*Nghiên cứu tách chiết Polyphenol từ lá bàng làm tác nhân khử trong tổng hợp nano Cu_2O* ”.

Mục tiêu của đề tài luận văn là nghiên cứu tách chiết được Polyphenol từ lá bàng làm tác nhân khử trong tổng hợp hạt nano Cu_2O có hoạt tính xúc tác quang.

Do đó, nội dung nghiên cứu của đề tài bao gồm:

Nội dung 1: Nghiên cứu tách chiết Polyphenol từ lá bàng.

Nội dung 2: Nghiên cứu chế tạo vật liệu nano Cu_2O bằng phương pháp khử với tác nhân Polyphenol chiết được từ lá bàng.

Nội dung 3: Nghiên cứu đánh giá đặc trưng tính chất của vật liệu nano Cu_2O bằng các phương pháp phân tích hóa lý hiện đại.

Chương 1. TỔNG QUAN

1.1. Tổng quan về Polyphenol

Polyphenol là một trong những nhóm chất chuyển hoá thứ cấp lớn nhất có nguồn gốc từ thiên nhiên và tồn tại trong thực vật được chứng minh là có khả năng chống oxy hóa vô cùng hiệu quả, đặc trưng bởi có một hay nhiều vòng thơm liên kết với các nhóm hydroxyl (hay còn gọi là hydroxyphenol) trong phân tử [1]. Polyphenol có hơn 8000 loại cấu trúc đã được xác định, trong đó hơn 4000 là các flavonoid [2]. Polyphenols có thể được phân loại thành 4 nhóm chính: flavonoid, phenolic acid, stilbene, lignans và các polyphenol khác [3]

Flavonoid: chiếm khoảng 60% của tất cả các polyphenol, các flavonoid phổ biến nhất được tìm thấy trong tự nhiên là anthocyanin, flavone, flavonol, flavanone, isoflavone, flavanonol và các phân lớp khác.

Phenolic acid: chiếm khoảng 30% các polyphenol, Axit phenolic thuộc về một nhóm chính của các hợp chất phenolic trong thực vật và có ở dạng tự do và dạng liên kết. Axit phenolic có thể được chia thành 2 nhóm: axit hydroxybenzoic và axit hydroxycinnamic. Axit hydroxybenzoic bao gồm C₆-C₁, có nguồn gốc từ axit benzoic (C₇H₆O₂). Axit salicylic, axit vanillic, axit protocatechuic, axit gallic. Tuy nhiên, axit hydroxycinnamic là hợp chất thơm có chuỗi bên 3 carbon (C₆-C₃), bao gồm axit coumaric, caffeic, ferulic và sinapic [4]

Stilbene: là một nhóm hợp chất phenolic, có trong nhiều nguồn thực phẩm khác nhau như nho, quả mọng, đậu phộng, rượu vang đỏ và một số loại cây thuốc. Có một số stilbene nổi tiếng bao gồm resveratrol, pterostilbene và 3'-hydroxypterostilbene [5]. Cấu trúc hóa học cốt lõi của các hợp chất stilbene là 1,2-diphenylethylene.

Lignans: là một nhóm lớn các sản phẩm tự nhiên có nguồn gốc từ quá trình oxy hóa dimer hóa của 2 đơn vị phenyl-propane. Nguồn thực phẩm của chúng bao gồm hạt lanh (có lẽ là nguồn giàu nhất), hạt vừng, rau, trái cây, các loại hạt, hạt có dầu, tỏi, dầu ô liu, rượu vang, trà, bia và cà phê.

Các polyphenol khác: Tannin là một nhóm hợp chất phenolic có nhiều trong ngũ cốc, hạt họ đậu và chủ yếu trong nhiều loại trái cây và rau quả, nơi chúng có nhiều hoạt tính sinh học khác nhau bao gồm kháng khuẩn, chống ký sinh trùng, kháng vi-rút, chống oxy hóa, chống viêm, điều hòa miễn dịch [6]. Tannin được phân loại theo cấu trúc hóa học của chúng thành tanin thủy phân (axit tannic) và tanin cô đặc (proanthocyanidin). Tanin thủy phân bao gồm axit gallic và sản phẩm ngưng tụ dimeric của nó, axit hexahydroxydiphenolic được este hóa thành polyol, chủ yếu là glucose.

Polyphenol được đặc trưng bởi sự có mặt của nhiều đơn vị cấu trúc phenol. Tính chất vật lý, hóa học hay hoạt tính sinh học của những chất thuộc nhóm polyphenol phụ thuộc vào số lượng và đặc điểm của các đơn vị phenol này.

1.2. Tính chất của Polyphenol

Các tính chất vật lý của polyphenol phụ thuộc vào số lượng và đặc điểm của các nhóm phenol trong phân tử:

- Polyphenol thường có trọng lượng phân tử từ 500 đến 4000 Da (đơn vị Dalton), tan trong nước vừa phải, có 5-7 vòng thơm trên 1000 Da.

- Polyphenol có khả năng hấp thụ ánh sáng trong vùng tử ngoại - khả kiến (UV-Vis) và tự phát huỳnh quang do có nhân thơm.

- Polyphenol cũng có khả năng tạo phức với các protein, các chất hữu cơ chứa amin và các ion kim loại.

Các tính chất hóa học của polyphenol liên quan đến sự tham gia của các nhóm phenol vào các phản ứng oxy hóa - khử, tạo liên kết hydro, tạo liên kết cộng hóa trị và tạo liên kết hydroxy [7].

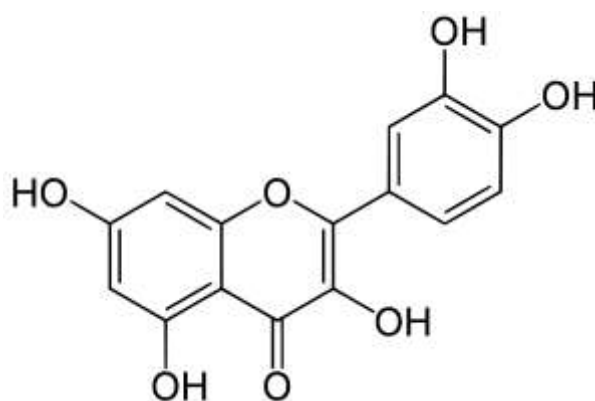
Polyphenol có vai trò là chất chống oxy hóa mạnh, có thể bắt các gốc tự do và ngăn ngừa sự oxy hóa của các chất khác:

- Polyphenol cũng có thể tạo liên kết hydro với các phân tử nước hoặc các nhóm hydroxyl khác, làm tăng độ tan và ổn định của phân tử.

- Polyphenol tạo liên kết cộng hóa trị với các nhóm phenol khác hoặc các nhóm hydroxyl khác, tạo thành các phân tử lớn hơn và phức tạp hơn.

- Polyphenol chúng có thể tạo liên kết hidroxy với các ion kim loại, tạo thành các phức kim loại có màu sắc khác nhau.

Các polyphenol có nhiều ứng dụng trong nhiều lĩnh vực khác nhau. Trong công nghiệp thuộc da, polyphenol được sử dụng làm tannin để kết tủa protein trong da và làm cho da bền và dai. Trong công nghiệp thực phẩm, polyphenol được sử dụng làm chất bảo quản, chất tạo màu, chất tạo mùi và chất tăng cường hương vị. Trong y học và dược phẩm, polyphenol được sử dụng làm chất trị liệu hoặc chất phòng ngừa cho nhiều bệnh lý như bệnh tim mạch, bệnh tiểu đường, viêm, ung thư và bệnh Alzheimer.



Hình 1.1. Cấu trúc của Quercetin.

1.3. Các phương pháp tách chiết polyphenol

Hiện nay, các kỹ thuật chiết tách polyphenol từ nguyên liệu thực vật được sử dụng bao gồm cả các phương pháp thông thường đến các phương pháp tiên tiến, phi truyền thống. Các phương pháp chiết xuất thông thường chủ yếu được lựa chọn thường phải sử dụng thể tích dung môi chiết lớn hơn, các quy trình thủ công hầu hết cần sử dụng nhiều lao động lại phụ thuộc tay nghề và cách làm. Các phương pháp này bao gồm chiết xuất pha rắn - lỏng (SLE) hoặc chiết Soxhlet, chiết lỏng-lỏng (LLE), ngâm nước, sắc... là những phương pháp được sử dụng nhiều nhất. Vì các phương pháp chiết xuất thông thường đã được sử dụng từ rất lâu và mang tính lịch sử truyền thống, tuy nhiên chúng có một số hạn chế cần được khắc phục như giảm thiểu lượng dung môi sử dụng, rút ngắn thời gian chiết tách, tăng hiệu suất chiết tách...

Chính vì thế, các phương pháp tiên tiến, phi truyền thống đã được nghiên cứu và ứng dụng bao gồm chiết lỏng có áp suất (PLE), chiết nước tới hạn (SWE), chiết chất lỏng siêu tới hạn (SFE), chiết xuất hỗ trợ vi sóng (MAE),

chiết pha rắn (SPE), chiết xuất hỗ trợ siêu âm (UAE), chiết xuất áp suất thủy tĩnh cao (HHPE), chiết lỏng-lỏng hỗ trợ rắn (SSLLE), phân tán pha rắn ma trận (MSPD) và sắc ký ngược dòng (CCC). Các kỹ thuật tiên tiến hiệu quả hơn 32 - 36% với mức tiêu thụ năng lượng ít hơn khoảng 15 lần và nâng cao tính chọn lọc và hiệu quả tạo ra các chiết xuất chất lượng cao hơn [8].

1.3.1. Phương pháp chiết truyền thống

Các kỹ thuật chiết xuất thông thường của các hợp chất polyphenol là ngâm nước, sắc, lọc, lọc nóng, phân hủy tự nhiên, chiết xuất hoàn toàn nối tiếp và chiết xuất soxhlet (Hình 1.2). Chiết xuất bằng phương pháp ngâm nước là quá trình đơn giản, ngâm một mẫu đã nghiền thành bột trong dung môi thích hợp trong một hệ thống kín, sau đó khuấy đều liên tục hoặc ngắt quãng ở nhiệt độ phòng. Sau khi chiết xuất, quá trình tách được áp dụng để tách các phần rắn ra khỏi dung môi bằng cách lọc, gạn hoặc làm trong. Mặc dù đây là một kỹ thuật dễ dàng, nhưng nó có điểm hạn chế là tốn thời gian và yêu cầu lượng dung môi lớn [9, 10].

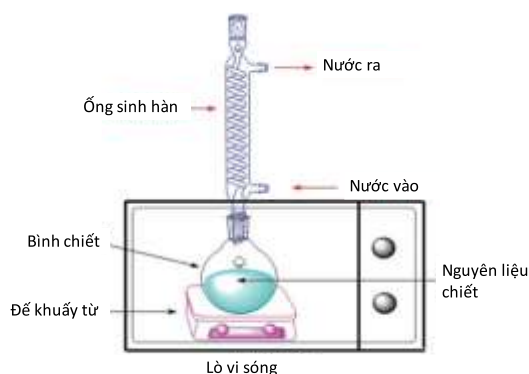


Hình 1.2. Các phương pháp chiết polyphenol: lọc (a), sắc (b), soxhlet (c).

1.3.2. Phương pháp chiết hiện đại

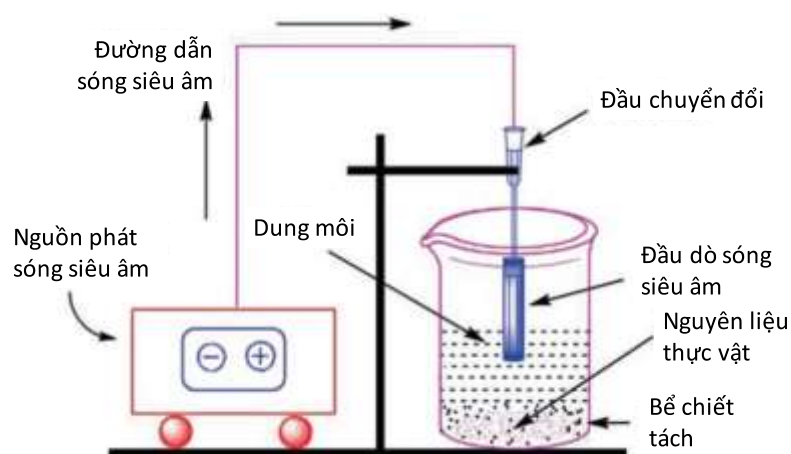
Chiết xuất hỗ trợ vi sóng (MAE) là sử dụng năng lượng bức xạ vi sóng để làm nóng hỗn hợp chất tan - dung môi (Hình 1.3). Nhiệt tạo ra tạo điều kiện thuận lợi cho sự khuếch tán của dung môi vào mẫu để cải thiện sự khuếch tán của các hợp chất có nguồn gốc thực vật cần thu hồi ra khỏi nguyên liệu thực vật thô. Sự khuếch tán của dung môi qua nguyên liệu làm tăng sự phá vỡ các liên kết hydro của các hợp chất có trong nguyên liệu, do đó cho phép hợp chất đích hòa tan vào dung dịch chiết. Ưu điểm của chiết xuất hỗ trợ vi sóng là ít

lãng phí thời gian hơn và lượng dung môi ít và là một phương pháp hữu ích trong chiết xuất các polyphenol. Tuy nhiên, các yếu tố cần xem xét khi sử dụng kỹ thuật này để chiết polyphenol bao gồm loại nguyên liệu, loại dung môi, độ tinh khiết, công suất và thời gian sử dụng vi sóng, diện tích bề mặt mẫu, nhiệt độ chiết sinh ra từ vi sóng [11, 12].



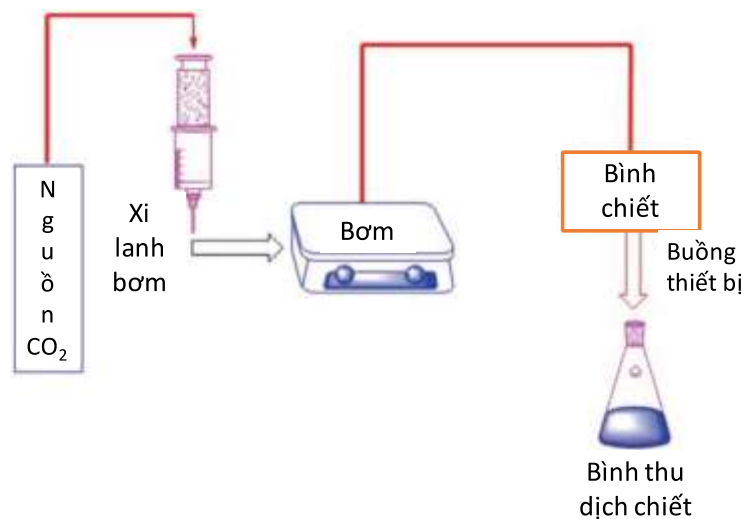
Hình 1.3. Hệ thống chiết hỗ trợ vi sóng.

Chiết xuất hỗ trợ siêu âm (UAE) là một kỹ thuật chiết xuất dễ dàng sử dụng tác động cơ học gây ra thông qua sự nổ bong bóng kích thước siêu nhỏ để tạo ra sự hỗn độn các phân tử nhanh chóng, tạo điều kiện thuận lợi cho việc khuếch tán các hóa chất thực vật từ chất vào dung môi (Hình 1.4). Đây là một phương pháp đơn giản và chi phí thấp có thể được sử dụng ở cả các cơ sở quy mô nhỏ và quy mô lớn. Vài năm trở lại đây, việc sử dụng UAE ngày càng nhiều để chiết xuất polyphenol từ các nguồn khác nhau. Quá trình thử nghiệm thường yêu cầu sử dụng sóng siêu âm có dải tần từ 20 đến 2.000 kHz để tăng khả năng thâm thấu của thành tế bào và tạo ra lỗ hổng [11, 12].



Hình 1.4. Hệ thống chiết hỗ trợ siêu âm.

Kỹ thuật chiết CO₂ siêu tới hạn (SC-CO₂) là phương pháp sử dụng CO₂ làm chất lỏng siêu tới hạn (Hình 1.5). Sự kết hợp giữa nhiệt độ và áp suất thấp đảm bảo duy trì các chất polyphenol chịu nhiệt. Ngoài ra, phương pháp SC-CO₂ còn có các ưu điểm khác như: khả năng chiết xuất cao hơn, dung môi thâm nhập sâu vào mẫu tốt hơn, sự kết hợp áp suất-nhiệt độ khác nhau sẽ chọn được điều kiện chiết xuất tốt hơn, có khả năng tái sử dụng CO₂ và không gây ô nhiễm môi trường. Tuy nhiên, do độ phân cực của CO₂ thấp nên chỉ thích hợp cho việc chiết xuất các hợp chất không phân cực. Để có thể chiết xuất polyphenol là những hợp chất phân cực bằng phương pháp SC-CO₂ có thể đưa một phần nhỏ dung môi hữu cơ phân cực vào quá trình chiết xuất. Các dung môi hữu cơ thích hợp để sử dụng cùng với CO₂ bao gồm etanol và etyl lactat [12]



Hình 1.5. Hệ thống chiết CO₂ siêu tới hạn.

Một số trường hợp cụ thể có thể yêu cầu sử dụng kết hợp các phương pháp chiết xuất khác nhau để cải thiện việc tách chiết các hợp chất polyphenol. Điều này thường xảy ra khi một kỹ thuật chiết xuất đơn lẻ không đủ để chiết xuất hoàn toàn các hợp chất polyphenol đích từ nguyên liệu gốc. Do đó, việc tích hợp các phương pháp chiết xuất khác nhau có thể là cách tiếp cận thích hợp để chiết xuất các hợp chất polyphenol như vậy với hiệu suất chiết xuất cao hơn, triệt để hơn.

1.3.3. Lá bàng

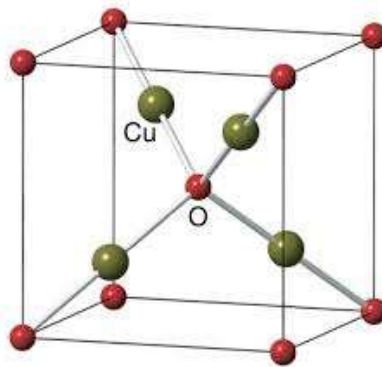
Cây bàng (*Terminalia catappa* L.) là một trong những đối tượng gần đây được các nhà nghiên cứu quan tâm, đây là một loại cây nhiệt đới, có nguồn gốc

từ Nam Á, mọc tự nhiên ở ven rừng và cả ở những nơi đất khô cằn, sỏi đá, cây còn được trồng ở các khu đô thị, ven đường, đình chùa, trường học... để làm cảnh và lấy bóng mát.

Lá bàng có chứa hàm lượng polyphenol cao, chẳng hạn như flavonoid, tannin, saponin và phytosterol. Trên thế giới, việc nghiên cứu cây bàng đã dần được chú trọng. Tính đến nay, đã có hàng trăm công trình nghiên cứu về cây bàng bao gồm các lĩnh vực chiết tách, xác định thành phần hóa học các hợp chất hữu cơ đã chứng minh trong lá bàng có chứa các nhóm chất như saponin, polyphenol, tannin [13, 14]. Ở Việt Nam, cây bàng dễ trồng, phát triển tốt, và có mặt ở hầu hết các địa bàn trong cả nước.

1.4. Vật liệu Cu_2O

Đồng (I) oxit là một trong hai dạng oxit của đồng, có màu từ vàng đến đỏ với công thức hóa học là Cu_2O . Cu_2O rất bền với nhiệt (nóng chảy ở 1240°C), không tan trong nước nhưng tan chậm trong kiềm đặc hoặc NH_3 đặc, tan tốt trong dung dịch axit. Trong không khí ẩm, Cu_2O dễ bị oxi hóa tạo thành CuO .



Hình 1.6. Cấu trúc vật liệu Cu_2O .

Cu_2O là chất bán dẫn loại p, khi ở dạng khối có năng lượng vùng cấm $E_g = 2,14 \text{ eV}$ và hấp thụ photon có bước sóng $\lambda = 580 \text{ nm}$. Ở phạm vi nanomet, khi kích thước hoạt hóa giảm thì năng lượng vùng cấm tăng lên do hiệu ứng kích thước. Vì vậy, Cu_2O nano có thể hấp thụ photon vùng khả kiến có bước sóng $\lambda < 580 \text{ nm}$. Đồng (I) oxit tồn tại trong thiên nhiên dưới dạng khoáng vật cuprit. Nó được điều chế bằng tác dụng của dung dịch muối đồng (II) trong môi trường kiềm với chất khử (thường là glucose, hydroxylamine).

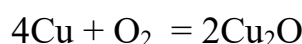
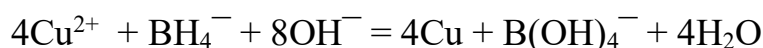


1.5. Phương pháp tổng hợp vật liệu Cu₂O

1.5.1. Phương pháp khử trong dung dịch

Các hạt nano oxit đồng (Cu₂O) được tổng hợp bằng phương pháp khử hóa học ướt sử dụng đồng sunfat làm tiền chất. Mẫu nhiễu xạ tia X cho thấy cấu trúc của các hạt nano Cu₂O là khối lập phương pha đơn với kích thước tinh thể trung bình là 6,8 nm. Kính hiển vi điện tử quét và kính hiển vi điện tử truyền qua cho thấy các hạt nano Cu₂O được chế tạo sẵn có dạng hình cầu. Các nghiên cứu trên TEM cho thấy kích thước hạt trung bình của các hạt nano này là khoảng $7,5 \pm 1,8$ nm. Các hạt nano Cu₂O cho thấy dải hấp thụ ở 650 nm với khoảng cách dải là 2 eV

Trong dung dịch nước, phản ứng xảy ra như sau:



Tổng hợp các hạt nano oxit đồng xảy ra lần lượt theo 2 phản ứng trên, ban đầu PEG cho vào Cu²⁺ tạo thành các lớp. Sau đó, Cu²⁺ phản ứng với các ion BH₄⁻ và tạo thành các hạt Cu. Phản ứng diễn ra trong không khí ở điều kiện thường. Trong điều kiện này, Cu bị oxy hóa thành Cu₂O bởi oxy trong không khí và tạo thành huyền phù dạng keo của các hạt nano Cu₂O [15].

Tác giả Mohammed Aslam và các cộng sự cũng đã điều chế bột Cu₂O/Cu có kích cỡ từ 4-8 nm bằng cách cho dung dịch CuCl₂ tác dụng với các phối tử hữu cơ như lauric acid, dodecathiol, hoặc tridecylamine trong toluen và chất khử NaBH₄ [16].

Cu₂O nano cũng được tạo ra bằng cách khử Cu²⁺ trong dung dịch nhưng không dùng chất hoạt động bề mặt mà bằng phản ứng của phức đồng (II) citrate với N₂H₄.H₂O trong môi trường kiềm ở nhiệt độ phòng [17].

Các hạt Cu₂O nano với kích thước 5-6nm đã được Ma L.L các cộng sự tổng hợp thành công khi cho Cu(CH₃COO)₂.H₂O tác dụng với acetamide trong dung môi diethylene glycol có sử dụng sóng siêu âm. Hạt Cu₂O nano thu được có hình dạng bông hoa [18].

Elwy A. Mohamed và các cộng sự đã sử dụng phương pháp xanh để tổng hợp các hạt nano Cu/Cu₂O. Các hạt nano Cu/Cu₂O được tổng hợp theo phương

pháp khử hóa học bằng cách sử dụng chiết xuất từ quả chà là không hạt làm chất khử do hàm lượng phenolic và flavonoid cao. Kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM) cho thấy các hạt có hình cầu gần đúng đã được tổng hợp. Phân tán ánh sáng động (DLS) cho thấy các hạt nano Cu/Cu₂O tổng hợp có kích thước hạt trung bình là 78 nm và thế zeta là +41 mV. Cu/Cu₂O đã được khẳng định thông qua cả phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD), cho thấy sự hiện diện của các đỉnh đặc trưng của đồng ở $2\theta = 43,2745, 50,4083$ và $74,1706^\circ$, và phương pháp quang phổ UV-Vis, cho thấy đỉnh cộng hưởng plasmon bề mặt đặc trưng cho các hạt nano Cu/Cu₂O ở 576 nm. Ngoài ra, phương pháp quang phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FTIR) cho thấy sự hiện diện của các hợp chất phenolic [19].

Worku Wubet Andualem và cộng sự đã tổng hợp các hạt nano oxit đồng (CuO) đã được tổng hợp bằng cách sử dụng tiền chất đồng nitrate trihydrate và chiết xuất lá *Catha edulis* như một tác nhân khử. Các hạt nano CuO tổng hợp đã được đặc trưng bằng máy nhiễu xạ tia X thể hiện rằng các hạt nano CuO tổng hợp sinh học có bản chất tinh thể tốt, kính hiển vi điện tử quét (SEM-EDS) hạt nano CuO có độ tinh khiết cao, có dạng hình cầu. Thử hoạt tính sinh hoạt kháng khuẩn kết quả cho thấy vùng ức chế cao nhất được đo là đối với nano CuO tổng hợp bằng tỷ lệ 1: 2 ở nồng độ dung dịch 40 mg/ml và quan sát thấy là $22 \pm 0,01$ mm, $24 \pm 0,02$ mm, $32 \pm 0,02$ mm và $29 \pm 0,03$ mm tương ứng với *S. aureus*, *S. pyogenes*, *E. coli* và *K. pneumonia* [20].

1.5.2. Phương pháp đồng kết tủa

Vật liệu Fe/Cu₂O dạng hạt đã được tổng hợp bằng cách khử hỗn hợp CuSO₄ và Fe(NO₃)₃ bằng hidrazin trong môi trường kiềm. Kết quả cho thấy Cu₂O có độ rộng vùng cấm 2,1 eV. Khi thêm 1% Fe vào Cu₂O thì độ rộng vùng cấm của mẫu thu được là 1,87 eV, còn thêm 2% Fe thì mẫu thu được có độ rộng vùng cấm là 1,65 eV. Như vậy, có sự giảm độ rộng vùng cấm của các mẫu thu được so với Cu₂O tinh khiết. Từ tính của Cu₂O cũng thay đổi khi thêm Fe. Ở 300°C mẫu 1% Fe/Cu₂O và 2% Fe/Cu₂O là thuận từ, trong khi đó Cu₂O tinh khiết có tính nghịch từ [21].

1.5.3. Phương pháp sử dụng bức xạ và sóng siêu âm

Bằng phương pháp chiếu tia γ vào dung dịch chứa C₁₂H₂₅NaSO₄, (CH₃)₂CHOH và đệm axetat đã tổng hợp được Cu₂O có kích cỡ thay đổi từ 14-

50 nm tùy thuộc vào thành phần dung dịch đầu và liều lượng tia γ [22-24]. Cu_2O nano hình cầu với kích thước 10-20 nm cũng được tạo thành bằng cách chiếu tia viba vào dung dịch hỗn hợp của CuSO_4 , NaBH_4 và Ethylene Glycol [25].

1.6. Ứng dụng của vật liệu Cu_2O

Cho đến nay, các ứng dụng chính của Cu_2O nằm trong lĩnh vực chuyển đổi năng lượng và môi trường, cảm biến và chất xúc tác.

Đồng (I) oxit (Cu_2O) là vật liệu tiềm năng làm chất xúc tác khử CO_2 . Hạt nano Cu_2O có nhiều ưu điểm, bao gồm khả năng phân tách và vận chuyển điện tích giao diện, diện tích bề mặt tăng, hiệu suất lượng tử và khả năng biến đổi thông qua phát triển composite hoặc tích hợp các nhóm chức bề mặt thuận lợi. Trong quá trình tổng hợp vật liệu nano Cu_2O ở nhiều kích thước hình thái khác nhau và các ứng dụng quang hóa và điện hóa của chúng, phù hợp với sự làm giàu vật lý của hoạt động tăng cường của chúng trong mọi ứng dụng mà chúng được sử dụng.

Đồng (I) oxit (Cu_2O) đang thu hút ngày càng nhiều sự chú ý nghiên cứu vì các ứng dụng tiềm năng của nó trong sản xuất hydrogen, chuyển đổi năng lượng mặt trời, xúc tác và vật liệu anot cho pin lithium ion [26-28]. Các cấu trúc nano Cu_2O có nhiều ưu điểm trong quá trình tổng hợp vật liệu nano Cu_2O ở nhiều kích thước hình thái khác nhau và các ứng dụng quang hóa và điện hóa của chúng hay một số nghiên cứu đã được thực hiện liên quan đến việc tích hợp Cu_2O trên các vật liệu carbon để có được các tính chất nâng cao cho các ứng dụng, chẳng hạn như hoạt động xúc tác ổn định của các ống nano carbon-cathode Cu_2O trong xử lý nước [22-24].

1.6.1. Xúc tác phân hủy

Chất xúc tác quang Cu_2O có thể phân hủy nước trong nước cất thành oxy và hydro dưới tác dụng của ánh sáng khả kiến, nhưng nó rất khác so với phản ứng quang hóa trong chất điện phân nước trên các điện cực Cu_2O phân cực.

Vì thế oxy hóa khử cho quá trình oxy hóa và khử của Cu_2O đơn trị nằm trong khoảng cách dải, việc sử dụng Cu_2O để khử nước như một quang catot là sự bất ổn định của chất điện phân dưới sự chiếu sáng, hạn chế các ứng dụng của chúng trong sản xuất năng lượng mặt trời. Do đó Cu_2O có thể là một vật liệu đầy hứa hẹn kết hợp với một hệ thống oxy hóa khử thích hợp như một

quang điện cực loại p trong một tế bào quang điện điện hóa và sự ổn định của bề mặt quang điện cực Cu_2O đòi hỏi phải sử dụng một lớp phủ bảo vệ.

Cu_2O còn có khả năng xúc tác cho phản ứng oxi hóa muối thiosulfate, góp phần giải quyết ảnh hưởng bất lợi của các muối thiosulfate trong quá trình tuyển nổi. Ngoài ra, $\text{Cu}_2\text{O}/\text{C}$ làm xúc tác cho phản ứng phân huỷ methanol thành H_2 và CO [29].

1.6.2. Xúc tác quang hoá

Đã có nhiều nghiên cứu về sử dụng vật liệu Cu_2O xúc tác quang. Năm 2020, Shahzad Ali và các cộng sự đã báo cáo cấu trúc dị hợp titania- Cu_2O khử CO_2 thành methane bằng quang xúc tác. Tổng hợp liên quan đến quá trình khử nhiệt hóa học của TiO_2 và quang lắng đọng Cu_2O . Cơ chế truyền điện tích, ngăn ngừa sự tái hợp electron và lỗ trống bằng cách đạt được sự tách biệt không gian trên giao diện quang xúc tác, đã xác nhận dị hợp Z-scheme và cung cấp độ ổn định vượt trội bằng cách ức chế ăn mòn quang Cu_2O . Mẫu Cu_2O /titania khử tối ưu tạo ra sản lượng 462 nmol/g methane trong 6 giờ và cho thấy độ ổn định trong 42 giờ mà không sử dụng bất kỳ chất đồng xúc tác nào [30].

Năm 2016, ML Ovcharov và các cộng sự đã có thể thực hiện quá trình khử CO_2 quang xúc tác bằng cách sử dụng Cu_2O có cấu trúc bột [31]. Kết quả cho thấy vật liệu có khả năng quang xúc tác tốt để khử CO_2 thành aldehyde và methane. Một báo cáo trước đây cho thấy năng suất là 8,2 $\mu\text{mol/g/h}$ và sau này cho năng suất là 19,2 $\mu\text{mol/g/h}$. Sự thay đổi này có thể là do sự phát triển mở rộng của các tinh thể nano oxit đồng và sự sắp xếp không gian của các tinh thể này trên vật liệu 3D giống như bột.

Một số công trình đã nghiên cứu Cu_2O là chất xúc tác quang rất tốt cho quá trình làm mất màu methyl da cam và methylene xanh có trong thành phần một số thuốc nhuộm công nghiệp và ra cơ chế giả thiết của quá trình làm mất màu methyl da cam [32].

Nie và cộng sự đã tổng hợp các tinh thể vi mô Cu_2O pha tạp Cl bằng phương pháp thủy nhiệt đơn giản và sử dụng chúng để xử lý các chất gây ô nhiễm levofloxacin (LVX) trong điều kiện phản ứng nhẹ [33]. So với các hệ phản ứng khác, quá trình tổng hợp Cu_2O pha tạp Cl có hiệu suất phân hủy levofloxacin cao hơn. Sau 240 phút phản ứng quang xúc tác, tốc độ phân hủy

tối đa của LVX là 85,8% và 80,3% sau tám chu kỳ, cho thấy tính ổn định và khả năng tái sử dụng của chất xúc tác quang. Dựa trên kết quả tính toán lý thuyết và thử nghiệm, có thể kết luận rằng việc đưa các orbital lai và khuyết tật khuyết oxygen vào các ô tinh thể Cu_2O bằng cách pha tạp Cl làm giảm khoảng cách dải của Cu_2O , dẫn đến sự dịch chuyển về phía đỏ ở cạnh hấp thụ. So với các tinh thể vi mô Cu_2O tinh khiết, các tinh thể đơn Cu_2O pha tạp Cl đã chuẩn bị với khuyết oxygen có khoảng cách dải hẹp hơn và hiệu suất tách và vận chuyển electron-lỗ trống quang sinh cao hơn. Xem xét mối quan hệ chặt chẽ giữa hình thái và cấu trúc điện tử, năng lượng bề mặt và phản ứng hóa học của các tinh thể nano, việc khám phá ảnh hưởng của hình thái/bề mặt tinh thể tiếp xúc của Cu_2O đối với quá trình tổng hợp và hiệu suất quang xúc tác có ý nghĩa rất lớn.

1.6.3. Kháng khuẩn

Các hạt nano oxit đồng có kích thước nhỏ hơn (~50 nm) thể hiện hoạt tính kháng khuẩn tốt hơn so với các hạt có kích thước lớn hơn (250~350 nm); các hạt nano oxit đồng hình cầu được phát hiện là vượt trội hơn các hạt nano hình khối trong quá trình tiêu diệt vi khuẩn [34]. Ngoài ra, tác dụng kháng khuẩn hiệp đồng của các hạt nano oxit đồng khi có mặt một tác nhân kháng khuẩn khác là ascorbic acid (AA) đã được nghiên cứu. Kết quả thực nghiệm cho thấy khả năng kháng khuẩn của các hạt nano oxit đồng được cải thiện đáng kể khi có mặt ascorbic acid (0,1 wt%). Cơ chế có thể có của hoạt động kháng khuẩn hiệp đồng đã được thảo luận chi tiết. Tất cả các kết quả thực nghiệm chỉ ra rằng hỗn hợp kháng khuẩn giá rẻ đã phát triển có tiềm năng ứng dụng đầy hứa hẹn [34].

Bằng phương pháp tổng hợp xanh các hạt nano Cu_2O sử dụng lignin làm chất khử và chất phủ có đặc tính kháng khuẩn quá trình khử trùng các hạt nano Cu_2O trên *Staphylococcus aureus* (*S. aureus*) và *Escherichia coli* (*E. coli*) đã được nghiên cứu. Kết quả cho thấy các hạt nano Cu_2O cho thấy hoạt tính diệt khuẩn hiệu quả đối với *E. coli* và *S. aureus*. Tỷ lệ kháng khuẩn có thể đạt 100% sau 30 phút với 4,0 g/l hạt nano Cu_2O . Hơn nữa, các hạt nano Cu_2O đã được xác nhận là có độc tính tế bào thấp [35].

Tổng hợp vật liệu nano Cu_2O trên sợi bông có đặc tính kháng khuẩn và phân hủy quang xúc tác có thể tái sử dụng của thuốc nhuộm. Các thí nghiệm

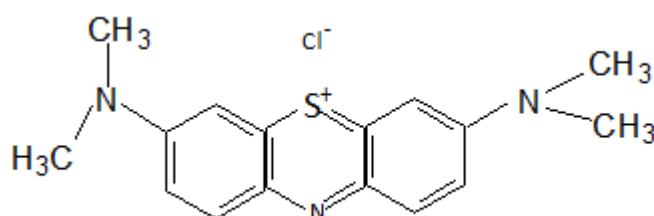
định tính và định lượng chứng minh rằng vật liệu có hoạt tính kháng khuẩn cao đối với *S. aureus* và *E. coli*, tỷ lệ kháng khuẩn cao nhất có thể đạt tới 93,25%. Ngoài ra, vật liệu Cu₂O dựa trên sợi vải còn có tính chất phân hủy quang xúc tác và kháng khuẩn, quy trình chế tạo đơn giản và thuận tiện để sử dụng nhiều lần, do đó có tiềm năng lớn trong xử lý nước thải có chứa thuốc nhuộm và vi khuẩn [36].

1.7. Methylene xanh (MB)

Methylene xanh là một thuốc nhuộm được sử dụng rộng rãi trong kỹ thuật nhuộm, chất chỉ thị và thuốc trong y học. Methylene xanh khó phân hủy khi thải ra môi trường và gây mất vẻ đẹp mỹ quan của môi trường ảnh hưởng đến quá trình sinh hoạt và sản xuất của con người.

Công thức phân tử: C₁₆H₁₈ClN₃S.3H₂O

Công thức cấu tạo:

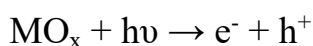


Hình 1.7. Công thức cấu tạo của MB.

Hiện nay, có nhiều phương pháp như hấp phụ, lọc màng, đông tụ/tạo bông, phân hủy sinh học hiếu khí, điện hóa đã được sử dụng để xử lý phẩm màu hữu cơ độc hại trước khi thải ra môi trường. Trong số đó, phương pháp quang xúc tác phân hủy hợp chất hữu cơ mang màu sử dụng nano oxit kim loại được nghiên cứu rộng rãi và có nhiều ưu điểm hơn so với các phương pháp khác như loại bỏ hầu hết các chất ô nhiễm hữu cơ, có khả năng hoạt động ở nhiệt độ thường, không tạo bùn thải

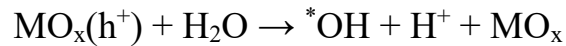
Cơ chế của quá trình xúc tác quang hóa phân hủy MB sử dụng oxit kim loại được mô tả như sau [37]:

Quá trình kích thích oxit kim loại (MO_x) bởi ánh sáng thích hợp tạo thành các cặp điện tử (e⁻) và lỗ trống quang sinh (h⁺) :

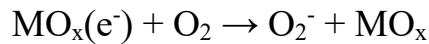


- Lỗ trống quang sinh (h⁺) trên bề mặt chất xúc tác phản ứng với phân tử

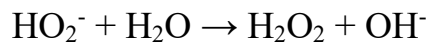
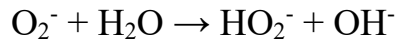
H₂O bị hấp phụ:



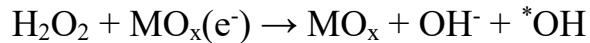
- Các điện tử (e⁻) di chuyển đến bề mặt xúc tác và phân tử O₂ hòa tan trong dung dịch đóng vai trò như chất nhận điện tử:



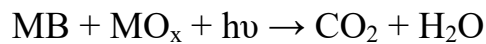
- Phản ứng của anion O₂⁻



- Sự chuyển đổi quang của H₂O₂ để tạo ra nhiều gốc *OH hơn



- Phản ứng tổng quát:



Như vậy, xử lý hợp chất hữu cơ độc hại bằng phương pháp quang xúc tác là phương pháp đơn giản và thân thiện môi trường.

Từ phần tổng quan tài liệu trên, có thể rút ra một số nhận xét sau:

- Sử dụng phương pháp chiết tách truyền thống kết hợp siêu âm sẽ làm tăng hiệu quả chiết với hàm lượng cao

- Tổng hợp vật liệu nano Cu₂O bằng phương pháp sử dụng dịch chiết lá bàng là phương pháp hóa học xanh, thân thiện với môi trường, ít tốn kém và ít độc hại.

- Vật liệu Cu₂O có nhiều ứng dụng khác nhau như xúc tác, cảm biến, pin mặt trời... Trong khuôn khổ của luận văn vật liệu Cu₂O sau tổng hợp được đánh giá khả năng xúc tác quang phân hủy MB.

Chương 2. ĐỐI TƯỢNG VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Đối tượng nghiên cứu

2.1.1. Lá bàng



Hình 2.1. Lá bàng tươi.

Lá bàng tươi (lá xanh, tươi, không bị sâu mọt) được hái trong thời gian tháng 3/2024-8/2024 ở khu vực Cầu giấy, Hà Nội. Sau đó làm sạch lá, cắt nhỏ, phơi khô và nghiền nhỏ.

2.1.2. Hóa chất và dụng cụ

Bảng 2.1. Hoá chất và dụng cụ phục vụ nghiên cứu.

Hóa chất	Xuất xứ
Ethanol (C ₂ H ₅ OH, 95%)	Macklin, Trung Quốc
Copper(II) sulfate (CuSO ₄ .5H ₂ O, 98%)	
Sodium potassium L(+)-tartrate tetrahydrate (KNaC ₄ H ₄ O ₆ .4H ₂ O, 99%)	
Ethylene Glycol (C ₂ H ₆ O ₂ , 99,5%)	
Chloroform (CHCl ₃ , 98%)	
Sodium chloride (NaCl, 99,5%)	
Sodium carbonate (Na ₂ CO ₃ , 99,5%)	
Phenol Folin-Ciocalteu (2N)	Sigma-Aldrich, Hoa Kỳ

Gallic acid monohydrate ((HO) ₃ C ₆ H ₂ CO ₂ H·H ₂ O, 98,5%)	
Sodium hydroxide (NaOH, 97%)	
Thiết bị	Nguồn gốc
Máy siêu âm Skymen JP-060S	Trung Quốc
Máy đo quang phổ UV-Vis SP60	Trung Quốc
Cân phân tích PA 213 OHAUS	Trung Quốc
Máy khuấy từ gia nhiệt JOAN LAB HS-12	Trung Quốc
Bình hút ẩm	Việt Nam
Máy lắc HY-5	Trung Quốc
Máy đo pH HANNA HI8314	Romania

2.2. Phương pháp nghiên cứu

2.2.1. Phương pháp thu thập thông tin

Tìm kiếm tài liệu, đọc và phân tích các tài liệu trong và ngoài nước, tìm hiểu tình hình nghiên cứu về đối tượng được nhắc đến trong luận văn.

2.2.2. Phương pháp nghiên cứu và phân tích

- + Phương pháp tách chiết Polyphenol từ lá bàng
- + Phương pháp đo UV-Vis để xác định hàm lượng Polyphenol
- + Phương pháp khử chế tạo vật liệu nano Cu₂O bằng chất khử Polyphenol
- + Phương pháp phân tích hóa lý đánh giá đặc trưng, tính chất vật liệu như SEM, FTIR, XRD,...

2.2.3. Phương pháp xử lý số liệu

Các kết quả, dữ liệu được phân tích, xử lý bằng các thuật toán thống kê mô tả và vẽ đồ thị sử dụng các phần mềm như Phần mềm Origin; Excel.... Các công thức hoá học được vẽ bằng phần mềm ChemDraw.

2.3. Thực nghiệm

2.3.1. Phương pháp xác định hàm lượng Polyphenol

Hàm lượng phenolic được tiến hành theo phương pháp đo màu UV-Vis dùng thuốc thử Folin - Ciocalteu quy trình của Waterman và Mole [38] và TCVN 9745-1-2013.

Trong thành phần thuốc thử Folin - Ciocalteu có chứa chất oxi hóa là phức hợp phospho wolfram phospho molybdat. Phức hợp này sẽ bị khử bởi các hợp chất phenolic tạo thành sản phẩm phản ứng có màu xanh dương, hấp thụ cực đại ở bước sóng 713 nm. Hàm lượng phenolic tương đương có trong mẫu tỉ lệ thuận với cường độ mẫu và được tính theo acid gallic.

Trong nghiên cứu này, phổ hấp thụ phân tử được đo trên thiết bị UV-Vis SP60 tại phòng thí nghiệm thuộc Viện Hóa học - Vật liệu, Viện Khoa học và Công nghệ quân sự.

Xây dựng đường chuẩn acid gallic theo các bước sau:

- Cân ($0,110 \pm 0,001$) g gallic acid monohydrate ($M = 188,14$) cho vào bình định mức một vạch 100 ml. Hòa tan trong nước, pha loãng đến vạch và trộn.

- Từ dung dịch chuẩn gốc này, hút vào bình định mức những thể tích khác nhau để thu được mẫu có hàm lượng acid gallic tương ứng là 5 μg , 10 μg , 15 μg , 20 μg , 25 μg .

- Hút 2 ml thể tích mẫu acid gallic tương ứng 5 μg , 10 μg , 15 μg , 20 μg , 25 μg (hoặc mẫu cần xác định) cho vào lọ thủy tinh 10 ml. Với mẫu trắng thay bằng nước cất.

- Tiếp tục cho vào lọ 1 ml thuốc thử Folin-Ciocalteu 10%. Lắc đều, để yên 3 phút sau đó thêm từ từ vào 0,8 ml dung dịch Na_2CO_3 20%, lắc đều.

- Để yên trong tối 2 giờ.

- Đo quang ở bước sóng 713 nm.

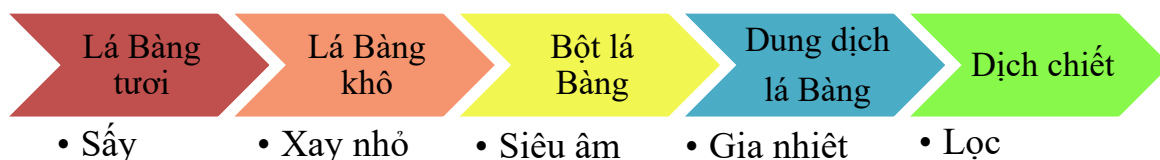
- Thí nghiệm được lặp lại 5 lần.

2.3.2. Quy trình tách chiết polyphenol từ lá bàng

Lá bàng tươi được rửa sạch, cắt khoảng 1 cm, sấy khô trong tủ sấy đến khi khối lượng không đổi và nghiền thành 100 μm . Lấy m (gam) lá bàng cho vào cốc thủy tinh, phân tán bột lá khô trong V(ml) hỗn hợp nước/ethanol (tỉ lệ thể tích v/v: 1/1) dưới sóng siêu âm với công suất 90W tần số 40 kHz trong 30 phút. Hỗn hợp huyền phù được đun ở nhiệt độ và thời gian thích hợp sau đó đem đi lọc 2-3 lần bằng giấy lọc hoặc ly tâm để loại bỏ cặn. Dịch chiết lọc xong được bảo quản ở nhiệt độ thường.



Hình 2.2. Lá bàng sau khi sơ chế: rửa sạch, cắt nhỏ, phơi khô (a) và sau khi nghiền thành bột (b).



Hình 2.3. Sơ đồ tách chiết polyphenol từ lá bàng.

2.3.3. Khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình tách chiết polyphenol

2.3.3.1. Ảnh hưởng của dung môi chiết

Bột lá bàng được ngâm chiết lần lượt trong các dung môi có tỉ lệ dung môi ethanol/nước khác nhau với tỷ lệ nguyên liệu/dung môi là 1/20 (g/ml) giữ nguyên trong tất cả các khảo sát, thời gian siêu âm là 30 phút, nhiệt độ chiết 60°C trong thời gian chiết 30 phút. Sau đó, tiến hành lọc thu được dịch chiết. Xác định nồng độ polyphenol bằng phương pháp đo màu UV-Vis dùng thuốc thử Folin - Ciocalteu như trình bày tại mục 2.3.1.

2.3.3.2. Ảnh hưởng của thời gian siêu âm

Bột lá bàng được ngâm trong dung môi ethanol/nước là 1:1. Sau đó cho siêu âm với công suất 90W tần số 40 kHz trong thời gian 10 phút, 20 phút, 30 phút, 40 phút, 60 phút. Ở nhiệt độ chiết là 30°C trong thời gian chiết là 60 phút. Sau đó, dịch chiết được tiến hành lọc thu được dịch chiết. Xác định nồng độ polyphenol bằng phương pháp đo màu UV-Vis dùng thuốc thử Folin - Ciocalteu như trình bày tại mục 2.3.1.

2.3.3.3. Ảnh hưởng của nhiệt độ chiết

Bột lá bàng được ngâm trong dung môi thích hợp. Ảnh hưởng của nhiệt độ chiết được khảo sát với các nhiệt độ 35°C, 50°C, 60°C, 70°C, 80°C trong thời gian siêu âm tối ưu nhất với thời gian chiết là 60 phút. Sau đó, dịch chiết được tiến hành lọc thu được dịch chiết. Xác định nồng độ polyphenol bằng phương pháp đo màu UV-Vis dùng thuốc thử Folin - Ciocalteu như trình bày tại mục 2.3.1.

2.3.3.4. Ảnh hưởng của thời gian chiết

Bột lá bàng được ngâm trong dung môi thích hợp. Cho siêu âm với thời gian tối ưu nhất. Ở nhiệt độ tối ưu, trong thời gian chiết là 10 phút, 20 phút, 30 phút, 60 phút, 120 phút. Sau đó, dịch chiết được tiến hành lọc thu được dịch chiết. Xác định nồng độ polyphenol bằng phương pháp đo màu UV-Vis dùng thuốc thử Folin - Ciocalteu như trình bày tại mục 2.3.1.

2.3.4. Tổng hợp vật liệu nano Cu₂O

2.3.4.1. Tổng hợp vật liệu nano Cu₂O

Chuẩn bị các dung dịch:

- Dung dịch 1: Dung dịch CuSO₄ 0,5M
- Dung dịch 2: Dung dịch muối potassium sodium tartrate (KNaC₄H₄O₆) 1,5M và NaOH 2,0M.
- Dung dịch 3: Dung dịch chiết lá bàng.

* Quy trình tổng hợp: [39]

Bước 1: Cho dung dịch CuSO_4 vào bình phản ứng, cho tiếp lượng dung dịch chứa hỗn hợp NaOH và $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{NaK}$, khuấy đều hỗn hợp trên máy khuấy từ.

Bước 2: Sau thời gian 30 phút cho thêm ethylen glycol (EG 99%) vào hỗn hợp, tiếp tục khuấy trộn để dung dịch chất phân tán và Cu^{2+} được phân tán đồng đều.

Bước 3: Sau thời gian 15 phút, nhỏ từ từ từng giọt dịch chiết vào bình phản ứng theo những lượng tính toán sẵn cho từng thí nghiệm.

Bước 4: Lọc lấy kết tủa và rửa 3 lần bằng nước cất.

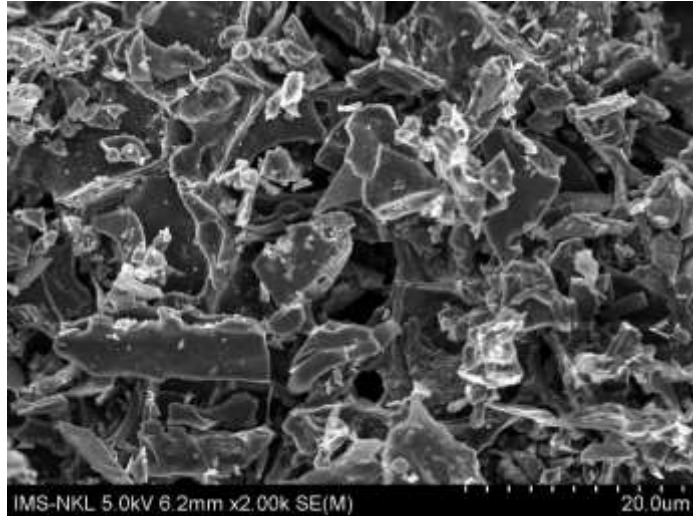
Bước 5: Sấy khô hạt thu được trong tủ sấy chân không ở nhiệt độ 60°C trong 8 giờ. Sau đó, hạt được bảo quản trong môi trường tự nhiên.

Việc sử dụng dung dịch muối potassium sodium tartrate ($\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6$) vào phản ứng để ngăn cản sự tạo thành kết tủa $\text{Cu}(\text{OH})_2$ mà tạo phức giữa ion Cu^{2+} và ion tartrate nên khi có tác nhân khử là polyphenol chứa nhóm OH trong phân tử, Cu^{2+} sẽ bị khử về Cu^+ .

2.3.4.2. Tổng hợp vật liệu nano Cu_2O trên nền carbon hoạt tính sinh học nguồn gốc vỏ cà phê

Carbon hoạt tính sinh học (AC) có nguồn gốc từ vỏ cà phê Đaklak được kế thừa sử dụng của nhóm nghiên cứu. Nung vỏ ở 450°C trong 30 phút, sau đó đến 900°C trong 60 phút với tốc độ dòng khí là 100 cm và tốc độ gia nhiệt là $10^\circ\text{C}/\text{phút}$. AC sau khi nung, được sàng rây kích thước $250\ \mu\text{m}$, được sử dụng luôn không cần qua xử lý.

Vật liệu AC có diện tích bề mặt $19,049\ \text{m}^2/\text{g}$; thể tích lỗ xốp $0,0191466\ \text{cc}/\text{g}$; bán kính lỗ xốp $1,6933\ \text{mm}$. Theo phân loại IUPAC, đường đẳng nhiệt hấp phụ thuộc loại 2 có hiện tượng trễ H3 là vật liệu có các lỗ rỗng hình khe hở.



Hình 2.4. Ảnh SEM carbon sau khi hoạt hóa

Chuẩn bị các dung dịch:

- Dung dịch 1: Dung dịch AC 0,03 M và dung dịch CuSO_4 0,5M
- Dung dịch 2: Dung dịch muối potassium sodium tartrate ($\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6$) 1,5M và NaOH 2,0M.
- Dung dịch 3: Dung dịch chiết lá bàng.

Quy trình tổng hợp:

Bước 1: Cho hỗn hợp dung dịch 1 vào bình phản ứng khuấy đều, cho tiếp lượng dung dịch 2 chứa hỗn hợp NaOH và $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{NaK}$, khuấy hỗn hợp trên máy khuấy từ.

Bước 2: Sau thời gian 30 phút cho thêm ethylene glycol (EG 99%) vào hỗn hợp, để dung dịch chất phân tán và dung dịch 1 được phân tán đồng đều.

Bước 3: Sau thời gian 15 phút, nhỏ từ từ từng giọt dịch chiết vào bình phản ứng theo theo điều kiện tối ưu. Khuấy từ gia nhiệt ở 60°C trong 30 phút

Bước 4: Sản phẩm được lọc, rửa bằng nước cất 3 lần.

Bước 5: Sấy khô hạt thu được trong tủ sấy chân không ở nhiệt độ 60°C trong 8h giờ. Bảo quản trong môi trường tự nhiên

2.3.5. Khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình tổng hợp vật liệu Cu_2O

2.3.5.1. Ảnh hưởng của tỉ lệ dịch chiết/dung dịch CuSO_4

Để khảo sát ảnh hưởng của tỉ lệ dịch chiết/dung dịch CuSO_4 tới khả năng chế tạo hạt nano Cu_2O , tiến hành thí nghiệm với các thông số:

- Thời gian phản ứng: 60 phút.
- Nhiệt độ phản ứng: 60°C .

Đối với thông số tỉ lệ thể tích dịch chiết/dung dịch CuSO_4 , giá trị biến thiên 0,14 (7ml dịch chiết); 0,30 (15ml dịch chiết); 0,50 (25 ml dịch chiết); 0,80 (40 ml dịch chiết) thu được các mẫu tương ứng lần lượt là M1, M2, M3, M4.

2.3.5.2. Ảnh hưởng của tỉ lệ thể tích chất phân tán EG đến quá trình tạo nano Cu_2O

Khảo sát sự ảnh hưởng của chất phân tán EG đến sự hình thành Cu_2O được thực hiện khi cho EG vào quá trình tổng hợp vật liệu nano, các điều kiện phản ứng khác được cố định như sau: nhiệt độ phản ứng: 60°C ; thời gian phản ứng: 60 phút thu được các mẫu N1; N2; N3; N4 tương ứng: Không có EG; 5,04% EG; 12,5% EG; 15% EG.

2.3.5.3. Ảnh hưởng của nhiệt độ phản ứng đến quá trình tạo nano Cu_2O

- Tỉ lệ dung dịch khử/dung dịch Cu_2SO_4 :0,5.
- Thời gian tạo nano đồng (I) oxit Cu_2O : 60 phút.

Đối với thông số nhiệt độ, giá trị biến thiên trong khoảng $t\ (^{\circ}\text{C}) = 40^\circ\text{C}$ đến 95°C . Các mẫu P1, P2, P3, P4 tương ứng nhiệt độ lần lượt là 40°C , 60°C , 80°C , 95°C .

2.3.5.4. Ảnh hưởng thời gian phản ứng đến quá trình tạo nano Cu_2O

- Tỉ lệ dung dịch khử/dung dịch Cu_2SO_4 : 0,5.
- Nhiệt độ tạo nano đồng (I) oxit Cu_2O : 60°C .

Thời gian phản ứng (t) được khảo sát trong khoảng từ 20 phút đến 80 phút. Các mẫu T1, T2, T3, T4 tương ứng với thời gian biến thiên thời gian lần lượt là 20 phút, 40 phút, 60 phút, 80 phút.

2.3.6. Đánh giá đặc trưng tính chất vật liệu

- Thành phần pha của vật liệu được xác định thông qua kỹ thuật phân tích nhiễu xạ tia X (XRD) trên thiết bị D8-Advance, hãng Bruker (Đức) tại Viện Hóa học, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

- Hình thái học của vật liệu được quan sát bằng kỹ thuật chụp ảnh hiển vi điện tử quét (SEM) trên thiết bị Hitachi S-4800 tại Viện Khoa học Vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

- Thành phần nhóm chức và liên kết nguyên tử được xác định thông qua phương pháp phân tích hồng ngoại (FTIR) trên thiết bị Bruker Tensor II tại Viện Hóa học - Vật liệu, Viện Khoa học và Công nghệ quân sự.

Trong quá trình thực nghiệm, thành phần nguyên tố có trong mẫu vật liệu được tiến hành xác định bởi máy đo phổ tán sắc năng lượng tia X (EDX) EMSA/MAS Spectral Data File (Nhật Bản), tại Viện Khoa học Vật liệu/Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

2.3.7. Tính toán

2.3.7.1. Hiệu suất phản ứng tạo nano Cu_2O

Hiệu suất phản ứng được tính theo công thức:

$$H(\%) = \frac{m_{tt}}{m_{lt}} \times 100 \quad (2.1)$$

Trong đó:

- m_{tt} : Khối lượng sản phẩm thực tế thu được (g),
- m_{lt} : Khối lượng thu được tính theo lý thuyết (g).

2.3.7.2. Đánh giá khả năng xúc tác quang loại bỏ MB

Hoạt tính quang xúc tác của hạt nano Cu_2O đã điều chế: Trong mỗi thí nghiệm, 25 mg nano Cu_2O được cho tiếp xúc với 50 ml dung dịch MB 10 mg/L trong ống thủy tinh trong suốt. Quá trình hấp phụ diễn ra trong bóng tối sau 30 phút. Sau đó, các ống thủy tinh được đưa vào tủ chiếu sáng, sử dụng nguồn sáng là đèn Xenon trong điều kiện không khí lưu thông. Dung dịch MB được

loại bỏ khỏi hỗn hợp sau một khoảng thời gian xác định trước và nồng độ được đo bằng phương pháp trắc quang UV-Vis trên thiết bị UV-Vis DV-8200 Drawell.

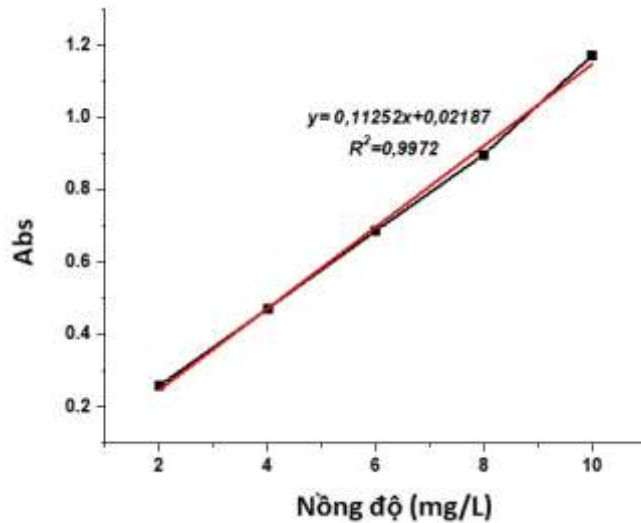
Xây dựng phương trình đường chuẩn MB

Độ hấp thụ quang của MB ở các nồng độ 2; 4; 6; 8; 10 mg/L ở bước sóng $\lambda_{\max}=662$ nm được trình bày trong Bảng 2.2:

Bảng 2.2. Kết quả xây dựng đường chuẩn MB

Nồng độ (mg/L)	2	4	6	8	10
Độ hấp thụ quang (Abs)	0,2590	0,4709	0,6867	0,8972	1,1710

Đường chuẩn xây dựng được trình bày trong Hình 2.5.



Hình 2.5. Đường chuẩn của MB

Phương trình đường chuẩn $y = 0,11252x + 0,02187$ (2.2)

Trong đó:

- x : Nồng độ dung dịch MB (mg/L),
- y : Cường độ hấp thụ ánh sáng ở $\lambda_{\max}=662$ nm.

Hiệu suất phân hủy MB khi có mặt chất xúc tác được tính theo công thức:

$$H(\%) = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \times 100 \quad (2.3)$$

Dữ liệu loại bỏ MB bằng phương pháp quang xúc tác được đưa vào mô hình động học bậc nhất giả để phân tích động học:

$$-\ln \frac{C_t}{C_0} = k_1 \times t \quad (2.4)$$

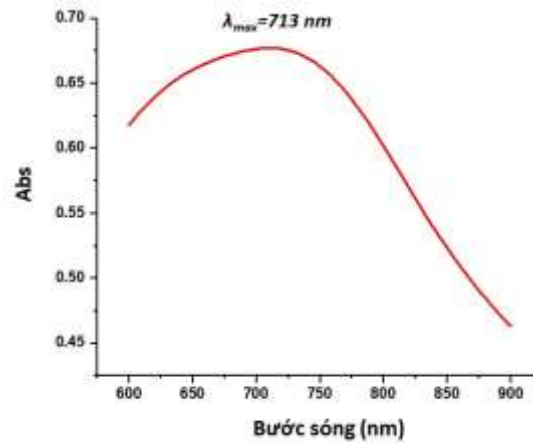
Trong đó:

- C_0 : Nồng độ MB (mg/L) ban đầu,
- C_t : Nồng độ MB (mg/L) tại thời điểm t ,
- k_1 : Hằng số tốc độ phản ứng

Chương 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Đường chuẩn phân tích hàm lượng polyphenol

Độ hấp thụ quang của gallic acid được hấp thụ ở bước sóng $\lambda_{\max}=713$ nm



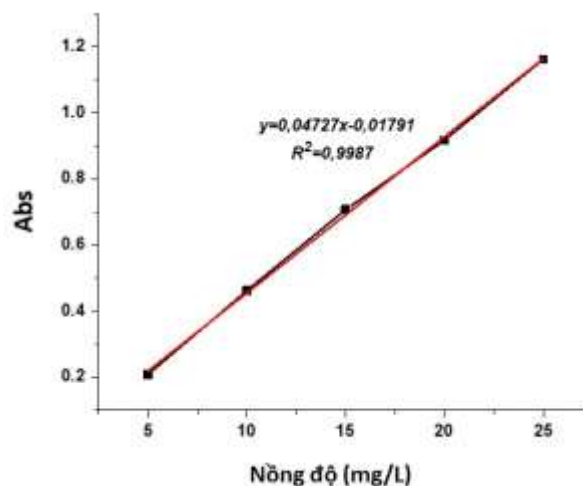
Hình 3.1. Phổ UV-Vis của gallic acid xuất hiện bước sóng cực đại ở 713 nm

Độ hấp thụ quang của gallic acid ở các nồng độ 5; 10; 15; 20; 25 mg/L đo tại bước sóng λ_{\max} thu được trình bày trong Bảng 3.1

Bảng 3.1. Kết quả xây dựng đường chuẩn gallic acid.

Nồng độ gallic acid (mg/l)	5	10	15	20	25
Độ hấp thụ quang (abs)	0,2079	0,4617	0,7071	0,9170	1,1620

Từ kết quả trong bảng ta tiến hành dựng đường chuẩn, kết quả thu được:



Hình 3.2. Đường chuẩn phân tích hàm lượng gallic acid.

$$\text{Đường chuẩn: } y = 0,04727x - 0,01791 \quad (R^2 = 0,9987) \quad (3.1)$$

Trong đó:

- x: Nồng độ gallic acid (mg/L)
- y: Độ hấp thụ quang (Abs).

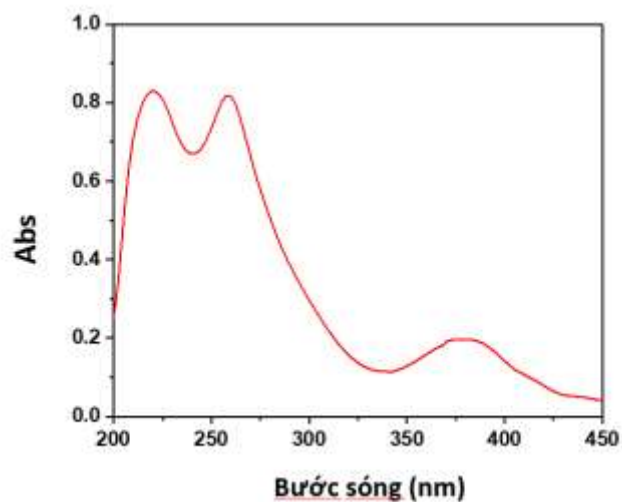
3.2. Nghiên cứu tách chiết tác nhân khử từ lá bàng

Để tách chiết polyphenol có nồng độ tối ưu nhất bằng phương pháp truyền thống kết hợp siêu âm ta cần khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình tổng hợp vật liệu: Dung môi chiết; thời gian siêu âm; nhiệt độ chiết; thời gian chiết.



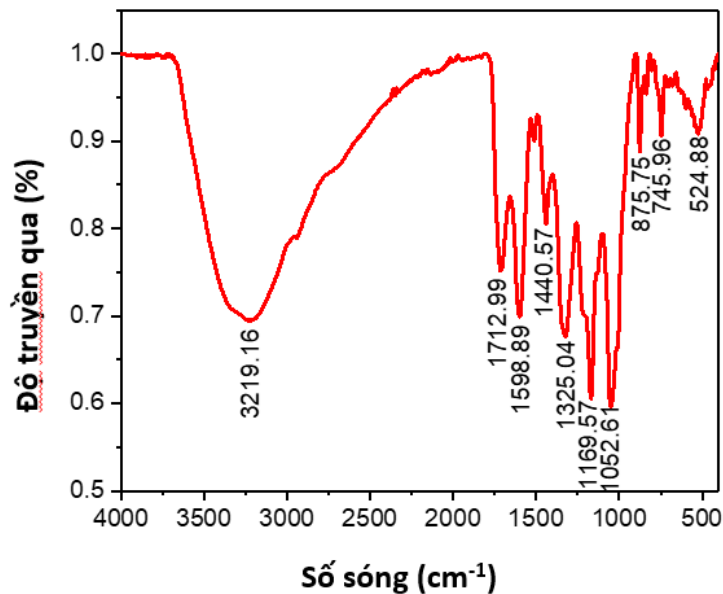
Hình 3.3. Dịch chiết lá bàng.

Sau khi tách chiết polyphenol từ lá bàng, ta thu được dịch chiết. Sự có mặt của polyphenol trong dịch chiết được xác nhận bằng phổ UV-Vis và quang phổ FTIR.



Hình 3.4. Phổ UV-Vis của dịch chiết lá bàng.

Phổ trắc quang UV-Vis của chiết xuất lá bàng được thể hiện trong Hình 3.4. Trên quang phổ, hai đỉnh liền kề ở bước sóng 220 nm và 259 nm được cho là đặc trưng của polyphenol trong lá bàng. Nhóm tác giả Kin Weng Kong cùng cộng sự cũng nghiên cứu các pic đặc trưng cơ bản của các hợp chất nhóm phenolic [40]. Ngoài ra, người ta cũng quan sát thấy đỉnh thấp hơn ở bước sóng 379 nm. Hàm lượng polyphenol trong dịch chiết bàng được tính toán thông qua phương trình xác định nồng độ polyphenol bằng phương pháp trắc quang UV-Vis.



Hình 3.5. Phổ FTIR của dịch chiết lá bàng.

Polyphenol từ dịch chiết lá bàng có quang phổ FTIR được thể hiện trong Hình 3.5, minh họa sự tồn tại của các nhóm chức năng đặc biệt. Một peak đặc trưng được phát hiện ở 3219 cm^{-1} trong phạm vi bước sóng. Sự dao động đối xứng và không đối xứng của nhóm hydroxyl polyme (O–H), hay sự liên kết H, được thể hiện trong khoảng $3400\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$ và là điển hình của các hợp chất polyphenolic. Một peak đặc trưng ở 1713 cm^{-1} trong vùng $1730\text{--}1760\text{ cm}^{-1}$ cho thấy vòng thơm 6 cacbon có mối quan hệ với nhóm -C=O . Kết quả cho thấy sự hiện diện của nhóm -CH- của methylene trên các vòng thơm kéo dài xuất phát từ sự dao động ở bước sóng 1440 cm^{-1} trong các vùng $1430\text{--}1470\text{ cm}^{-1}$ được cho là do liên kết C-H. Vùng trải rộng từ 1000 đến 1100 cm^{-1} thường được gọi là vùng đặc trưng do có nhiều dải đơn cường độ thấp đặc biệt liên kết với các nhóm chức trong phạm vi này. Dao động ở 1052 cm^{-1} có liên quan đến sự kéo

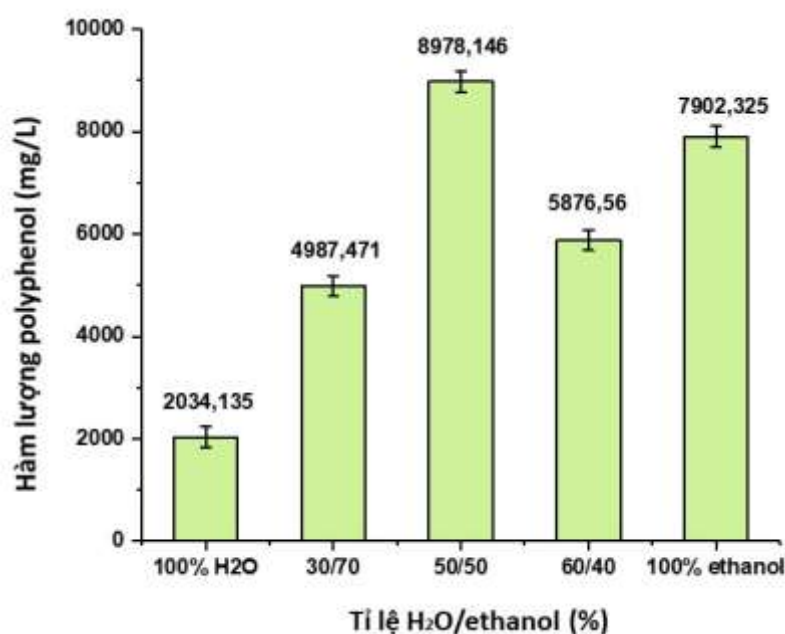
dài -COC-. Cuối cùng, peak đặc trưng ở bước sóng 745 cm^{-1} có thể là liên kết CH của gốc phenyl.

3.2.1. Ảnh hưởng của dung môi chiết

Nhiều nghiên cứu đã chỉ ra rằng, hệ dung môi là một trong các yếu tố quan trọng nhất trong việc chiết xuất. Việc lựa chọn dung môi có thể ảnh hưởng đến cả loại và hàm lượng các hợp chất chiết tách được. Độ hòa tan của các hợp chất phenolic chịu ảnh hưởng lớn bởi độ phân cực của dung môi sử dụng.

Các dung môi có tính phân cực cao như nước hoặc thấp như chloroform hay hexan thường không mang lại hiệu quả chiết xuất cao. Để tăng cường hiệu suất chiết xuất polyphenol từ lá bàng, có thể sử dụng cùng các dung môi hỗn hợp có độ phân cực trung gian như ethanol, methanol, acetone hay etyl acetat. Các dung môi hỗn hợp này có khả năng tương tác với các nhóm chức khác nhau của polyphenol, từ đó tạo ra sự cân bằng giữa các lực liên kết giữa dung môi và polyphenol [41].

Dung môi được lựa chọn phù hợp sẽ giúp tăng hiệu suất chiết tách, giảm chi phí và thời gian. Dung môi ethanol và nước là 2 loại dung môi phổ biến ít độc hại, chi phí rẻ và an toàn với sức khỏe con người phù hợp với quy trình hóa học xanh khi chiết tách [42]. Hàm lượng polyphenol trong lá bàng được trình bày trong Hình 3.6.

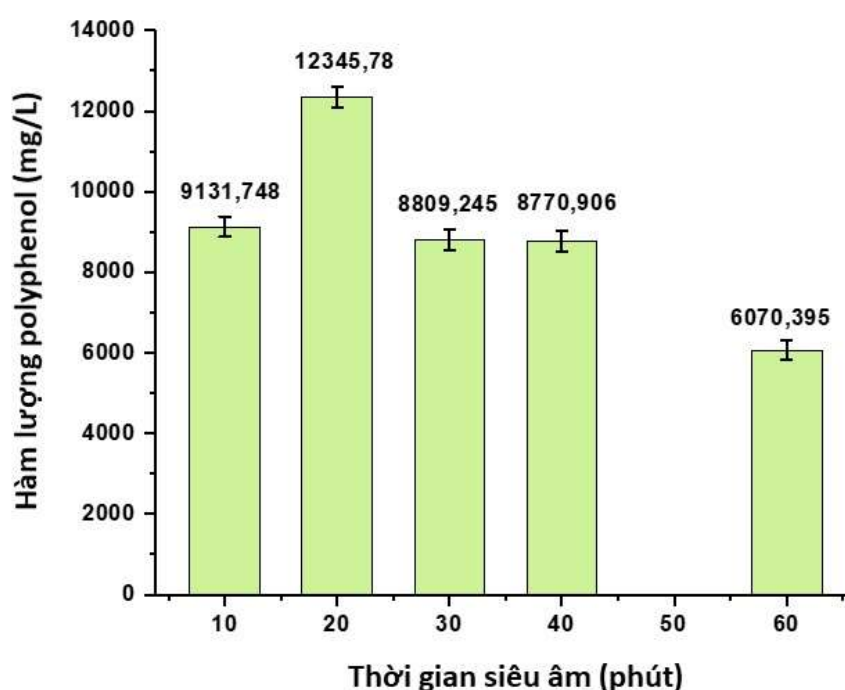


Hình 3.6. Ảnh hưởng của dung môi đến hiệu suất chiết polyphenol từ lá bàng.

Kết quả cho thấy, trong các tỉ lệ dung môi chiết tách thì sử dụng tỉ lệ dung môi ethanol/nước là 1:1 được chứng minh là tốt nhất, hàm lượng polyphenol thu được là 8978,146 mg/L. Do đó dung môi ethanol: nước với tỉ lệ 1:1 được lựa chọn để khảo sát các điều kiện tiếp theo. Ethanol và nước được biết đến là một dung môi thân thiện với môi trường, tương đối an toàn với sức khỏe con người [43].

3.2.2. Ảnh hưởng của thời gian siêu âm

Tách chiết polyphenol từ lá bàng sử dụng phương pháp truyền thống kết hợp hỗ trợ sóng siêu âm được chứng minh nâng cao hiệu quả và tiết kiệm thời gian. Thời gian siêu âm ảnh hưởng đến quá trình chiết xuất polyphenol. Sau khi khảo sát ở các thời gian khác nhau kết quả thu được ở Hình 3.7.



Hình 3.7. Ảnh hưởng của thời gian siêu âm đến hiệu suất chiết polyphenol từ lá bàng.

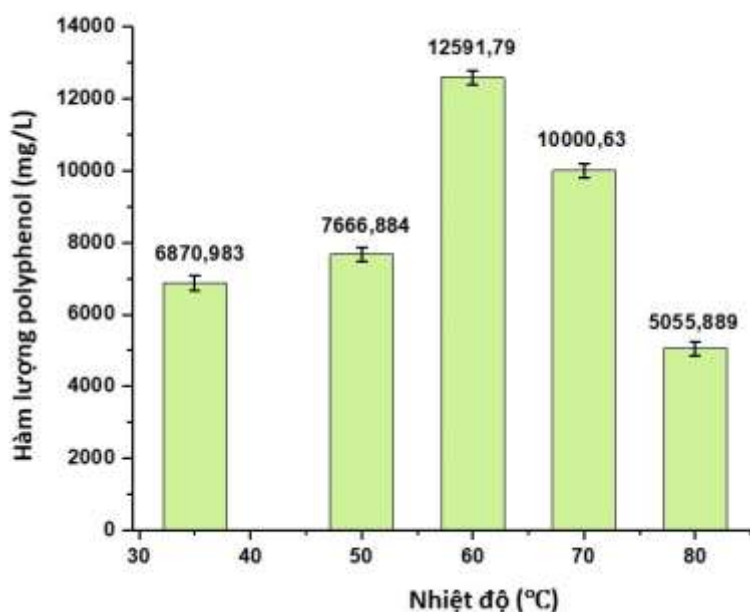
Kết quả cho thấy ở mốc thời gian 30-60 phút hàm lượng polyphenol giảm dần. Theo kết quả nghiên cứu của Vo, H. D. and Le, V. V. M, nếu thời gian siêu âm quá lâu, cả hàm lượng và hoạt tính của polyphenol trong thực vật sẽ bị giảm [44]. Do đó, thời gian tối ưu để siêu âm là 20 phút thu được nồng độ polyphenol cao nhất đạt 12345,78 mg/l.

Sự tăng hiệu quả chiết các hợp chất polyphenol có thể được giải thích như sau: với cơ chế tác động đa chiều, sóng siêu âm tạo ra hiệu ứng vật lý và cơ học, thay đổi cấu trúc, trạng thái của nguyên liệu tăng cường sự tiếp xúc giữa nguyên liệu và dung môi chiết làm tăng sự khuếch tán của các hợp chất.

3.2.3. Ảnh hưởng của nhiệt độ chiết

Cùng với yếu tố ảnh hưởng của dung môi thì nhiệt độ chiết xuất cũng được xem là yếu tố có ảnh hưởng lớn nhất đến hiệu suất chiết xuất và hoạt tính sinh học của dịch chiết.

Kết quả khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ đến quá trình chiết được thể hiện trong Hình 3.8



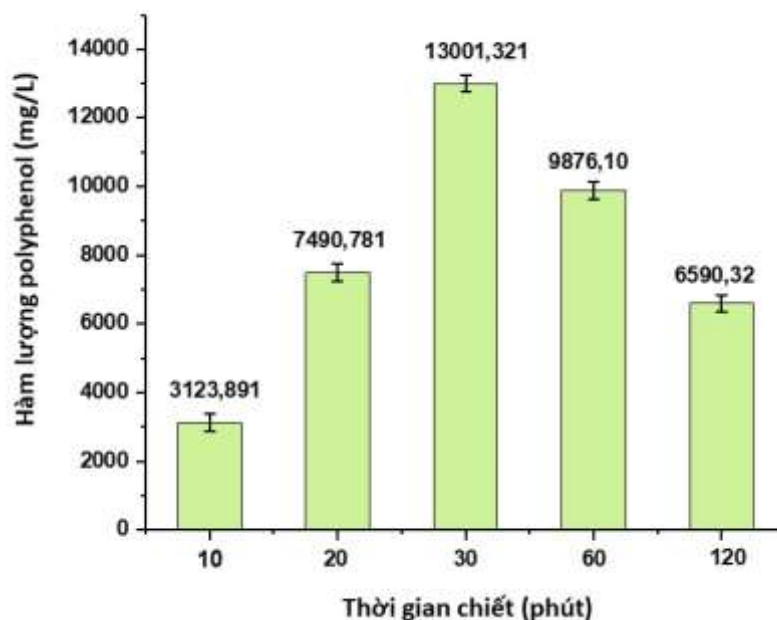
Hình 3.8. Ảnh hưởng của nhiệt độ đến hiệu suất chiết polyphenol từ lá bàng.

Kết quả cho thấy, trong khoảng nhiệt độ chiết tăng từ 35°C đến 60°C thì hàm lượng polyphenol tổng số thu được tăng dần đến hiệu suất chiết tăng và đạt cực đại tại 60°C. Do khi tăng nhiệt độ làm mềm mô thực vật, tăng tốc độ thẩm thấu, khuếch tán của dung môi vào trong nguyên liệu và giúp quá trình chiết tách diễn ra nhanh hơn. Van Thuy N và cộng sự [45] đã chỉ ra rằng, hiệu suất chiết polyphenol được tăng cường khi tăng nhiệt độ chiết. Từ đó có thể cải thiện được hiệu suất chiết. Tuy nhiên, tiếp tục tăng đến 70°C, 80°C thì hàm lượng polyphenol và hiệu suất chiết xuất giảm do ở nhiệt độ quá cao thì dung môi bị bay hơi nhiều, đồng thời có thể một phần polyphenol đã bị oxy

hoá. Quan V. Vuong và cộng sự [46] cũng chỉ ra rằng, hiệu suất chiết tách catechin chè với dung môi nước đã giảm khi tăng nhiệt độ chiết từ 80°C lên 95°C. Do đó, nhiệt độ được lựa chọn thích hợp để tách chiết polyphenol là 60°C.

3.2.4. Ảnh hưởng của thời gian chiết

Thời gian chiết không những ảnh hưởng đến hiệu suất chiết, mà còn ảnh hưởng đến chi phí và chất lượng dịch chiết. Ảnh hưởng của nhiệt độ đến quá trình chiết với hệ dung môi 1/1 (EtOH/H₂O) tại nhiệt độ 60°C trong thời gian khảo sát được trình bày trên Hình 3.9.

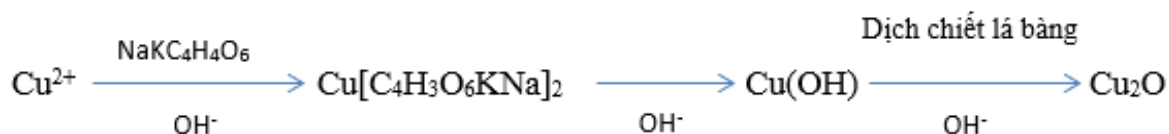


Hình 3.9. Ảnh hưởng của thời gian đến hiệu suất chiết polyphenol từ lá bàng.

Kết quả cho thấy, khi thời gian chiết tăng từ 0 đến 30 phút thì hàm lượng polyphenol tăng, do thời gian chiết ngắn hàm lượng polyphenol của đủ thời gian để khuếch tán hết vào dung môi, tiếp tục tăng thời gian chiết từ 30 phút đến 120 phút thì hiệu suất chiết không tăng mà còn giảm xuống. Điều này chứng minh rằng thời gian chiết dài dẫn đến sự phân hủy một số hợp chất tăng nguy cơ oxy hóa các hợp chất polyphenol, dẫn đến hàm lượng polyphenol giảm và tăng điện năng tiêu thụ. Quan V. Vuong và cộng sự [46] cũng cho kết quả tương tự, với dung môi nước, hiệu suất chiết catechin chè giảm mạnh khi kéo dài thời gian chiết quá 20 phút ở nhiệt độ 80°C. Vì vậy, chọn thời gian chiết 30 phút là khoảng thời gian tối ưu nhất.

3.3. Tổng hợp vật liệu nano Cu₂O

Quá trình hình thành Cu₂O bằng phương pháp khử trong dung dịch CuSO₄ bằng dịch chiết lá bàng được diễn ra qua từng giai đoạn như sau:



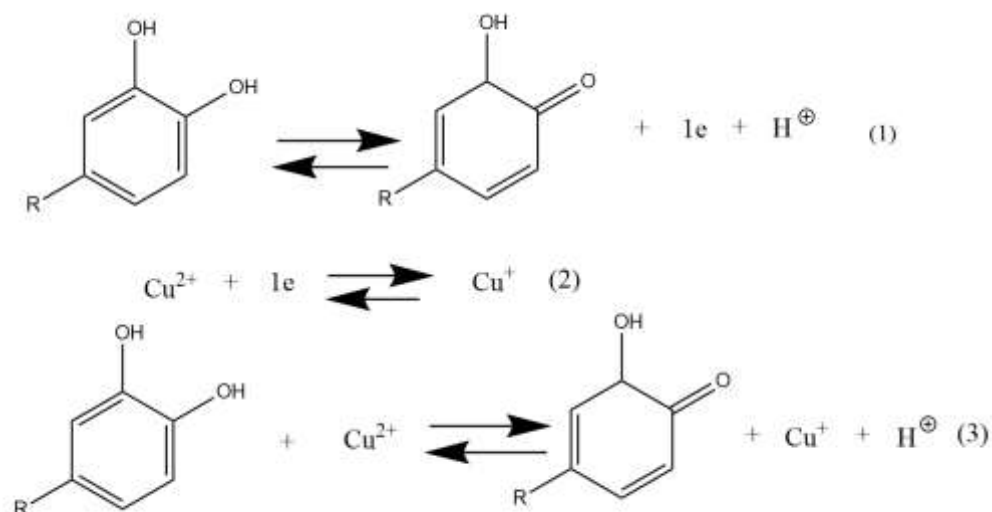
Sản phẩm thu được như Hình 3.10.



Hình 3.10. Vật liệu Cu₂O tổng hợp được.

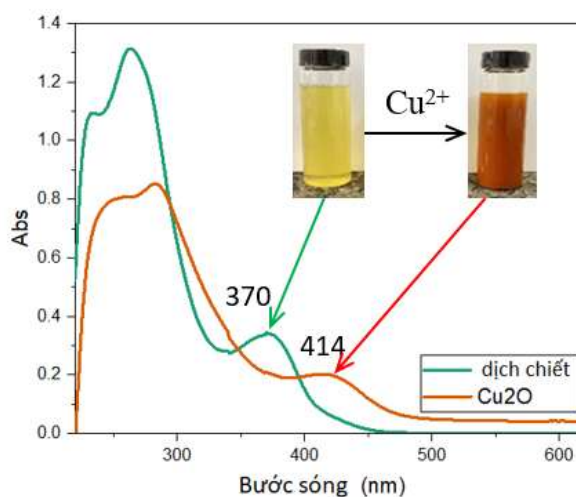
Dựa trên kết quả phân tích định tính cho thấy trong dịch chiết nước của lá bàng có chứa các nhóm chất saponin, tannin, flavonoid. Các nhóm chất này có chứa các nhóm OH ở vòng thơm. Các nhóm OH của polyphenol (như catechin, quercetin, luteocolin, punicalin, tercatin,...) sẽ đóng vai trò là tác nhân khử ion Cu²⁺ thành Cu⁺ theo cơ chế sau: (trong đó R là nhóm có chứa vòng thơm).

Cơ chế dự đoán sự hình thành Cu₂O bằng dịch chiết polyphenol cho thấy các hợp chất nhóm phenol đóng vai trò là chất khử để khử ion Cu²⁺ thành Cu⁺. Vì vậy, khi pH thấp, nồng độ H⁺ lớn, thì (1) dịch chuyển từ phải sang trái làm cho tốc độ phản ứng (2) giảm, tức là làm cho quá trình khử Cu²⁺ dẫn đến Cu⁺ giảm. Ngược lại, khi pH tăng, dẫn đến tốc độ phản ứng (2) xảy ra nhanh hơn, dẫn đến lượng nano Cu₂O tổng hợp được nhiều hơn [47].



Hình 3.11. Mô tả cơ chế khử Cu^{2+} thành Cu^+ bởi polyphenol.

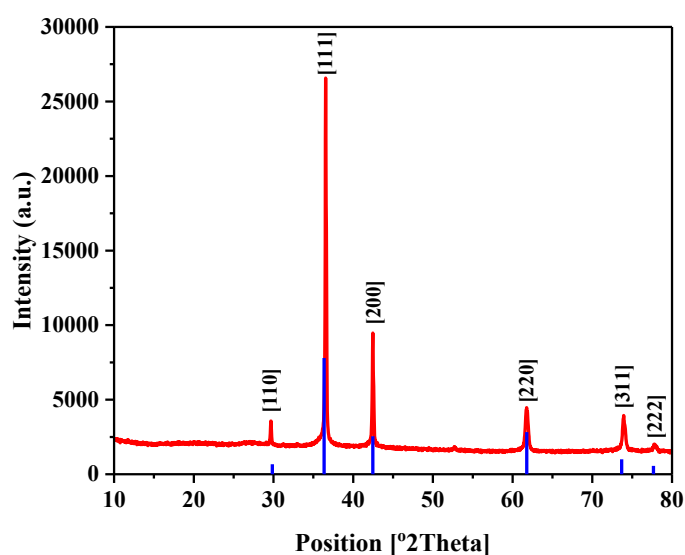
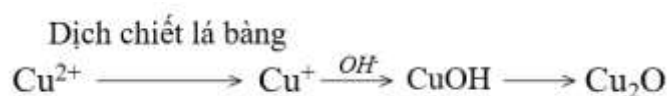
Vật liệu sau khi được tổng hợp bằng tác nhân khử là dung dịch chiết lá bàng được đánh giá đặc trưng tính chất qua giản đồ XRD, EDX, phổ UV-Vis qua các hình dưới đây.



Hình 3.12. Phổ UV-Vis của lá bàng và hạt nano Cu_2O .

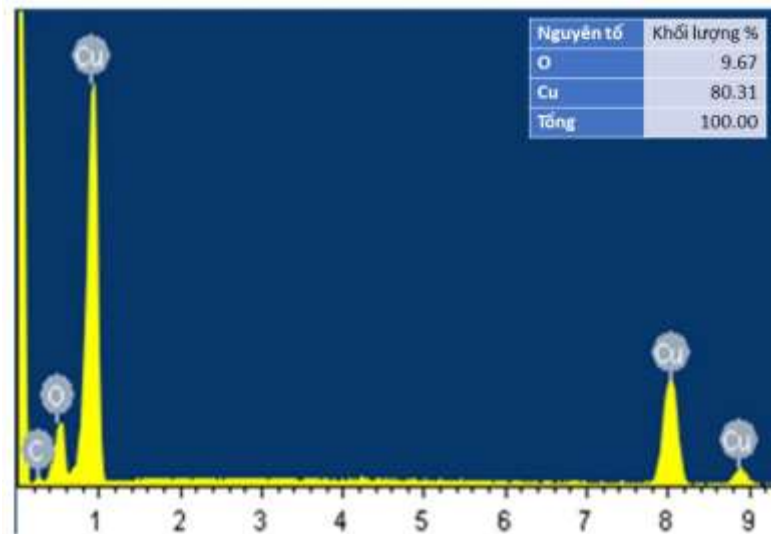
Sau khi quan sát và phân tích phổ UV-Vis đã được sử dụng để xác nhận quá trình tổng hợp các hạt nano Cu_2O thành công. Việc tạo ra các hạt nano Cu_2O được xác nhận bằng sự thay đổi màu nâu vàng sang đỏ gạch sau khi đun nóng chiết xuất lá bàng và dung dịch đồng sulfate. Nó cũng cho thấy rằng trong quá trình sản xuất, các hợp chất phenolic thay đổi hóa trị của đồng từ II thành I. Hình 3.12 cho thấy quang phổ của chiết xuất lá từ lá bàng và các hạt nano Cu_2O trong khoảng từ 190 đến 590 nm. Các thành phần phenolic vốn có của chiết xuất đã trải qua quá trình chuyển đổi điện tử, từ π sang π^* hoặc từ n sang

π^* , như thể hiện bằng các đỉnh hấp thụ kép được thấy trong cả hai quang phổ ở 234 nm/264 nm và 256/283 nm. Sự hình thành các hạt nano Cu_2O đã được ghi lại khi một đỉnh rộng xuất hiện ở 414 nm. Đồng thời, đỉnh hẹp ở 370 nm trong quang phổ của chiết xuất lá bàng biến mất. Điều này khẳng định rằng việc sản xuất các hạt nano Cu_2O được hỗ trợ bởi các tác nhân khử có trong chiết xuất lá bàng. Giả thuyết về quá trình hình thành Cu_2O được giải thích [48, 49]. Cơ chế dự đoán cho sự hình thành các hạt nano Cu_2O có thể được đưa ra như sau:



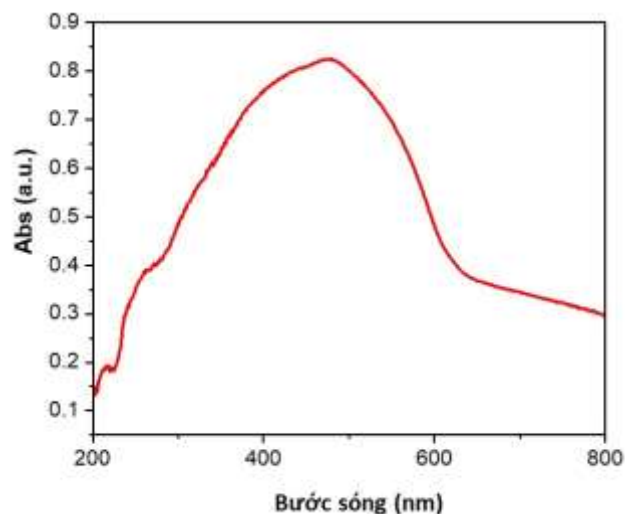
Hình 3.13. Giản đồ XRD của hạt nano Cu_2O .

Trên giản đồ XRD cho thấy vật liệu sau tổng hợp có các peak nhiễu xạ chính tại các vị trí ở 29,6°, 36,5°, 42,4°, 61,5°, 73,7° và 77,6° tương ứng, hoàn toàn phù hợp với các peak đặc trưng của Cu_2O [50, 51]. Chúng tương ứng với các mặt phẳng tinh thể [110], [111], [200], [220], [311] và [222] của Cu_2O [50, 52, 53]. Sự vắng mặt của các đỉnh nhiễu xạ Cu, CuO và $\text{Cu}(\text{OH})_2$ cho thấy rằng các hạt nano Cu_2O được tạo ra ở pha tinh thể tinh khiết của chúng. Hơn nữa, độ kết tinh sắc nét của các sản phẩm đã được chứng minh. Thành phần hóa học của hạt nano Cu_2O được xác định bằng phương pháp tán xạ năng lượng tia X. Kết quả xác định hàm lượng nguyên tố thể hiện trên phổ EDX (Hình 3.14) cho thấy sự tồn tại của hai nguyên tố Cu và O, với khối lượng tương ứng là 80,31% và 9,67%, tương tự như thành phần pha trong dữ liệu XRD ở Hình 3.13.

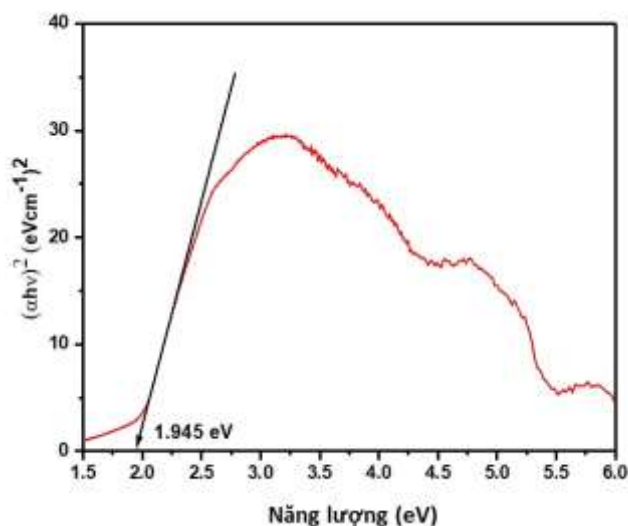


Hình 3.14. Phổ EDX của hạt nano Cu_2O .

Các tính chất quang học của vật liệu cũng được đánh giá thông qua phổ UV-Vis DRS. Các kết quả trình bày trong Hình 3.15 cho thấy năng lượng khoảng cách dải E_g của hạt nano Cu_2O , được tính theo công thức Tauc, tương ứng là 1,945 eV, với cường độ hấp phụ cao nhất ở bước sóng 477 nm. Các kết quả về năng lượng khoảng cách dải của hạt nano Cu_2O thu được tương đương với các ấn phẩm trước đây [54-56]. Cu là một nguyên tố kim loại chuyển tiếp. Mặc dù electron ngoài cùng phân bố ở lớp $4s^1$, nhưng nó thuộc phân lớp d, do đó electron đơn này có thể dễ dàng thay đổi mức năng lượng của nó để đạt được hoạt động quang xúc tác và được biểu diễn tốt trong vùng khả kiến.



(a)



(b)

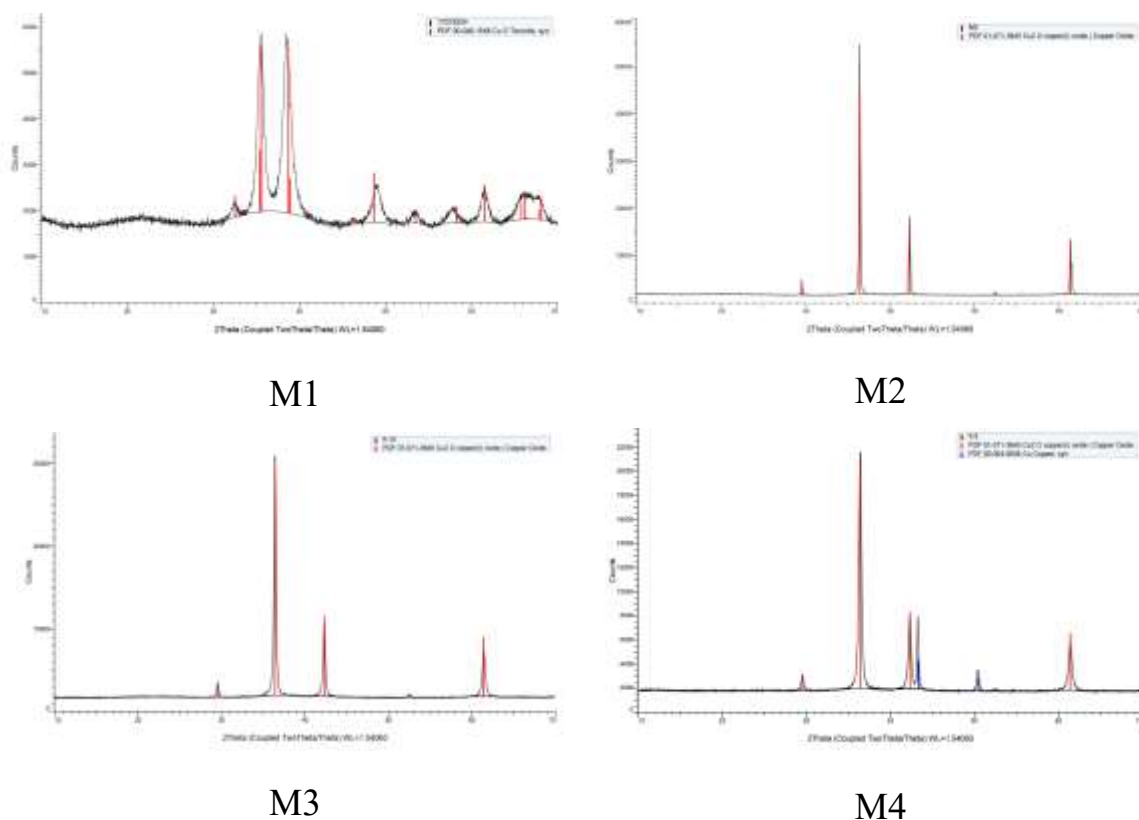
Hình 3.15. Phổ UV-Vis DRS (a) và sơ đồ Tauc (b) xác định năng lượng vùng cấm của nano Cu_2O .

Để tổng hợp được vật liệu nano Cu_2O bằng phương pháp khử sử dụng dịch chiết sinh ta cần khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình tổng hợp vật liệu. Tỷ lệ dung dịch khử/dung dịch Cu^{2+} , nhiệt độ, tác nhân phân tán EG, thời gian phản ứng.

3.3.1. Ảnh hưởng của tỉ lệ dịch chiết/dung dịch Cu^{2+}

Kết quả khảo sát sự phụ thuộc của quá trình tạo nano đồng vào tỉ lệ dịch chiết/dung dịch Cu^{2+} . Sản phẩm Cu_2O tổng hợp được phân tích trên giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD) xác định thành phần pha và hiệu suất tạo thành. Kết quả phân tích thể hiện qua Hình 3.16 và Bảng 3.2.

Kết quả cho thấy, khi cho hàm lượng dịch chiết thấp thì phản ứng khử chưa được triệt để, Cu^{2+} chưa được khử về Cu^+ mà khử về sản phẩm là CuO hiệu suất thu được thấp. Khi thể tích dịch chiết tăng lên từ 15-25ml thì Cu^{2+} được khử về Cu^+ hoàn toàn. Điều này cho thấy ở nồng độ phù hợp các phân tử chuyển động nhanh dẫn đến hạt nano đồng oxit tạo thành tốt. Còn khi hàm lượng dịch chiết cao đến 80% thì Cu^{2+} được khử về Cu^+ và Cu^0 . Điều này cho thấy để có hiệu suất và vật liệu Cu_2O được tạo nên tiến hành phản ứng ở tỉ lệ dịch chiết/dung dịch CuSO_4 là 0,5.



Hình 3.16. Giảm đồ XRD của Cu_2O chế tạo ở các tỉ lệ dịch chiết/dung dịch Cu^{2+} khác nhau.

Bảng 3.2. Hiệu suất chế tạo Cu_2O theo tỉ lệ dịch chiết/dung dịch Cu^{2+} .

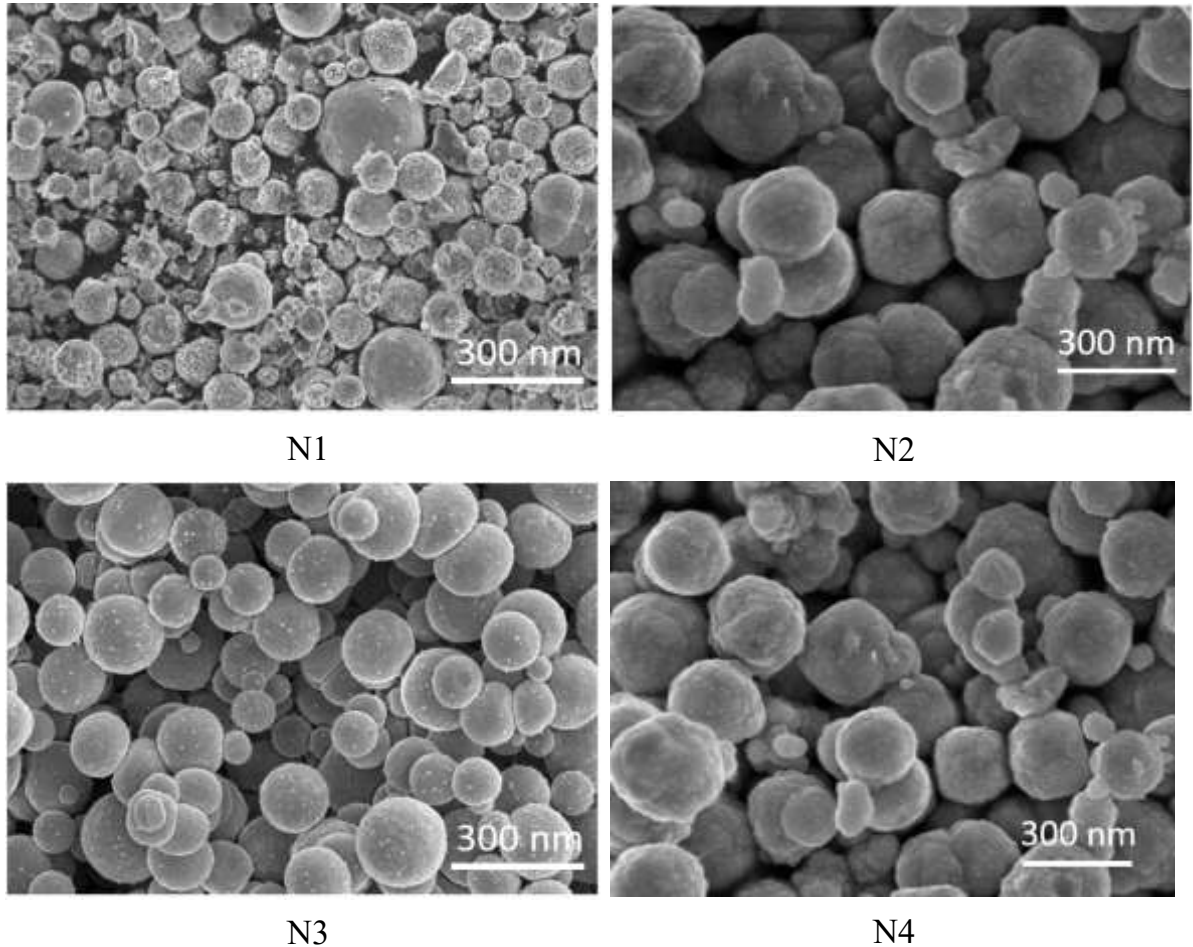
Mẫu	Tỉ lệ dịch chiết/dung dịch CuSO_4 0,5M (v/v)	Hiệu suất (%)
M1	0,14 (7 ml dịch chiết)	60,5
M2	0,30 (15 ml dịch chiết)	69,0
M3	0,50 (25 ml dịch chiết)	72,0
M4	0,80 (40 ml dịch chiết)	63,2

3.3.2. Ảnh hưởng của tỉ lệ thể tích chất phân tán EG

Khảo sát sự ảnh hưởng tỉ lệ thể tích EG đến sự hình thành Cu_2O được thực hiện khi thay đổi thể tích EG cho vào hỗn hợp dung dịch, các điều kiện phản ứng khác được cố định như sau: tỉ lệ dịch chiết/ dung dịch CuSO_4 là 0,5; nhiệt độ phản ứng: 60°C ; thời gian phản ứng: 60 phút.

Kết quả khảo sát kích thước các hạt hình thành trong điều kiện thể tích chất phân tán khác nhau được thể hiện trong Bảng 3.3. Hình ảnh SEM cho thấy

kích thước các hạt hình thành với tỉ lệ thể tích chất phân tán EG khác nhau là khác nhau được thể hiện ở Hình 3.17.



Hình 3.17. Ảnh SEM của vật liệu Cu_2O chế tạo với các nồng độ khác nhau của chất phân tán EG.

Kết quả cho thấy, ở các thể tích EG khác nhau sẽ cho ra hình thái và kích thước hạt khác nhau. Khi không có EG thì hạt nano Cu_2O thu được không đồng đều; bề mặt hạt nano nhám và có xu hướng mất ổn định cơ học, kích thước hạt dao động từ 200-400nm. Khi tăng thể tích chất phân tán EG thì kích thước hạt nhỏ dần. Khi lượng chất phân tán nhỏ 5% thì các hạt vật liệu bị dính vào nhau, có hạt to nhỏ không đều, bề mặt nhẵn, có kích thước khoảng từ 100 - 300nm xu hướng kết tụ lại thành các hạt to hơn. Nhưng khi tăng tỉ lệ EG lên 12,5% cấu trúc tinh thể cao, có dạng hình cầu, hình thành có kích thước đồng đều và bề mặt nhẵn, có thể tạo ra độ bền cơ học cao hơn kích thước hạt đồng nhất khoảng từ 50-150nm. Khi tăng tỉ lệ EG lên 15% thì kích thước hạt phân bố không đều, có kích thước hạt từ 50-200nm. Hầu hết các nghiên cứu đã sử dụng ethylene glycol làm chất ổn định trong quá trình tổng hợp hạt nano. Một số

ngiên cứu khác sử dụng EG làm tác nhân kiểm soát kích thước cho hạt nano [57]. Điều này cho thấy ở tỉ lệ EG 12,5% đạt hiệu suất và vật liệu Cu_2O tạo thành có hình thái và kích thước ổn định.

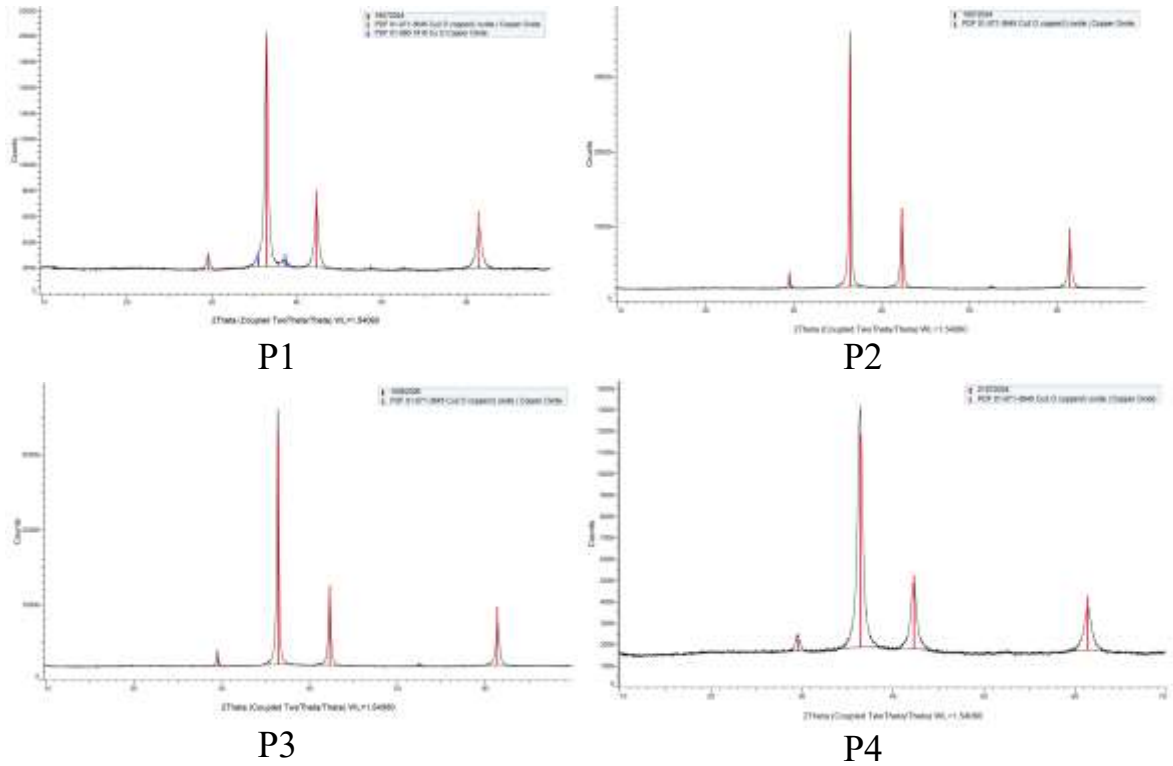
Bảng 3.3. Ảnh hưởng của tỉ lệ chất phân tán EG đến kích thước hạt nano Cu_2O .

TT	Mẫu	Tỉ lệ V_{EG} (%)	Kích thước hạt (nm)
1	N1	0	200-400
2	N2	5,04	100-300
3	N3	12,5	50-150
4	N4	15	50-200

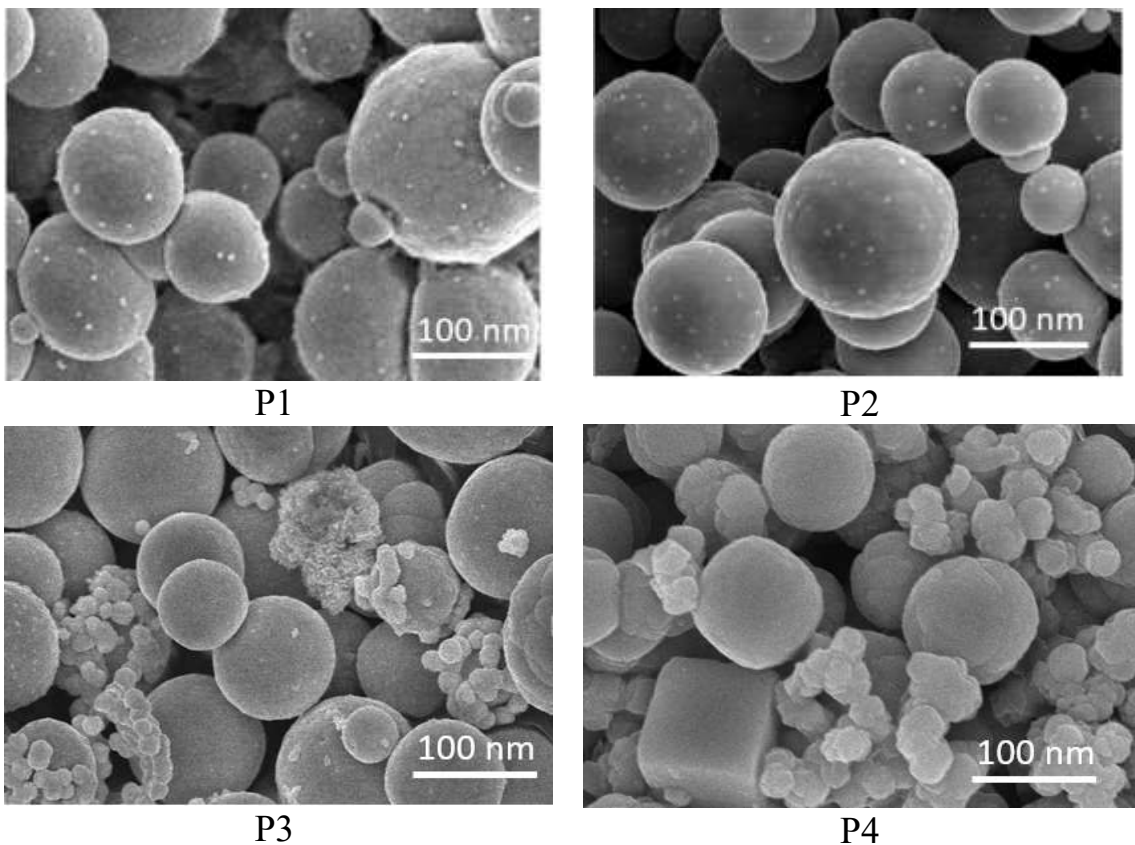
3.3.3. Ảnh hưởng của nhiệt độ đến quá trình hình thành Cu_2O

Nhiệt độ phản ứng ảnh hưởng đến quá trình khử Cu^{2+} (CuSO_4) thành Cu và Cu^+ . Để nghiên cứu sự ảnh hưởng này ta tiến hành điều chế ở các điều kiện nhiệt độ khác nhau từ nhiệt độ phòng (40°C đến 95°C), các điều kiện khác được giữ nguyên. Sản phẩm Cu_2O tổng hợp được phân tích trên giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD) và SEM để xác định thành phần pha, hình thái học và kích thước hạt.

Kết quả phân tích thể hiện qua Hình 3.18 và Hình 3.19. Hình thái của Cu_2O tạo ra ở 60°C có hình cầu tròn đồng nhất, ở nhiệt độ các phân tử chuyển động nhanh, số va chạm hiệu quả tăng nhanh dẫn đến hạt nano đồng oxit tạo thành nhanh, bền, không bị keo tụ, phân bố kích thước hạt dao động từ 50 nm đến 150 nm, giản đồ XRD xuất hiện các peak đặc trưng của Cu_2O hoàn toàn. Các hạt nano Cu_2O tổng hợp ở 40°C có hình thái đồng nhất, nhưng trên giản đồ XRD, xuất hiện peak của CuO điều này có nghĩa phản ứng xảy ra khi dịch chiết lá bàng chưa khử Cu^{2+} về Cu_2O hoàn toàn mà còn hàm lượng CuO được tạo thành, hình thái vật liệu có kích thước to và dao động từ 100-200 nm. Trong khi đó, các hạt nano Cu_2O thu được ở nhiệt độ cao hơn (80°C và 95°C) có xu hướng không đồng nhất về hình thái và kích thước. Mẫu tổng hợp ở 95°C cũng cho thấy các tinh thể lập phương và lập phương tù. Điều này cho thấy để có hiệu suất và vật liệu Cu_2O được tạo nên tiến hành phản ứng ở nhiệt độ 60°C .



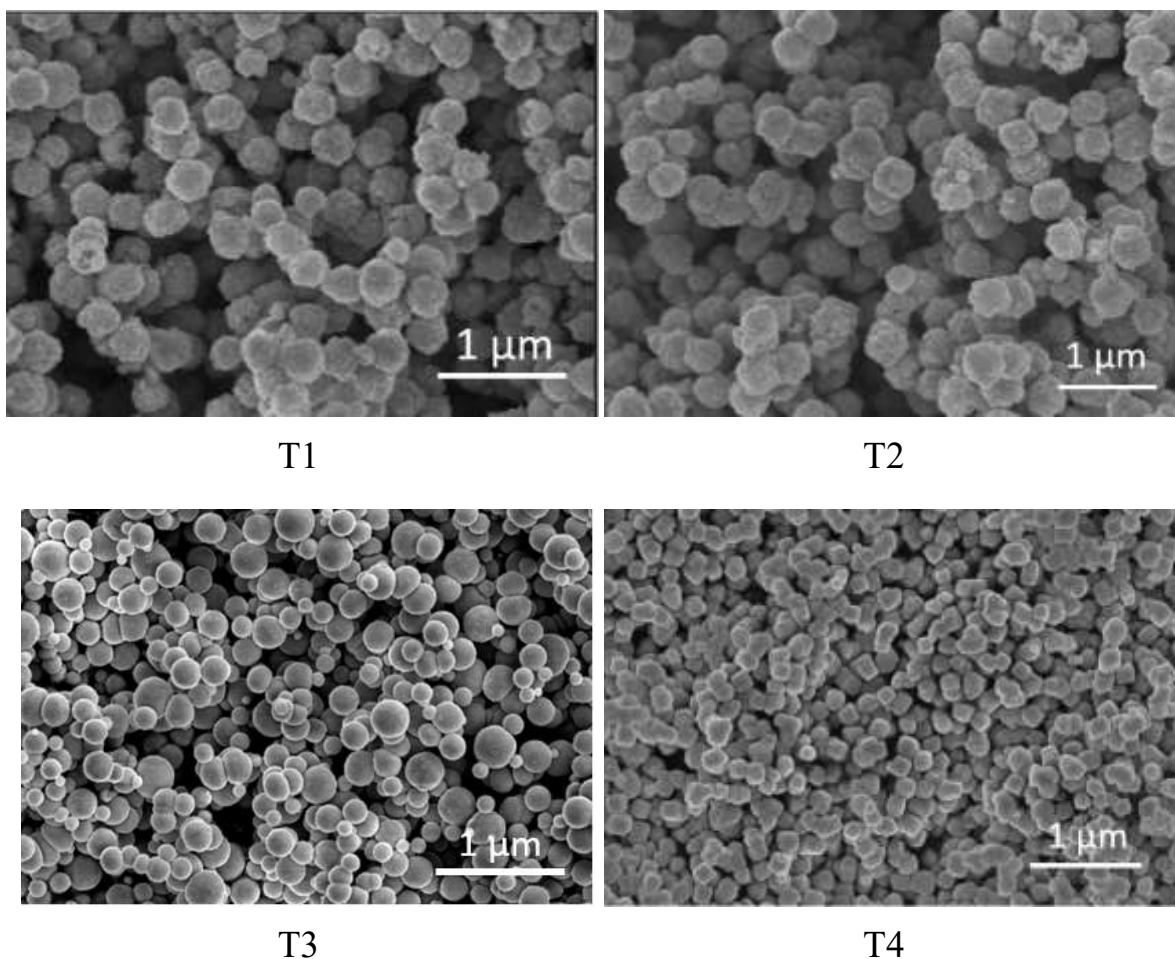
Hình 3.18. Giảm đồ XRD của Cu_2O chế tạo ở các nhiệt độ khác nhau P1, P2, P3, P4 tương ứng với các nhiệt độ 40°C, 60°C, 80°C, 90°C.



Hình 3.19. Ảnh SEM của Cu_2O chế tạo ở các nhiệt độ khác nhau P1, P2, P3, P4 tương ứng với các nhiệt độ 40°C, 60°C, 80°C, 90°C.

3.3.4. Ảnh hưởng của thời gian phản ứng

Các điều kiện phản ứng sau khi khảo sát một số yếu tố ảnh hưởng đến sự hình thành Cu_2O đã được lựa chọn. Thời gian phản ứng được khảo sát thông qua kết quả chụp SEM thể hiện ở Hình 3.20, hiệu suất tạo thành vật liệu nano Cu_2O , màu của dung dịch phản ứng thay đổi. Kết quả được trình bày trong Bảng 3.4.



Hình 3.20. Ảnh SEM của Cu_2O chế tạo theo các thời gian khác nhau T1, T2, T3, T4 tương ứng lần lượt là 20, 40, 60, 80 phút.

Kết quả cho thấy, ở thời gian khác nhau thì hiệu suất tạo thành nano Cu_2O khác nhau. Ở thời gian từ 20 đến 40 phút, phản ứng đạt hiệu suất thấp do phản ứng chưa xảy ra hoàn toàn khi các hạt tinh thể của vật liệu chưa được tạo thành. Khi đó ảnh SEM cũng cho thấy vật liệu có bề mặt không mịn. Khi ở thời gian 60- 80 phút, có thể thấy màu của dung dịch phản ứng chuyển từ màu xanh sang vàng nâu rồi sau đó chuyển sang màu đỏ gạch và gần như không thay đổi sau khi kết thúc phản ứng điều này chứng tỏ ở thời gian này phản ứng đã xảy

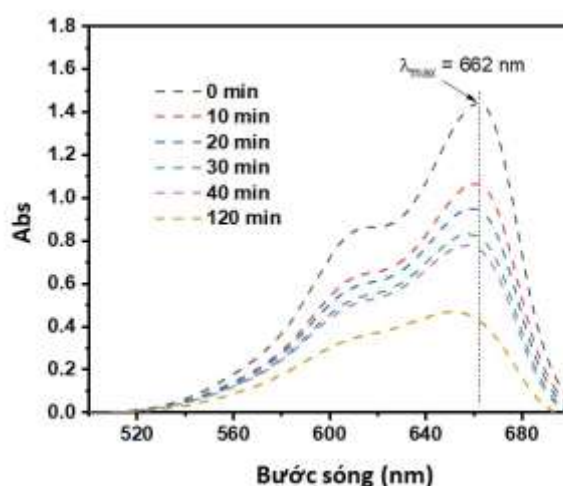
ra hoàn toàn. Ảnh SEM cũng cho thấy kích thước hạt được đồng đều nhau và bề mặt nhẵn. Tuy nhiên ở thời gian 80 phút thì phản ứng đã xảy ra hoàn toàn và hiệu suất cũng không thay đổi. Với kết quả khảo sát này, thời gian thực hiện ở 60 phút để phản ứng xảy ra hoàn toàn đạt được hiệu suất cao và tối ưu hóa sự tiêu tốn năng lượng.

Bảng 3.4. Ảnh hưởng của thời gian phản ứng đến hiệu suất chế tạo Cu_2O .

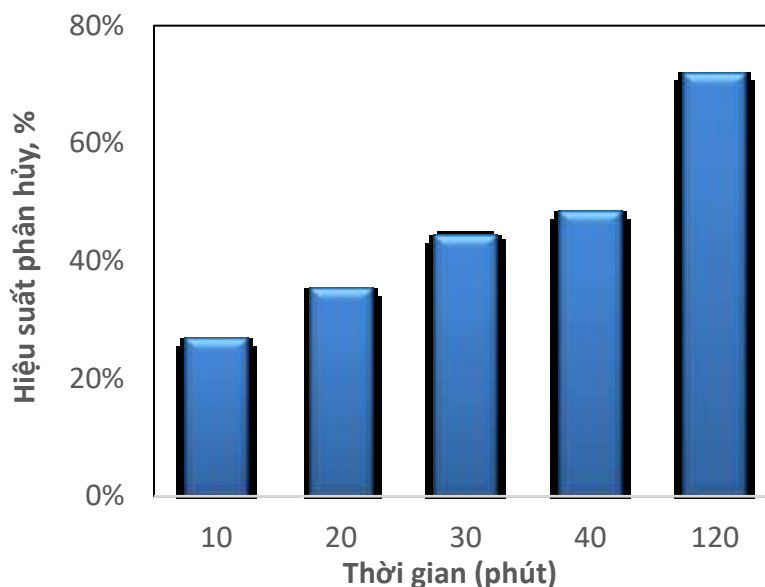
Mẫu	Thời gian phản ứng (phút)	Hiệu suất (%)
T1	20	45,5
T2	40	56,1
T3	60	68,2
T4	80	70,1

3.3.5. Khả năng xúc tác quang phân hủy MB của vật liệu nano Cu_2O

Khả năng quang xúc tác của hạt nano Cu_2O để oxy hóa thuốc nhuộm (methylene xanh) đã được đánh giá trong điều kiện ánh sáng mặt trời mô phỏng. Các điều kiện thử nghiệm đã được thiết lập, bao gồm nồng độ MB ban đầu là 10 mg/L, hàm lượng chất xúc tác là 0,5 g/L và công suất đèn Xenon là 300 W. Kết quả được thể hiện ở Hình 3.21.



Hình 3.21. Phổ UV-Vis của dung dịch MB sau khi bị phân hủy quang học dưới ánh sáng mặt trời mô phỏng với hạt nano Cu_2O làm chất xúc tác.



Hình 3.22. Hiệu suất quang phân hủy MB dưới ánh sáng mặt trời mô phỏng với hạt nano Cu_2O làm chất xúc tác.

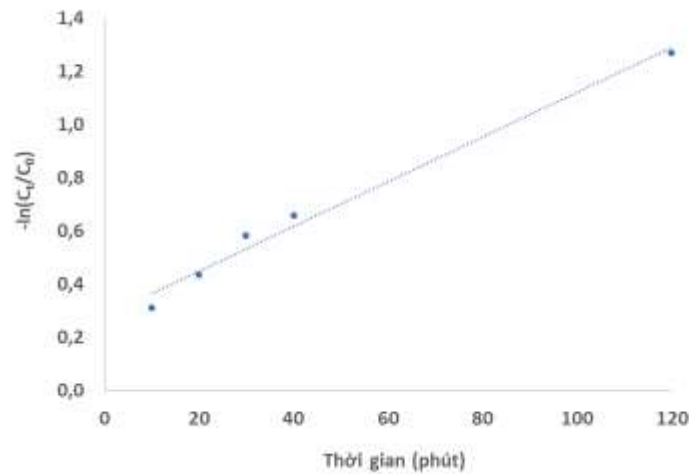
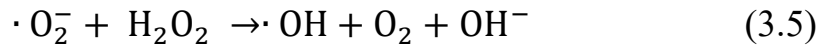
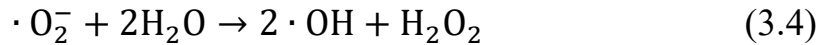
Kết quả cho thấy MB phân hủy nhanh sau 10 phút chiếu xạ và hiệu suất quang phân hủy đạt ~ 72% sau 120 phút. Có thể thấy rằng hiệu suất quang xúc tác phân hủy MB của hạt nano Cu_2O tổng hợp sinh học sử dụng chiết xuất lá bàng cũng đạt hiệu suất cao. So với các công trình đã nghiên cứu và tổng hợp nano Cu_2O theo các phương pháp khác nhau như thể hiện trong Bảng 3.5.

Bảng 3.5. So sánh hiệu suất quá trình phân hủy quang học MB của chất xúc tác Cu_2O chế tạo được theo các phương pháp khác nhau

Vật liệu	Phương pháp tổng hợp	Hiệu suất phân hủy MB	Tài liệu tham khảo
Cu_2O	Tổng hợp xanh (Vỏ cây <i>T. arjuna</i>)	65% sau 600 phút	[58]
Cu_2O	Dung dịch nước ép ổi	91% sau 60 phút	[59]
Màng Cu_2O	Hệ thống phun DC	100% sau 105 phút	[60]
Màng Cu_2O	Điện phân	89% sau 180 phút	[61]
Cu_2O	Tổng hợp xanh từ lá bàng	72% sau 120 phút	Luận văn này

Về mặt lý thuyết, O_2 hấp phụ và các electron tập trung trên bề mặt Cu_2O có thể phản ứng để tạo thành $\cdot\text{O}^{2-}$ dưới ánh sáng mặt trời mô phỏng. Sau đó, hydro peroxide (H_2O_2) và gốc hydroxyl ($\cdot\text{OH}$) được tạo ra khi $\cdot\text{O}^{2-}$ phản ứng

với H₂O. Điều này giải thích tại sao hạt nano Cu₂O có hoạt tính cao trong việc phân hủy MB. O²⁻ và OH là các loại phản ứng chính của quá trình phân hủy MB và các phản ứng sau đây minh họa cho quá trình quang xúc tác của MB bởi hạt nano Cu₂O như sau: [37]



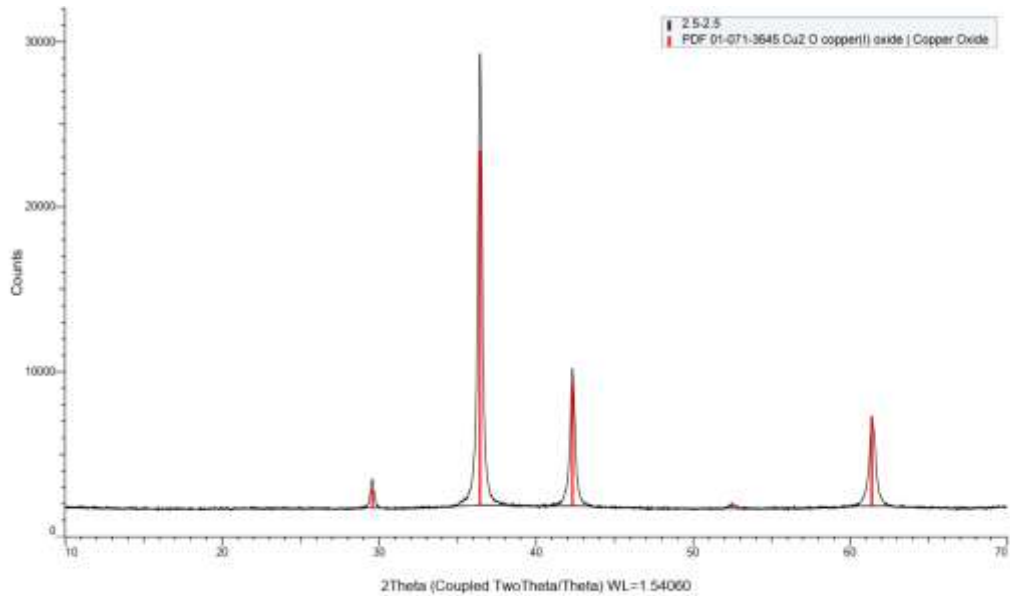
Hình 3.23. Động học bậc nhất của quá trình phân hủy MB sử dụng chất quang xúc tác Cu₂O dưới bức xạ ánh sáng khả kiến.

Sự phân hủy xanh methylen (MB) được nghiên cứu trong 4 giờ dưới bức xạ ánh sáng khả kiến để xác định hoạt tính quang xúc tác của Cu₂O. Hiệu suất phân hủy MB của Cu₂O sau 10, 30 và 120 phút là 26,82, 44,31 và 71,99%, tương ứng như được hiển thị trong biểu đồ ở Hình 3.22. Như được minh họa trong Hình 3.23, dữ liệu phân hủy quang xúc tác được tính toán bằng mô hình động học phản ứng giả bậc nhất. Hằng số tốc độ phân hủy MB (k_1) của Cu₂O là 0,0084 phút⁻¹.

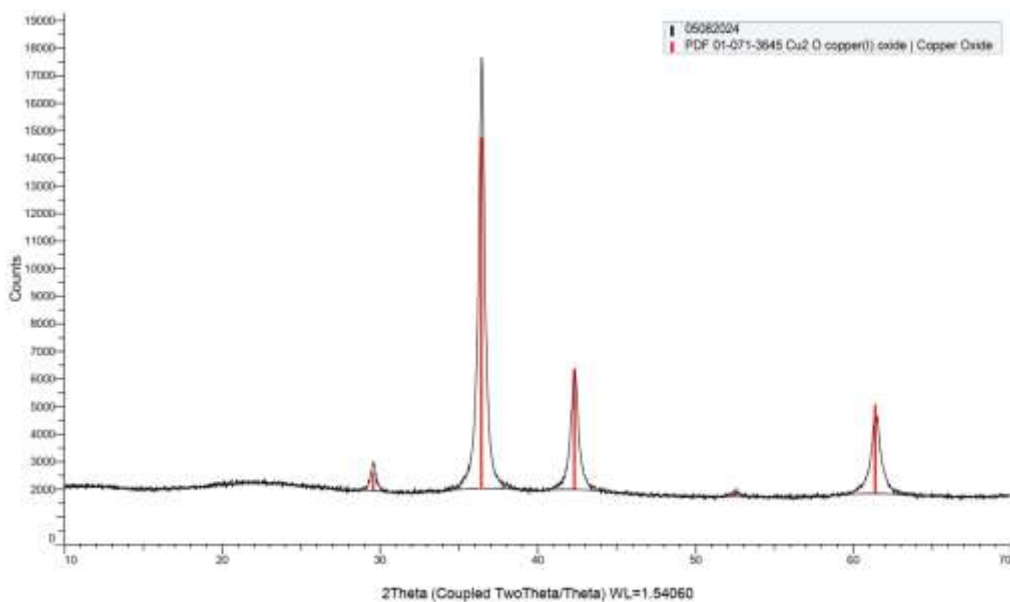
3.4. Tổng hợp vật liệu nano Cu_2O trên nền carbon hoạt tính sinh học từ vỏ cà phê ($\text{Cu}_2\text{O}/\text{AC}$)

3.4.1. Tổng hợp vật liệu nano $\text{Cu}_2\text{O}/\text{AC}$

Vật liệu được tổng hợp khảo sát ở 2 hàm lượng AC khác nhau: 0,05 gam và 0,2 gam. Kết quả được đánh giá qua giản đồ XRD trên Hình 3.24 và ảnh SEM của vật liệu như Hình 3.25.



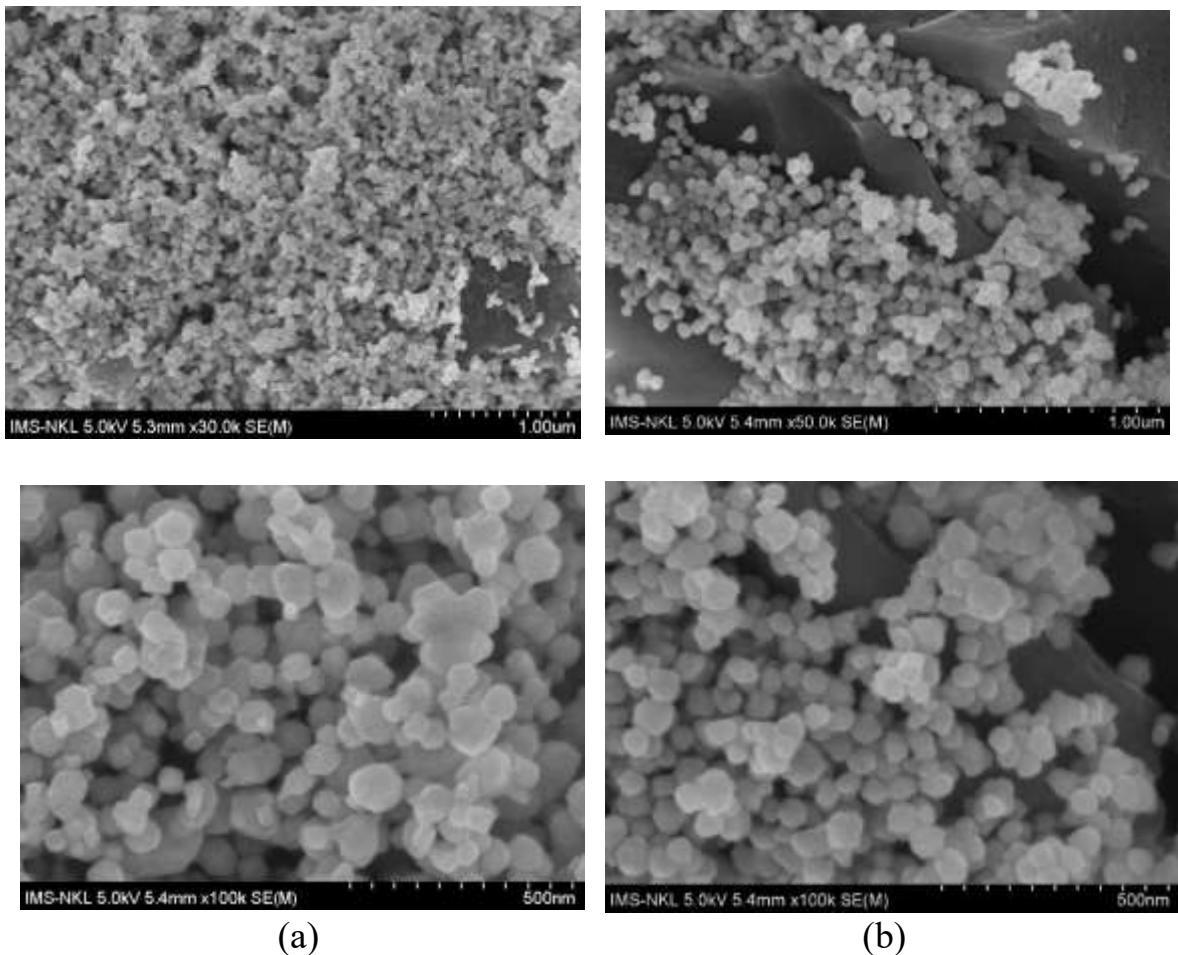
(a)



(b)

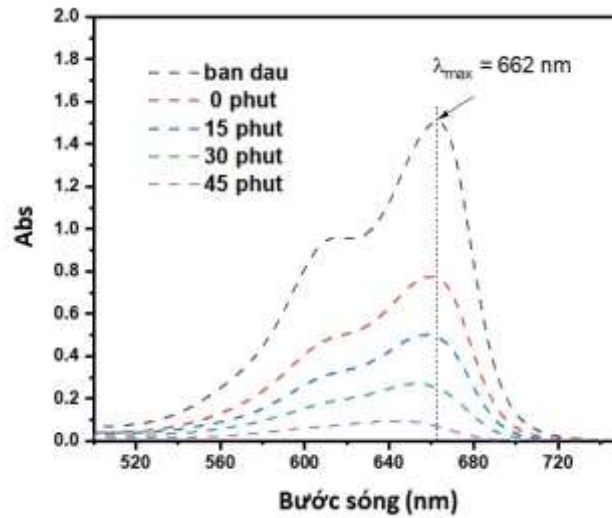
Hình 3.24. Giản đồ XRD của vật liệu $\text{Cu}_2\text{O}/\text{AC}$ chế tạo được với hàm lượng AC khác nhau: $m_{\text{AC}} = 0,05 \text{ g}$ (a) và $m_{\text{AC}} = 0,2 \text{ g}$ (b).

Kết quả cho thấy, sau khi tổng hợp vật liệu Cu_2O trên nền AC thì vật liệu tạo thành đều là phổ đặc trưng của vật liệu Cu_2O cho thấy phản ứng đã xảy ra hoàn và với điều kiện tối ưu, hàm lượng AC từ 0,05-0,2 gam lượng Cu^{2+} bị khử hoàn toàn về Cu^+ . Hình ảnh SEM (xem Hình 3.25) cho thấy, vật liệu trên nền AC có kích thước hạt đồng đều, bề mặt nhẵn, kích thước dao động 20-50nm. Khi cho hàm lượng AC nhỏ thì vật liệu Cu_2O được tổng hợp đã bao phủ kín bề mặt AC điều khi cho hàm lượng AC tăng lên 0,2 gam thì lượng vật liệu Cu_2O tạo thành vẫn còn khoảng trống.

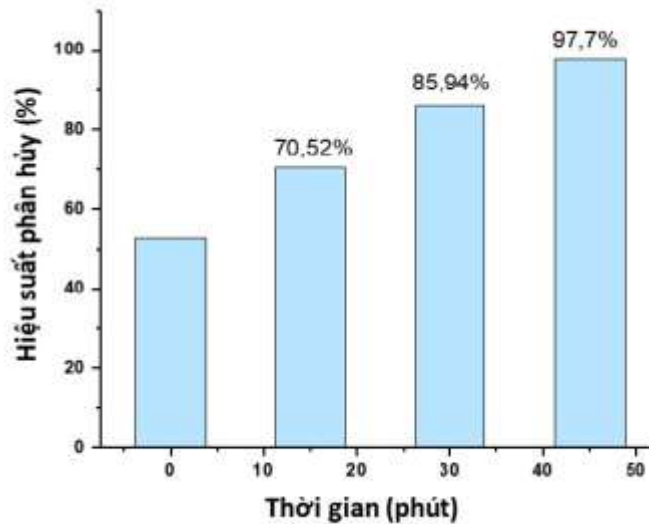


Hình 3.25. Ảnh SEM của vật liệu $\text{Cu}_2\text{O}/\text{AC}$ chế tạo được với hàm lượng AC khác nhau: $m_{\text{AC}} = 0,05 \text{ g}$ (a) và $m_{\text{AC}} = 0,2 \text{ g}$ (b).

3.4.2. Khả năng xúc tác quang phân hủy MB của vật liệu $\text{Cu}_2\text{O}/\text{AC}$ trong môi trường nước



Hình 3.26. Phổ UV-Vis của dung dịch MB sau khi bị phân hủy quang học dưới ánh sáng mặt trời mô phỏng với hạt nano $\text{Cu}_2\text{O}/\text{AC}$ làm chất xúc tác.



Hình 3.27. Hiệu suất quang phân hủy MB dưới ánh sáng mặt trời mô phỏng với hạt nano $\text{Cu}_2\text{O}/\text{AC}$ làm chất xúc tác.

Phổ UV-Vis của dung dịch MB sau khi bị phân hủy quang học dưới ánh sáng mặt trời mô phỏng với hạt nano $\text{Cu}_2\text{O}/\text{AC}$ làm chất xúc tác được trình bày trên Hình 3.26 và hiệu suất trên hình 3.27. Kết quả cho thấy, vật liệu $\text{Cu}_2\text{O}/\text{AC}$ có khả năng hấp phụ cực đại sau 8 giờ để trong bóng tối, lượng hấp phụ đạt 4,67 mg/L. Sau đó sự phân hủy xanh methylen (MB) được nghiên cứu trong 45 phút sau khi được hấp phụ đạt cực đại trong bóng tối dưới bức xạ ánh sáng khả

kiến đề xác định hoạt tính quang xúc tác của Cu_2O . Hiệu suất phân hủy MB của $\text{Cu}_2\text{O}/\text{AC}$ sau 15, 30 và 45 phút là 70,52%, 85,94% và 97,7% như được hiển thị trong Hình 3.27. Điều này chứng tỏ vật liệu $\text{Cu}_2\text{O}/\text{AC}$ có khả năng xúc tác quang.

KẾT LUẬN

Trong quá trình thực hiện đề tài nghiên cứu luận văn, em thu được một số kết quả như sau:

1. Đã tách chiết polyphenol từ lá bàng bằng phương pháp truyền thống kết hợp siêu âm. Quá trình tách chiết được tối ưu với các điều kiện sau: (i) tỉ lệ dung môi: Ethanol/nước=50/50; (ii) thời gian siêu âm: 20 phút; (iii) nhiệt độ chiết: 60°C; (iv) thời gian chiết: 30 phút. Hàm lượng polyphenol thu được sau khi chiết đạt 13001,321mg/l.

2. Đã tổng hợp được vật liệu Cu₂O bằng phản ứng khử trong dung dịch sử dụng tác nhân khử là dịch chiết lá bàng với các điều kiện tối ưu như sau: (i) tỉ lệ dịch chiết/dung dịch Cu²⁺: 0,5; (ii) tỉ lệ chất phân tán EG: 12,5%; (iii) nhiệt độ tạo nano Cu₂O: 60°C; (iv) thời gian phản ứng: 60 phút. Vật liệu nano Cu₂O tạo thành có dạng hình cầu với kích thước từ 50-100 nm, có tính chất đặc trưng được đánh giá qua XRD, SEM, EDX, UV-Vis.

Đã tổng hợp được vật liệu nano Cu₂O trên nền AC (nano Cu₂O/AC) bằng phản ứng khử trong dung dịch sử dụng tác nhân khử là dịch chiết lá bàng.

3. Đã nghiên cứu khả năng xúc tác quang của vật liệu nano Cu₂O và vật liệu nano Cu₂O/AC. Vật liệu nano Cu₂O có khả năng phân hủy MB nhanh sau 10 phút chiếu xạ và hiệu suất quang phân hủy đạt ~ 72% sau 120 phút. Vật liệu nano Cu₂O/AC có khả năng hấp phụ và xúc tác quang với hiệu suất đạt 97% sau 45 phút.

4. Đã có 01 công trình công bố trên tạp chí Discover Applied Sciences.

KIẾN NGHỊ

Nano Cu_2O có rất nhiều ứng dụng trong cuộc sống và trong công nghiệp. Có rất nhiều phương pháp để tổng hợp nano Cu_2O trong đó tổng hợp nano Cu_2O bằng con đường sử dụng dịch chiết thực vật là một hướng nghiên cứu còn mới mẻ. Mặt khác, Việt Nam là một nước có khí hậu nhiệt đới gió mùa nên hệ thực vật ở đây cực kỳ phong phú, đa dạng. Trên cơ sở của nghiên cứu này chúng tôi kiến nghị tiếp tục nghiên cứu tổng hợp nano Cu_2O bằng con đường sử dụng dịch chiết thực vật như sử dụng các loại lá khác như lá chè, quế, ổi,... để tổng hợp nano Cu_2O . Bởi đây là con đường an toàn, ít tốn kém. Đặc biệt hiện nay việc tổng hợp ra ra hạt nano Cu_2O sạch, giá thành rẻ để ứng dụng trong các lĩnh vực của đời sống, nhất là ứng dụng trong y sinh học đang được quan tâm và phát triển.

DANH MỤC CÔNG TRÌNH LIÊN QUAN ĐẾN LUẬN VĂN

1. T.H.P. Nguyen, T.P. Nguyen, T.A.T. Nguyen, T.D. Nguyen, S.W. Chang, D.D. Nguyen, D.D. La, 2024, *Terminalia catappa* leaf extract as a bio-reducing agent to synthesize Cu₂O nanoparticles for methylene blue photodegradation, *Discover Applied Sciences*, 6(6), p 309. DOI: 10.1007/s42452-024-05990-3.

Research

***Terminalia catappa* leaf extract as a bio-reducing agent to synthesize Cu₂O nanoparticles for methylene blue photodegradation**

Thi Hoai Phuong Nguyen^{1,5} · Thi Phuong Nguyen² · Thi Anh Thu Nguyen³ · Tien Dung Nguyen⁴ · S. Woong Chang⁵ · D. Duc Nguyen^{5,6} · D. Duong La²

Received: 15 March 2024 / Accepted: 23 May 2024

Published online: 05 June 2024

© The Author(s) 2024 [OPEN](#)

Abstract

The large tree species *Terminalia catappa* is a member of the *Combretaceae* family and is mainly found in tropical climates. They are commonly cultivated for shade because they have huge, dense foliage. Numerous polyphenols, including flavonoids, tannins, saponins, and phytosterols, are present in the leaves. In this study, the green chemical method was used to extract polyphenols from dried green almond leaves. They were employed in the synthesis of Cu₂O nanoparticles as a reducing agent. FTIR and UV–Vis were used to describe the leaf extract of *Terminalia catappa* after the chlorophyll was removed. Copper salt was used to create Cu₂O nanoparticles via a reduction process. The extract's potential for photocatalytic dye degradation has also been explored. The obtained Cu₂O had a spherical shape with dimensions of 50–100 nm, and its band gap energy reached 1.945 eV to remove methylene blue from aqueous media under visible light irradiation conditions. At an initial MB concentration of 10 ppm, the decomposition efficiency reached 71.99% after only 2 h of exposure to simulated sunlight. The decomposition process occurred according to a pseudo-first-order kinetic model with a rate constant of 0.0084 min⁻¹.

Article Highlights

- Ultrasound-assisted polyphenol extraction from *Terminalia catappa* leaves for green synthesis of Cu₂O nanoparticles.
- Cu₂O nanoparticles, synthesized using these polyphenols, exhibit efficient photocatalytic activity.
- Photodegradation of methylene blue under simulated sunlight achieved 71.99% efficiency in 2 h.
- Green chemistry approach with natural extracts offers eco-friendly synthesis methods.

Keywords Ultrasound · Extraction · Polyphenol · *Terminalia catappa* · Cu₂O nanoparticle

✉ D. Duc Nguyen, nguyensyduc@gmail.com; ✉ D. Duong La, duc.duong.la@gmail.com; Thi Hoai Phuong Nguyen, hoaiphuong1978@gmail.com; Thi Phuong Nguyen, nguyenphuongmta95@gmail.com; Thi Anh Thu Nguyen, anhtu210.279@gmail.com; Tien Dung Nguyen, dungnt@hnue.edu.vn | ¹Department of Chemistry and Environment, Joint Vietnam-Russia Tropical Science and Technology Research Center, 63 Nguyen Văn Huyen, Cau Giay, Hanoi, Vietnam. ²Institute of Chemistry and Materials, 17 Hoang Sam, Cau Giay, Hanoi, Vietnam. ³Faculty of Chemical Technology, Hanoi University of Industry, 298 Cau Dien, Bac Tu Liem, Hanoi, Vietnam. ⁴Department of Chemistry, Hanoi National University of Education, 136 Xuan Thuy, Cau Giay, Ha Noi, Vietnam. ⁵Department of Environmental Energy Engineering, Kyonggi University, Suwon, Republic of Korea. ⁶Institute of Applied Technology and Sustainable Development, Nguyen Tat Thanh University, Ho Chi Minh City 700000, Vietnam.



1 Introduction

Polyphenols are aromatic compounds containing hydroxyl groups directly attached to benzene rings, and they are found in many plants, such as vegetables, fruits [1–3], flowers [4, 5], and some parts of plants [6–8]. Depending on the number and interaction position of OH groups with the chemical framework, the physicochemical properties or biological activity change. Polyphenols play a vital role in plant life, such as creating characteristic colors and protecting plants from the harmful effects of insects, oxidation, and ultraviolet rays [9]. In medicine, polyphenols are natural compounds with many effects, such as potent antioxidant [10, 11], anti-inflammatory [12–14], antibacterial [15–17], anti-aging [18, 19], and anti-cancer [20–23]. More than 10,000 polyphenol compounds have been found in various plant species. Polyphenols may be classified into different groups based on the number of phenol rings they contain and the structural elements that bind these rings to one another. The main classes include phenolic acids, flavonoids, stilbenes, and lignans.

Research on the extraction, enrichment, and purification of biologically active natural compounds is essential in modern pharmaceuticals and medicine. Recently, scientists have expanded the application range of natural compounds in many fields, such as environmental treatment and control, oil additives, and metal anti-corrosion additives. Natural compounds can be extracted from various sources, including plants, animals, bacteria, and fungi. Scientists separate substances, enrich compounds, or purify useful active substances from plant sources to effectively make the most of available natural sources. Many extraction methods have been used to obtain polyphenols from different plant sources [3, 4, 12, 24]. The efficiency of the extraction process depends on many factors, such as the nature of the plant, the solvent, the ratio of solvent and raw material, temperature, extraction time, etc. In addition, additional steps must be taken to remove other compounds and impurities. Polyphenol extraction techniques are diverse and can be combined, including thermal extraction [25, 26], microwaves [26, 27], ultrasound [28, 29] with ionic liquid [30, 31], supercritical CO₂ [32, 33], deep eutectic solvents [28, 34, 35], etc.

Copper(I) oxide is an inorganic compound with the formula Cu₂O and one of the principal oxides of copper. Cu₂O is very stable with heat, insoluble in water, slowly soluble in concentrated alkali or ammoniac, and well soluble in acidic solutions. Depending on the particle size, cuprous oxide can have colors ranging from yellow to orange to red. In addition, particle size also affects the photochemical properties of Cu₂O. Cu₂O has a band gap energy of $E_g = 2.14$ eV at the micrometer scale. However, as the particle size decreases to the nanometer region, the size effect changes the band gap energy. Along with the development of nanotechnology, Cu₂O nanoparticles are applied in many different fields, such as catalysis [36–38], sensors [39–41], semiconductors [42, 43], solar cells [44–46], etc. Methods of synthesizing Cu₂O nanoparticles include pyrolysis [47, 48], hydrothermal [37, 49], thermal oxidation [50–52], electrochemical [53, 54], etc. In addition, the chemical reduction method with reducing agents is used to manufacture Cu₂O nanoparticles [55–58].

Over the past 10 years, nanotechnology has been regarded as one of science's most important frontiers. Numerous industrial and technological sectors, including information technology, homeland security, healthcare, energy, transportation, food safety, and environmental research, are significantly improved by nanotechnology. Its many uses and rapidly increasing market demand have opened the door for creative approaches to producing higher-quality nanomaterials. Many research projects related to the synthesis, characterization, and applications of nanoparticles have been published [59–64]. Initially, nanomaterials were synthesized using conventional synthesis techniques that required high-energy input and carcinogenic chemicals. There is a demand for environmentally safer synthesis techniques because of the pollution that traditional synthesis methods produce. Natural agents are used in green nanomaterial synthesis methods to produce nanomaterials [65]. Green synthesis uses low-energy techniques and naturally available starting materials to produce nanomaterials with the same effectiveness as classic synthesis but more sustainably. Therefore, including green synthesis offers a possible way around the drawbacks of conventional synthesis techniques. Recently, scientists have been interested in using natural compounds as reactants in chemical reactions in green chemistry processes. For example, Cu₂O-based nanocomposites have been synthesized using *Commelina benghalensis* leaf extract and oolong tea leaf extract [66–68]. These are some of the many raw material sources for extracting natural polyphenols as reducing agents in synthesizing nanomaterials [69–71]. To date, plant species containing many polyphenols have been exploited. However, the extraction of polyphenols from *Terminalia catappa* leaves as a synthetic agent for Cu₂O nanoparticles has yet to be evaluated. In this study, polyphenols from *Terminalia catappa* leaf extract are considered green reducing agents to synthesize Cu₂O nanoparticles for the photocatalytic decomposition of toxic organic compounds in water.

2 Experiments and methods

2.1 Chemical

Ethanol (C₂H₅OH, 95%), Chloroform (CHCl₃, 98%), Sodium carbonate (Na₂CO₃, 99.5%), Copper (II) sulfate pentahydrate (CuSO₄·5H₂O, 98.0%), Potassium sodium tartrate tetrahydrate (KNaC₄H₄O₆·4H₂O, 99.0%), Ethylene Glycol (C₂H₆O₂, 99.5%) and Sodium chloride (NaCl, 99.5%) were purchased from Macklin Company (China). Sodium hydroxide (NaOH, 97.0%), Gallic acid (C₇H₆O₅, 98.5%) and Folin-Ciocalteu's phenol reagent (2N) were purchased from Sigma-Aldrich (USA).

2.2 Preparation of the *Terminalia catappa* extract

The *Terminalia catappa* shoots were harvested in the summer. Leaves were cut to about 1 cm, dried under dry air for 72 h, and ground to 100 μm. Disperse the dry leaf powder in a water/ethanol mixture (v/v: 1/1) at a ratio of 50 g/L under ultrasound for 30 min. The suspension was heated at 60 °C for 2 h and filtered to remove the residue. Chloroform is used to remove chlorophyll in the extract. The infrared spectrum of polyphenols extracted from *Terminalia catappa* in the range of 4000–400 cm⁻¹ demonstrates the presence of characteristic functional groups. Polyphenol content was determined using the Folin-Ciocalteu method by UV-Vis spectroscopy at 713 nm. The equation for determining polyphenol concentration is shown as follows: $C = 25,302 * Abs - 0.3903$ ($R^2 = 0.9916$).

2.3 Synthesis of Cu₂O nanoparticles

100 ml of the solution mixture containing 7.055 g KNaC₄H₄O₆·4H₂O and 2 g NaOH was slowly added (5 ml per minute) into 50 ml of 0.5 M CuSO₄ solution under circular stirring conditions. Then, 50 ml of ethylene glycol was added to the mixture and stirred for 10 min. 50 ml of purified extract is gradually dropped into the stirring suspension, raising the temperature to 60 °C. After 60 min, the precipitate was collected and washed with distilled water three times (250 ml/time). The purified Cu₂O nanoparticle was dried in Ar gas at 80 °C for 24 h.

2.4 Characterization of Cu₂O nanoparticles

The material's morphology was observed using scanning electron microscopy (SEM) techniques with magnification capabilities up to 100,000 times. The crystal structure of the Cu₂O nanoparticles was analyzed through an X-ray diffraction (XRD). At 1.54 Å in a copper X-ray tube (Cu-Kα), the device is operated at 44 mA and 40 kV in the range (2θ) from 10° to 80°. The optical absorption characteristics of the Cu₂O nanoparticle were determined by ultraviolet-visible diffuse reflectance spectroscopy (UV-Vis DRS) in the range of 200–800 nm.

2.5 Removing methylene blue with Cu₂O photocatalyst

The photocatalytic activity of the prepared Cu₂O nanoparticle: In each typical experiment, 25 mg Cu₂O nanoparticle was exposed to 50 mL of 10 ppm MB solution in a transparent glass tube. The adsorption process took place in the dark after 30 min. Then, the glass tubes are put into the lighting cabinet, using the light source as a Xenon lamp under air circulation conditions. The MB solution was removed from the mixture after a predetermined amount of time, and the concentration was measured using UV-Vis photometry on UV-Vis DV-8200 equipment (Drawell). The equation to determine MB concentration was built as follows: $C = 6.3746 * Abs - 0.2229$ ($R^2 = 0.9938$) where C is the concentration of MB solution, ppm; Abs is the light absorption intensity at λ = 662 nm.

The degradation efficiency of MB in the presence of a catalyst is calculated according to the formula:

$$H(\%) = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \times 100\% \quad (1)$$

The MB removal data by photocatalysis were fed into a pseudo-first-order kinetic model for kinetic analysis:

$$-\ln \frac{C_t}{C_0} = k_1 \cdot t \quad (2)$$

where C_0 and C_t are concentrations of MB (ppm) initially and at time t , and k_1 is the constant reaction rate.

3 Results and discussion

3.1 Characterization of the *Terminalia catappa* extract

The polyphenols isolated from *Terminalia catappa* are shown in Fig. 1a, illustrating the existence of distinctive functional groups. A prominent obtuse peak is detected at 3219 cm^{-1} in the wavenumber range. The symmetric and asymmetric relaxation vibrations of the polymer hydroxyl group (O–H), or H-bond relaxation, are represented by the range $3400\text{--}3200 \text{ cm}^{-1}$ and are typical of polyphenolic compounds [72]. A vibration that may be detected at 1713 cm^{-1} suggests that the six-carbon aromatic ring has a relationship with the --C=O group [73]. Further evidence for the presence of the --CH-- group of methylene on aromatic rings stretching comes from deformation fluctuations at wave numbers 1440 cm^{-1} in the regions $1430\text{--}1470 \text{ cm}^{-1}$, which is attributed to C–H linkage [74]. The area spanning from 1000 to 1100 cm^{-1} is commonly called the fingerprint zone due to the abundance of distinctive low-intensity single bands linked to particular functional groups within this range. A vibration at 1052 cm^{-1} is associated with the --C--O--C-- stretching [75]. Ultimately, the phenyl radical's C–H bond can be attributed to the wavenumber at 745 cm^{-1} [76].

The UV–Vis photometric spectrum of *Terminalia catappa* leaf extract is shown in Fig. 1b. On the spectrum, two adjacent peaks at 220 nm and 259 nm are believed to be characteristic of polyphenols in *Terminalia catappa* leaves. In addition, a lower peak at 379 nm was also observed. Polyphenol content in *Terminalia catappa* extract was calculated through the equation to determine polyphenol concentration by UV–Vis photometric method. The result of polyphenol concentration in *Terminalia catappa* extract was $24,291 \text{ mg/L}$.

3.2 Characterization of Cu_2O nanoparticle

Post-visual inspection and UV–Vis spectral analysis were utilized to confirm the synthesis of Cu_2O nanoparticles. The creation of Cu_2O nanoparticles is tentatively confirmed by the constant color shift to brick red after heating the *Terminalia catappa* leaf extract and copper sulfate solution. It also shows that during the manufacturing process, the phenolic compounds change the valency of copper from 2 to 1. Figure 2 shows the spectra of the leaf extract from *Terminalia catappa* and the Cu_2O nanoparticles between 190 and 590 nm . The extract's inherent phenolic moieties underwent an

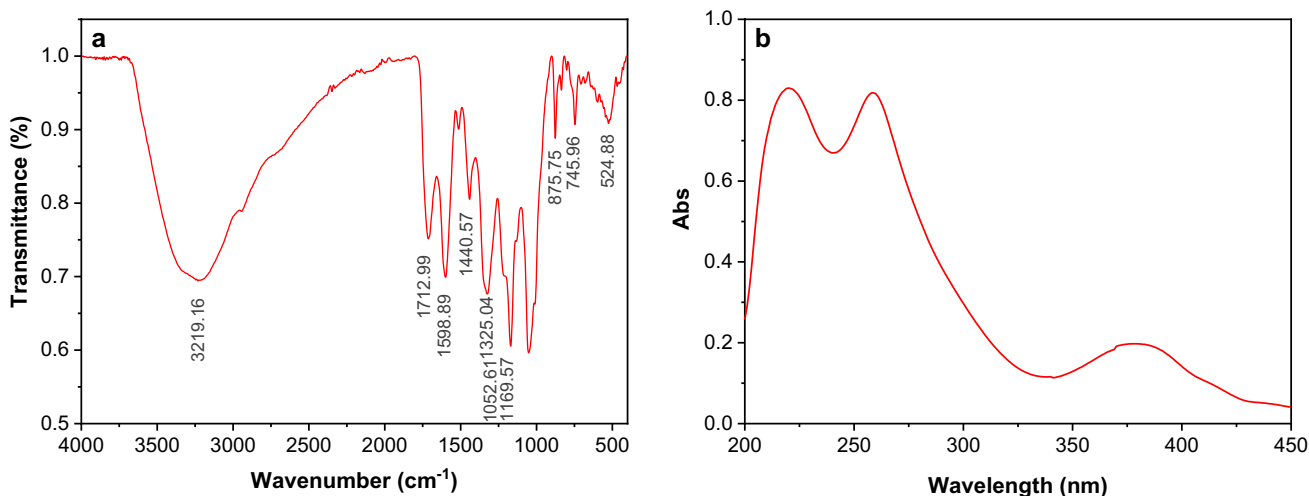
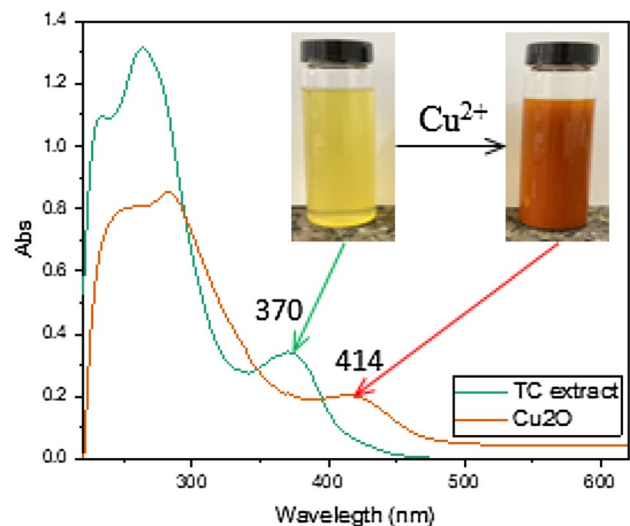
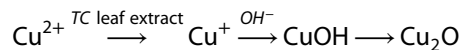


Fig. 1 FTIR spectroscopy (a) and UV–Vis spectroscopy (b) of polyphenol from *Terminalia catappa*

Fig. 2 UV–Vis spectra of *Terminalia catappa* leaf extract and Cu₂O nanoparticle



electronic transition, either from π to π^* or from n to π^* , as shown by the absorption double peaks seen in both spectra at 234 nm/264 nm and 256/283 nm. The formation of Cu₂O nanoparticles was recorded when a broad peak appeared at 414 nm. At the same time, the narrow peak at 370 nm in the spectrum of *Terminalia catappa* leaf extract disappeared. This confirms that the production of Cu₂O nanoparticles is aided by reducing agents found in *Terminalia catappa* leaf extract. Monitoring the phenomenon during the formation of Cu₂O is recorded in Fig. 2. The hypothesis about the formation process of Cu₂O is explained [77, 78]. The predicted mechanism for the formation of Cu₂O nanoparticles can be given as follows:



The particle size of Cu₂O nanoparticles depends mainly on the synthesis mode, including initial concentration, surfactant content, stirring speed, etc. Meanwhile, the material particle shape depends on the above factors and the selected reducing agent. The SEM image of Cu₂O nanoparticle obtained by the reduction method with *Terminalia catappa* leaf extract is shown in Fig. 3. The morphology of the created Cu₂O at 60 °C has a uniform round sphere shape. Particle size distribution ranges from 50 to 150 nm. Cu₂O nanoparticles synthesized at 40 °C have a uniform morphology, but their size ranges from a few dozen nanometers to more than 150 nm. Meanwhile, Cu₂O nanoparticles obtained at higher temperatures (80 and 95 °C) tended to be heterogeneous in morphology and size. The sample synthesized at 95 °C also shows cubic and obtuse cubic crystals.

Most studies have used ethylene glycol as a stabilizer in the synthesis of nanoparticles. Some other studies use EG as a size control agent for nanoparticles [79–82]. The results of investigating the influence of EG on the state of Cu₂O nanoparticles are shown on the SEM image in Fig. 4. For the sample without EG, the obtained Cu₂O nanoparticles were uneven; the nanoparticle surface was rough and tended to mechanical instability. The presence of EG in the reaction mixture helps the formed Cu₂O nanoparticles have a uniform size and smooth surface, which can create higher mechanical strength.

The Cu₂O's crystal structure was observed by examining the XRD pattern (Fig. 5a). The 2θ diffraction peaks at 29.6°, 36.5°, 42.4°, 61.5°, 73.7°, and 77.6°, respectively, are in excellent accord with the standard cards (JCPDS file no. 05-0667) of Cu₂O [37, 47]. These correspond to the [110], [111], [200], [220], [311] and [222] crystal planes of Cu₂O [37, 50, 53]. The absence of Cu, CuO, and Cu(OH)₂ diffraction peaks suggests that the produced Cu₂O nanoparticle are in their pure crystal phase. Furthermore, the sharp crystallinity of the products was demonstrated. The Cu₂O nanoparticle's chemical composition was determined using the energy-dispersive X-ray method. The results of determining the elemental content shown on the EDX spectrum (Fig. 5b) show the existence of two elements, Cu and O, with respective masses of 80.31% and 9.67% (elemental ratio is approximately 2:1), similar to the phase composition in the XRD data.

The optical properties of the material were also evaluated through the UV–Vis DRS spectrum. The results presented in Fig. 6 show that the band gap energy E_g of Cu₂O nanoparticle, calculated according to the formula of Tauc, is 1.945 eV, respectively, with the highest adsorption intensity at wavelength 477 nm. The results on the band gap energy of Cu₂O nanoparticle obtained are equivalent to previous publications [83–85]. Cu is a transition metal

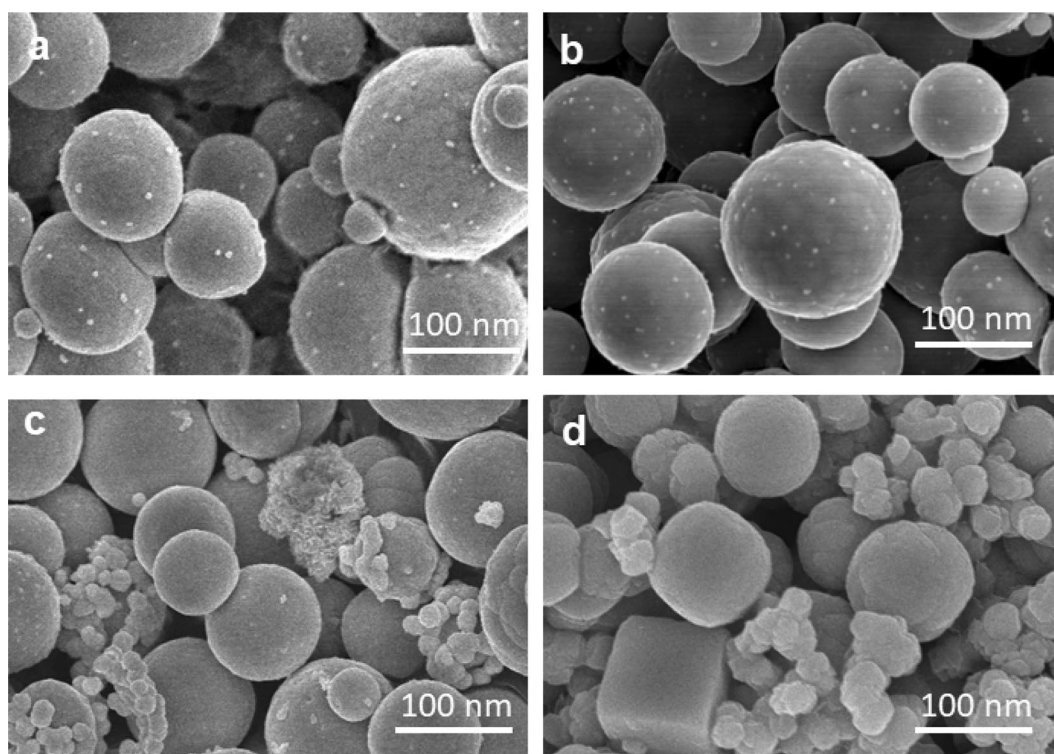


Fig. 3 The SEM images of Cu₂O nanoparticle with different synthesis temperatures: 40 °C (**a**), 60 °C (**b**), 80 °C (**c**), and 95 °C (**d**)

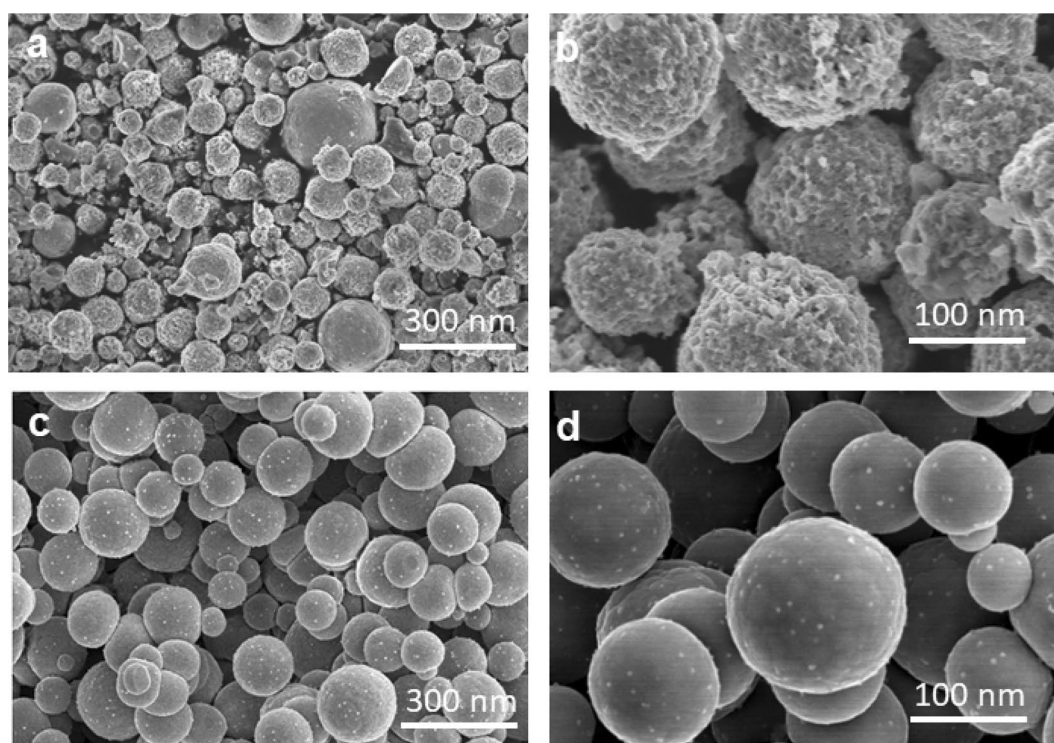


Fig. 4 The SEM images of Cu₂O nanoparticle without (**a**, **b**) and with ethylene glycol (**c**, **d**)

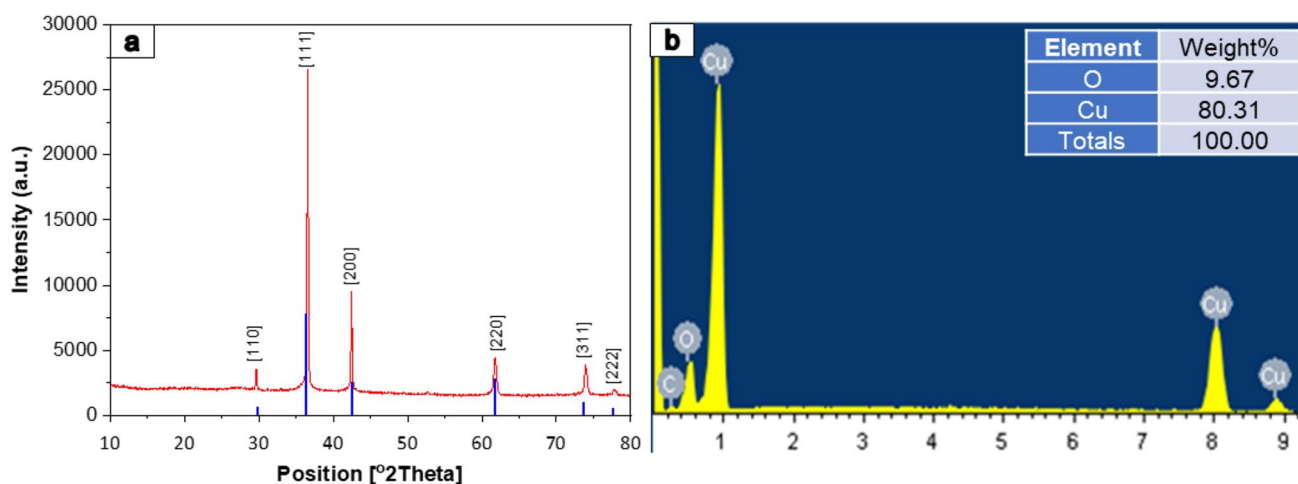


Fig. 5 The XRD pattern (a) and EDX spectrum (b) of Cu₂O nanoparticle

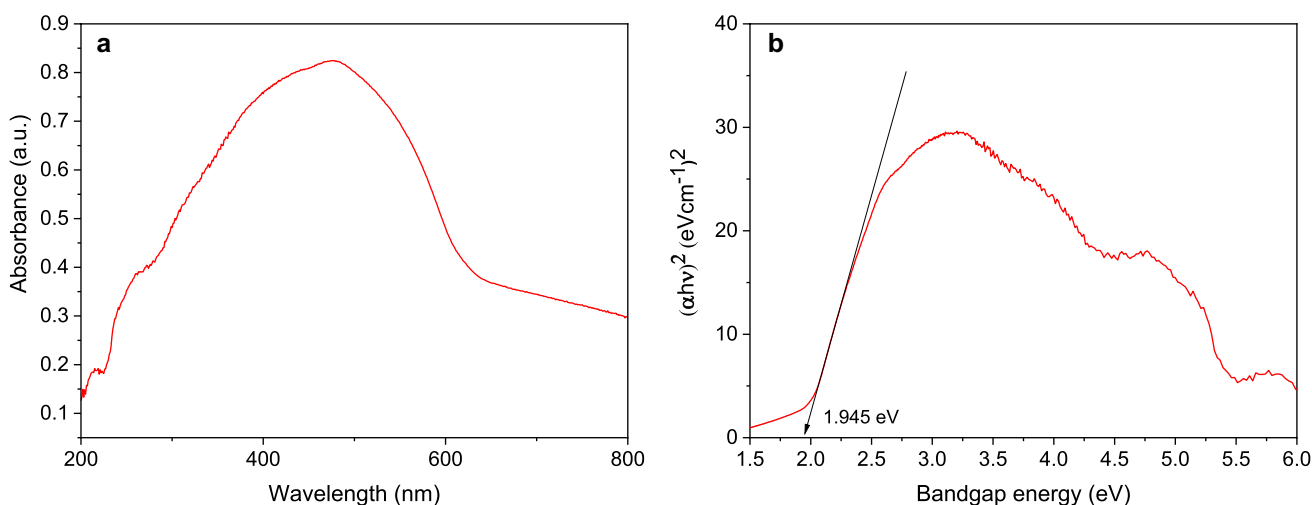


Fig. 6 The UV-Vis DRS spectrum (a) and band gap energy diagram (b) of Cu₂O nanoparticle

element. Although the outermost electron is distributed in the $4s^1$ layer, it belongs to the d subshell, so this single electron can easily change its energy level to achieve photocatalytic activity and is well represented in the visible region.

3.3 Removing methylene blue with nano Cu₂O photocatalyst

The photocatalytic ability of Cu₂O nanoparticle to oxidize dye (methylene blue) was evaluated under simulated sunlight conditions. Experimental conditions were set up, including an initial MB concentration of 10 ppm, catalyst content of 0.5 g/L, and Xenon lamp power of 300 W.

The results showed that MB decomposed quickly after 10 min of irradiation and the photodegradation efficiency reached ~72% after 120 min (Fig. 7a). It can be said that the photocatalytic efficiency of MB decomposition of biologically synthesized Cu₂O nanoparticles using *Terminalia catappa* leaf extract is comparable to researched and published works as shown in Table 1.

Theoretically, adsorbed O₂ and focused electrons on the Cu₂O surface may react to form $\cdot O_2^-$ under simulated sunlight. Following that, hydrogen peroxide (H₂O₂) and hydroxyl radical ($\cdot OH$) are produced when $\cdot O_2^-$ reacts with H₂O. This explains why Cu₂O nanoparticle has a high activity in breaking down MB. O₂⁻ and OH are the main reaction types of MB degradation, and the following reactions illustrate the photocatalytic process of MB by Cu₂O nanoparticle:

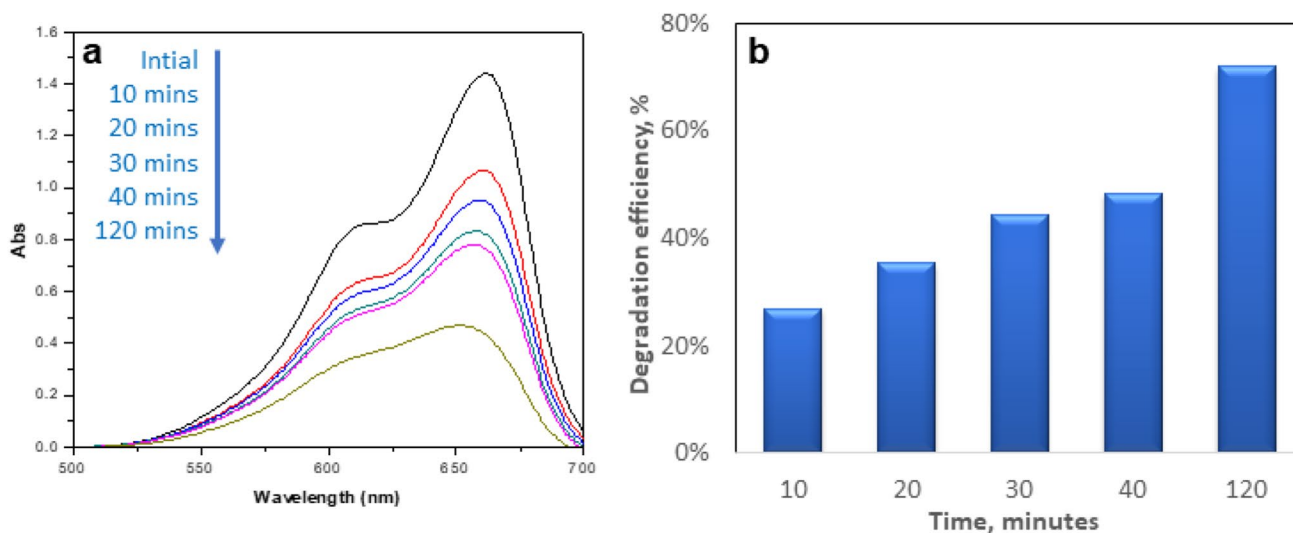


Fig. 7 The UV-Vis spectrum (a) and efficiency of photodegraded MB solution under simulated sunlight with Cu₂O nanoparticle as catalyst

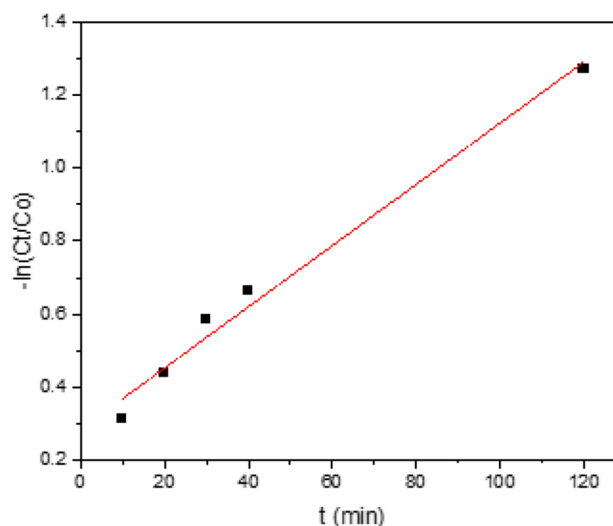
Table 1 Comparative photodegradation of MB by Cu₂O photocatalyst synthesized from different methods

Materials	Synthesizing routes	MB removal efficiency	References
Cu ₂ O	Green synthesis (<i>T. arjuna</i> bark extract)	65% after 600 min	[86]
Cu ₂ O	Guava fruit juice solution	91% after 60 min	[87]
Cu ₂ O thin films	DC magnetron sputtering system	100% after 105 min	[88]
Cu ₂ O films	Electrodeposition	89% after 180 min	[89]
Cu ₂ O	Green synthesis <i>Terminalia catappa</i> leaf extract	72% after 120 min	This work



Methylene blue (MB) degradation was investigated for up to 4 h under visible light irradiation to determine the photocatalytic activity of Cu₂O nanoparticle. The MB decomposition efficiency of Cu₂O nanoparticle after 10, 30, and 120 min was 26.82, 44.31, and 71.99%, respectively, as shown in the graph in Fig. 7b. As illustrated in Fig. 8, the photocatalytic degradation data were computed using a pseudo-first-order reaction kinetic model. The MB decomposition rate constant (k_1) of Cu₂O nanoparticle is 0.0084 min⁻¹.

Fig. 8 The pseudo-first-order kinetic of MB degradation using Cu₂O nanoparticle photocatalyst under visible light irradiation



4 Conclusions

To sum up, polyphenols from *Terminalia catappa* leaves were extracted using a green chemical method. With the use of indirect ultrasound and heat treatment at 60 °C, the ethanol/water solvent mixture was extracted. In *Terminalia catappa* leaf extract, the polyphenol level exceeded 24 g/L, or 48% by weight. The reduction technique was utilized to produce copper(I) oxide nanoparticles using polyphenol from *Terminalia catappa* leaf extract. The generated Cu₂O nanoparticle was appropriately characterized using physicochemical techniques. The obtained Cu₂O nanoparticle showed a spherical shape morphology with particle sizes between 50 and 150 nm. In the visible spectrum, the produced Cu₂O nanoparticle exhibits strong photocatalytic activity. In 2 h, the Cu₂O nanoparticle's MB breakdown efficiency at a concentration of 10 ppm in simulated sunlight was 71.99%. The earth's environment is affected when natural components are used as chemical agents in the synthesis of products. Thus, using *Terminalia catappa* leaf extract as a reducing agent shows promise for a green approach in real-world applications.

Author contributions Hoai Phuong Nguyen Thi: methodology, investigation, data curation, writing—original draft; Phuong Nguyen Thi: conceptualization, methodology, data curation; Anh Thu Nguyen Thi: visualization, writing—review and editing; Tien Dung Nguyen: data curation, writing—review and editing; Swoong Chang: resources, writing—review and editing; D. Duc Nguyen: conceptualization, supervision, resources, writing—review and editing; D. Duong La: conceptualization, supervision, investigation, writing—review and editing.

Funding This work is conducted and funded by the Department of Inorganic Materials, Institute of Chemistry and Materials. This work was also supported in part by the Korea Environment Industry & Technology Institute (KEITI) through the project for developing innovative drinking water and wastewater technologies, funded by the Korea Ministry of Environment (MOE) (2021002690003).

Data availability All data analysed during this study included in this article are available from the corresponding author on reasonable request.

Declarations

Competing interests The authors declare no competing interests.

Open Access This article is licensed under a Creative Commons Attribution 4.0 International License, which permits use, sharing, adaptation, distribution and reproduction in any medium or format, as long as you give appropriate credit to the original author(s) and the source, provide a link to the Creative Commons licence, and indicate if changes were made. The images or other third party material in this article are included in the article's Creative Commons licence, unless indicated otherwise in a credit line to the material. If material is not included in the article's Creative Commons licence and your intended use is not permitted by statutory regulation or exceeds the permitted use, you will need to obtain permission directly from the copyright holder. To view a copy of this licence, visit <http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>.

References

1. He X, Chen L, Pu Y, Wang H, Cao J, Jiang W. Fruit and vegetable polyphenols as natural bioactive inhibitors of pancreatic lipase and cholesterol esterase: inhibition mechanisms, polyphenol influences, application challenges. *Food Biosci.* 2023;55: 103054.
2. Chen L, Pu Y, Xu Y, He X, Cao J, Ma Y, Jiang W. Anti-diabetic and anti-obesity: efficacy evaluation and exploitation of polyphenols in fruits and vegetables. *Food Res Int.* 2022;157: 111202.
3. Xu K, Cui X, Ren X, Meng J, Fu X, Xia Q. Discovery of natural polyphenols from the wild vegetable *Suaeda salsa* L. with potential cardioprotective functions. *Food Chem.* 2023;405(Pt B): 134968.
4. Liu J-Z, Wen L-L, Tian X-L, Fu Y-J, Cui Q. An efficient two-step approach for the preparative separation and purification of eight polyphenols from *Hibiscus manihot* L. flower with high-speed countercurrent chromatography. *Arab J Chem.* 2023;16(6):104791.
5. Sanjaya SS, Park MH, Karunarathne W, Lee KT, Choi YH, Kang CH, Lee MH, Jung MJ, Ryu HW, Kim GY. Inhibition of alpha-melanocyte-stimulating hormone-induced melanogenesis and molecular mechanisms by polyphenol-enriched fraction of *Tagetes erecta* L. flower. *Phytomedicine.* 2024;126:155442.
6. Soendjaja V, Girard AL. Effects of plant polyphenols on lipid oxidation in pea and soy protein solutions. *Food Chem.* 2024;433: 137340.
7. Niu C, Dong M, Niu Y. Lead toxicity and potential therapeutic effect of plant-derived polyphenols. *Phytomedicine.* 2023;114: 154789.
8. Wen Y, Wang J, Wang F, Wu H, Zhou J, Dai Z, Guo H. Recent advances in membranes modified with plant polyphenols in wastewater treatment: a review. *Sep Purif Technol.* 2024;334:125861.
9. Tuladhar P, Sasidharan S, Saudagar P. Role of phenols and polyphenols in plant defense response to biotic and abiotic stresses. In: *Biocontrol agents and secondary metabolites.* p. 419–441; 2021.
10. Abd El-Hack ME, de Oliveira MC, Attia YA, Kamal M, Almohmadi NH, Youssef IM, Khalifa NE, Moustafa M, Al-Shehri M, Taha AE. The efficacy of polyphenols as an antioxidant agent: an updated review. *Int J Biol Macromol.* 2023;250: 126525.
11. Lang Y, Gao N, Zang Z, Meng X, Lin Y, Yang S, Yang Y, Jin Z, Li B. Classification and antioxidant assays of polyphenols: a review. *J Future Foods.* 2024;4(3):193–204.
12. Sun Y, Qi Z, Xu Y, Li C, Zhao J, Liu T. Anti-inflammatory, analgesic, antitussive and antipyretic activities of polyphenol-enriched fraction from *Nymphaea candida*. *J Ethnopharmacol.* 2024;324: 117789.
13. Khatun S, Kim T, Mollah MMI. Heat shock increases the anti-inflammatory and anti-obesity activity of soybean by increasing polyphenol, antioxidant and aglycon form isoflavones. *Heliyon.* 2023;9(11): e21944.
14. Narayanankutty A, Kunnath K, Famurewa AC, Ramesh V, Rajagopal R, Alfarhan A. Variations in the composition, cytoprotective and anti-inflammatory effects of natural polyphenols of edible oils extracted from fresh and dried coconut testa. *Physiol Mol Plant Pathol.* 2022;117:101742.
15. Lin Y, Wang R, Li X, Addo KA, Fang M, Zhang Y, Yu Y. Antibacterial mechanism of kojic acid and tea polyphenols against *Escherichia coli* O157:H7 through transcriptomic analysis. *Food Sci Human Wellness.* 2024;13(2):736–47.
16. Liu C, Dong S, Wang X, Xu H, Liu C, Yang X, Wu S, Jiang X, Kan M, Xu C. Research progress of polyphenols in nanoformulations for antibacterial application. *Mater Today Bio.* 2023;21: 100729.
17. Bilal K, Mehboob F, Akhtar N, Mirza IA, Okla MK, Dar MJ, Saleh IA, Zomot N, Fatima H. Wound healing, antioxidant and antibacterial activities of polyphenols of *Psidium guajava* L. leaves. *S Afr J Bot.* 2024;165:538–51.
18. Maleki M, Khelghati N, Alemi F, Bazdar M, Asemi Z, Majidinia M, Sadeghpour A, Mahmoodpour A, Jadidi-Niaragh F, Targhazeh N, Yousefi B. Stabilization of telomere by the antioxidant property of polyphenols: anti-aging potential. *Life Sci.* 2020;259: 118341.
19. Bucciantini M, Leri M, Scuto M, Ontario M, Trovato Salinaro A, Calabrese EJ, Calabrese V, Stefani M. Xenohormesis underlies the anti-aging and healthy properties of olive polyphenols. *Mech Ageing Dev.* 2022;202: 111620.
20. Khan H, Reale M, Ullah H, Sureda A, Tejada S, Wang Y, Zhang ZJ, Xiao J. Anti-cancer effects of polyphenols via targeting p53 signaling pathway: updates and future directions. *Biotechnol Adv.* 2020;38: 107385.
21. Farghadani R, Naidu R. The anticancer mechanism of action of selected polyphenols in triple-negative breast cancer (TNBC). *Biomed Pharmacother.* 2023;165: 115170.
22. Zeb F, Naqeeb H, Osaili T, Faris ME, Ismail LC, Obaid RS, Naja F, Radwan H, Hasan H, Hashim M, AlBlooshi S, Alam I. Molecular crosstalk between polyphenols and gut microbiota in cancer prevention. *Nutr Res.* 2024;124:21–42.
23. Liu X, Cui S, Li W, Xie H, Shi L. Elucidation of the anti-colon cancer mechanism of *Phellinus baumii* polyphenol by an integrative approach of network pharmacology and experimental verification. *Int J Biol Macromol.* 2023;253(Pt 6): 127429.
24. Qi C, Liu G, Ping Y, Yang K, Tan Q, Zhang Y, Chen G, Huang X, Xu D. A comprehensive review of nano-delivery system for tea polyphenols: construction, applications, and challenges. *Food Chem X.* 2023;17: 100571.
25. Martínez-Olivo AO, Carlos-Murillo MU, Sáyago-Ayerdi SG, Sánchez-Burgos JA, Zamora-Gasga VM. Optimization of ultrasonic extraction for enhanced polyphenol profile and antioxidant capacity in mango seeds: a comparative study with thermal extraction. *Food Chem Adv.* 2023;3:100480.
26. Xiaokang W, Lyng JG, Brunton NP, Cody L, Jacquier JC, Harrison SM, Papoutsis K. Monitoring the effect of different microwave extraction parameters on the recovery of polyphenols from shiitake mushrooms: comparison with hot-water and organic-solvent extractions. *Biotechnol Rep (Amst).* 2020;27: e00504.
27. Jovanović AA, Vajić U-JV, Mijin DZ, Zdunić GM, Šavikin KP, Branković S, Kitić D, Bugarski BM. Polyphenol extraction in microwave reactor using by-product of *Thymus serpyllum* L. and biological potential of the extract. *J Appl Res Med Aromat Plants.* 2022;31:100417.
28. Zhang XJ, Liu ZT, Chen XQ, Zhang TT, Zhang Y. Deep eutectic solvent combined with ultrasound technology: a promising integrated extraction strategy for anthocyanins and polyphenols from blueberry pomace. *Food Chem.* 2023;422: 136224.
29. Santos LG, Martins VG. Optimization of the green extraction of polyphenols from the edible flower *Clitoria ternatea* by high-power ultrasound: a comparative study with conventional extraction techniques. *J Appl Res Med Aromat Plants.* 2023;34:100458.
30. Ettoumi FE, Zhang R, Belwal T, Javed M, Xu Y, Li L, Weide L, Luo Z. Generation and characterization of nanobubbles in ionic liquid for a green extraction of polyphenols from *Carya cathayensis* Sarg. *Food Chem.* 2022;369: 130932.

31. Barrulas RV, Paiva TG, Corvo MC. NMR methodology for a rational selection of ionic liquids: extracting polyphenols. *Sep Purif Technol.* 2019;221:29–37.
32. Fernández-Acosta K, Salmeron I, Chavez-Flores D, Perez-Reyes I, Ramos V, Ngadi M, Kwofie EM, Perez-Vega S. Evaluation of different variables on the supercritical CO₂ extraction of oat (*Avena sativa* L.) oil; main fatty acids, polyphenols, and antioxidant content. *J Cereal Sci.* 2019;88:118–24.
33. Kuš PM, Jerković I, Aladić K, Jokić S. Supercritical CO₂ and ultrasound extraction and characterization of lipids and polyphenols from *Phacelia tanacetifolia* Benth. pollen. *Ind Crops Products.* 2023;206:117.
34. Aktas H, Kurek MA. Deep eutectic solvents for the extraction of polyphenols from food plants. *Food Chem.* 2024;444: 138629.
35. Wang W, Pan Y, Zhao J, Wang Y, Yao Q, Li S. Development and optimization of green extraction of polyphenols in *Michelia alba* using natural deep eutectic solvents (NADES) and evaluation of bioactivity. *Sustain Chem Pharm.* 2024;37:101425.
36. Nguyen Thi L, Nguyen Thi Tuyet M, Dang Thi Minh H, Tran Thi Thu H, Nguyen Kim N, Trinh Xuan A, Ta Ngoc D, Huynh Dang C, Nguyen Cong T, Luu Thi Lan A. Synthesis of Cu₂O and Cu₂O-C₃N₄ nanomaterials for the photodegradation of organic dyes under visible light irradiation. *Vietnam J Catal Adsorpt.* 2021;10(3):65–70.
37. Chen X, Cui K, Hai Z, Kuang W, Wang L, Zhang J, Tian X. Hydrothermal synthesis of Cu₂O with morphology evolution and its effect on visible-light photocatalysis. *Mater Lett.* 2021;297:129921.
38. Wang J, Fu T, Meng F, Zhao D, Chuang SSC, Li Z. Highly active catalysis of methanol oxidative carbonylation over nano Cu₂O supported on micropore-rich mesoporous carbon. *Appl Catal B Environ.* 2022;303:120890.
39. Li N, Hu J, Li J, Cheng M, Wei T, Liu Q, Wang R, Li W, Ling Y, Zhang Y, Liu B. Cu-MOF-74-derived Cu₂O/CuO-C nanocomposite as an effective chemiresistive sensor for detection of NO₂ at room temperature. *J Alloys Compd.* 2024;976:173074.
40. Wang N, Tao W, Gong X, Zhao L, Wang T, Zhao L, Liu F, Liu X, Sun P, Lu G. Highly sensitive and selective NO₂ gas sensor fabricated from Cu₂O-CuO microflowers. *Sens Actuators B Chem.* 2022;362:131803.
41. Fujita Y, Yamasaki A, Nitta R, Kubota Y, Katayanagi Y, Matsushita N. Cu₂O films without impurities fabricated via the mist spin spray technique using a mixed alkaline solution for flexible glucose sensors. *Thin Solid Films.* 2023;787:140123.
42. Ma J, Zhong W, You L, Pei Y, Lu C, Xiao Z, Shen Z, Jiang X, Qian N, Liu X, Zhang S. Band bending caused by forming heterojunctions in Cu-Cu₂O/rGO-NH₂ semiconductor materials and surface coordination of N-methylimidazole, and the intrinsic nature of synergistic effect on the catalysis of selective aerobic oxidation of alcohols. *Appl Surf Science.* 2022;605:154563.
43. Khakzad A, Ebrahimian Pirbazari A, Esmaeili Khalil Saraei F, Aroon MA. Combination of Cu₂O semiconductor with reduced graphene oxide nanocomposites for boosting photocatalytic performance in degradation of organic pollutant. *Phys B Condens Matter.* 2021;603:412736.
44. Lakshmanan A, Alex ZC, Meher SR. Cu₂O thin films grown by magnetron sputtering as solar cell absorber layers. *Mater Sci Semicond Process.* 2022;148:106818.
45. Sun B, Chen H, Yan K, Feng X-D. Numerical investigation of the Cu₂O solar cell with double electron transport layers and a hole transport layer. *Opt Mater.* 2022;131:112642.
46. Ivashchenko MM, Diachenko OV, Opanasyuk AS, Buryk IP, Kuzmin DV, Čerškus A, Shapovalov O, Plotnikov SV, Gryshko IA. A numerical simulation of solar cells based on the CuO and Cu₂O absorber layers with ZnMgO window layer. *Mater Sci Eng B.* 2024;300:117.
47. Ugalde-Reygadas M, Moreno-Regino VD, Torres-Castanedo CG, Bedzyk MJ, Castanedo-Pérez R, Torres-Delgado G. Cu₂O thin films deposited by spray pyrolysis using diethanolamine and L-ascorbic acid as reducing agents. *Mater Today Commun.* 2022;32:103999.
48. Yang Q, Ma X, Li Y, Jiang L, Chen D, He J, Wang J. One-pot pyrolysis and enhanced efficient solar evaporation of Cu/Cu₂O/biochar. *Mater Today Sustain.* 2023;22:100363.
49. Liu K, Song Q, Xie H, Ning Z. Influence of pH on hydrothermal synthesis of photoactive Cu₂O films in an acetate solution. *Int J Electrochem Sci.* 2022;17(6):220660.
50. Cheon M, Jung B, Kim SJ, Jang JI, Jeong SY. High-quality epitaxial Cu₂O films with (111)-terminated plateau grains obtained from single-crystal Cu (111) thin films by rapid thermal oxidation. *J Alloy Compd.* 2019;801:536–41.
51. Behjati S, Sheibani S, Herritsch J, Gottfried JM. Photodegradation of dyes in batch and continuous reactors by Cu₂O-CuO nano-photocatalyst on Cu foils prepared by chemical-thermal oxidation. *Mater Res Bull.* 2020;130:110920.
52. Guo D, Ju Y. Preparation of Cu₂O/ZnO p-n junction by thermal oxidation method for solar cell application. *Mater Today Proc.* 2016;3(2):350–3.
53. Çetinel A. Characterization of octahedral Cu₂O nanostructures grown on porous silicon by electrochemical deposition. *Mater Chem Phys.* 2022;277:125532.
54. Syrek K, Jażdżewska M, Koziel M, Zaraska L. Photoelectrochemical activity of Cu₂O electrochemically deposited at different temperatures. *J Ind Eng Chem.* 2022;115:561–9.
55. Madhuri Peddada L, Phyu Cho P, Dulgaj S, Annapragada R, Raja Kanuparth P. Facile synthesis of green engineered CuO/Cu₂O-C nano heterostructures with the controlled Cu₂O content for the photodegradation of crystal violet. *Results Opt.* 2023;13:100537.
56. Wang Q, Dong Y, Huang H, Du G, Zhao P, Xie S. Facile synthesis of porous Cu₂O hollow nanospheres for accelerating electroreduction of CO₂ towards C₂ products. *Mater Lett.* 2023;351:135045.
57. Alp E. The facile synthesis of Cu₂O-Cu hybrid cubes as efficient visible-light-driven photocatalysts for water remediation processes. *Powder Technol.* 2021;394:1111–20.
58. Mallik M, Monia S, Gupta M, Ghosh A, Toppo MP, Roy H. Synthesis and characterization of Cu₂O nanoparticles. *J Alloys Compd.* 2020;829:154623.
59. Juturu R, Murty VR, Selvaraj R. Efficient adsorption of Cr (VI) onto hematite nanoparticles: ANN, ANFIS modelling, isotherm, kinetic, thermodynamic studies and mechanistic insights. *Chemosphere.* 2024;349:140731.
60. Zulfiqar Z, Khan RRM, Summer M, Saeed Z, Pervaiz M, Rasheed S, Shehzad B, Kabir F, Ishaq S. Plant-mediated green synthesis of silver nanoparticles: synthesis, characterization, biological applications, and toxicological considerations: a review. *Biocatal Agric Biotechnol.* 2024;57:103.
61. Raut S, Bhatavadekar A, Chougule R, Lekhak U. Silver nanoparticles synthesis from *Crinum moorei*: optimization, characterization, kinetics and catalytic application. *S Afr J Bot.* 2024;165:494–504.

62. Vinayagam R, Nagendran V, Goveas LC, Narasimhan MK, Varadavenkatesan T, Chandrasekar N, Selvaraj R. Structural characterization of marine macroalgae derived silver nanoparticles and their colorimetric sensing of hydrogen peroxide. *Mater Chem Phys*. 2024;313:128787.
63. Şengönül H, Demircan O. Utilization of *Prunus serrulata* leaf extract for the synthesis and characterization of ZnO nanoparticles. *Nano-Struct Nano-Objects*. 2024;37:101.
64. Vodyashkin A, Stoinova A, Kezimana P. Promising biomedical systems based on copper nanoparticles: synthesis, characterization, and applications. *Colloids Surf B Biointerfaces*. 2024;237:113861.
65. Nagaraj B, Divya T, Krishnamurthy N, Dinesh R, Negrila C, Predoi D. Phytosynthesis of gold nanoparticles using *Caesalpinia pulcherrima* (peacock flower) flower extract and evaluation of their antimicrobial activities. *Digest J Nanomater Biostruct*. 2012;7(3).
66. Kumar R, Kumar K, Thakur N. Biosynthesis of CuO/Cu₂O-ZnO nanocomposites via *Commelina benghalensis* leaf extract and their antibacterial, photocatalytic and antioxidant assessment. *Inorg Chem Commun*. 2023;157:111400.
67. Dou L, Zhang X, Zangeneh MM, Zhang Y. Efficient biogenesis of Cu(2)O nanoparticles using extract of *Camellia sinensis* leaf: evaluation of catalytic, cytotoxicity, antioxidant, and anti-human ovarian cancer properties. *Bioorg Chem*. 2021;106: 104468.
68. Karakuş EE, Sert E, Erol A, Kalindemirtaş FD, Özbaş F, Karakuş S. Enhancement of cytotoxic and apoptotic activity through oolong tea extract-mediated CuO/Cu₂O nanoparticles. *J Drug Deliv Sci Technol*. 2024.
69. Sneha N, Chandrayan VR, Srinivas M. Exploring bimetallic Au-Ag core shell nanoparticles reduced using leaf extract of *Ocimum tenuiflorum* as a potential antibacterial and nanocatalytic agent. *Chem Pap*. 2022;76:6487–97.
70. Nayak S, Goveas LC, Selvaraj R, Mutalik S, Sajankila SP. Use of *Cyclea peltata* mediated gold nanospheres for adsorptive degradation of methyl green dye. *Bioresour Technol Rep*. 2022;20:101.
71. Bhavana P, Priyanka H, Jagadeesh AK, Ramakakanavar CG, Sneha N, Rao CV. Biosynthesis of copper nanoparticles from areca nut extract and its antibacterial and antioxidant properties. *Agric Nat Resour*. 2019;53:386–94.
72. Le PH, Ho LTT, Le DHT, Nguyen V. Purification of coffee polyphenols extracted from coffee pulps (*Coffea arabica* L.) using aqueous two-phase system. *Molecules*. 2023;28(15):5922.
73. Navarro-Pardo F, Martinez-Barrera G, Martinez-Hernandez AL, Castano VM, Rivera-Armenta JL, Medellin-Rodriguez F, Velasco-Santos C. Effects on the thermo-mechanical and crystallinity properties of nylon 6,6 electrospun fibres reinforced with one dimensional (1D) and two dimensional (2D) carbon. *Materials (Basel)*. 2013;6(8):3494–513.
74. Kirakosyan A, Lee D, Choi Y, Jung N, Choi J. Poly(styrene sulfonic acid)-grafted carbon black synthesized by surface-initiated atom transfer radical polymerization. *Molecules*. 2023;28(10):4168.
75. Muthulakshmi L, Prabakaran S, Ramalingam V, Rajulu AV, Rajan M, Ramakrishna S, Luo H. Sodium alginate nanofibers loaded Terminalia catappa scaffold regulates intrinsic apoptosis signaling in skin melanoma cancer. *Process Biochem*. 2022;118:92–102.
76. Wang X, He X, Wang X. FTIR analysis of the functional group composition of coal tar residue extracts and extractive residues. *Appl Sci*. 2023;13(8):5162.
77. Luo F, Wu D, Gao L, Lian S, Wang E, Kang Z, Lan Y, Xu L. Shape-controlled synthesis of Cu₂O nanocrystals assisted by Triton X-100. *J Cryst Growth*. 2005;285(4):534–40.
78. <Shape effects of Cu2O polyhedral microcrystals on photocatalytic activity.pdf>.
79. Chen Y, Liew KY, Li J. Size-controlled synthesis of Ru nanoparticles by ethylene glycol reduction. *Mater Lett*. 2008;62(6–7):1018–21.
80. Jacob JA, Kapoor S, Biswas N, Mukherjee T. Size tunable synthesis of silver nanoparticles in water–ethylene glycol mixtures. *Colloids Surf A*. 2007;301(1–3):329–34.
81. Vaka M, Walvekar R. An experimental study on thermal efficiency of hybrid GO/MWCNTs nanoparticles suspended in a binary mixture of ethylene glycol and water. *Mater Today Proc*. 2023;73:354–60.
82. Wang H, Li T, Li J, Tong W, Gao C. One-pot synthesis of poly(ethylene glycol) modified zeolitic imidazolate framework-8 nanoparticles: size control, surface modification, and drug encapsulation. *Colloids Surf A*. 2019;568:224–30.
83. Oudah MH, Hasan MH, Abd AN. Synthesis of copper oxide thin films by electrolysis method based on porous silicon for solar cell applications. *IOP Conf Ser Mater Sci Eng*. 2020;757(1):012051.
84. Güneri E, Göde F, Arı M, Saatçi B. The effect of Cu₂O layer on characteristic properties of n-CdS/p-Cu₂O heterojunction. *J Mol Struct*. 2021;1241:130679.
85. Zhang M, He X, Xue Y, Lin Z, Tong N-H, Lai W, Liang S. Improving thermoelectric properties of Cu₂O powder via interface modification. *Solid State Commun*. 2022;357:114982.
86. Mrunal VK, Vishnu AK, Momin N, Manjanna J. Cu₂O nanoparticles for adsorption and photocatalytic degradation of methylene blue dye from aqueous medium. *Environ Nanotechnol Monitor Manag*. 2019;12: 100265.
87. Muthukumar M, Niranjani S, Barnabas KS, Narayanan V, Raju T, Venkatachalam K. Green route synthesis and characterization of cuprous oxide (Cu₂O): visible light irradiation photocatalytic activity of MB dye. *Mater Today Proc*. 2019;14:563–8.
88. Dustgeer MR, Asma ST, Jilani A, Raza K, Hussain SZ, Shakoor MB, Iqbal J, Abdel-wahab MS, Darwesh R. Synthesis and characterization of a novel single-phase sputtered Cu₂O thin films: structural, antibacterial activity and photocatalytic degradation of methylene blue. *Inorg Chem Commun*. 2021;128: 108606.
89. Xu L, Xu H, Wu S, Zhang X. Synergy effect over electrodeposited submicron Cu₂O films in photocatalytic degradation of methylene blue. *Appl Surf Sci*. 2012;258(11):4934–8.

Publisher's Note Springer Nature remains neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. H. Tijjani, M.H. Zangoma, Z.S. Mohammed, S.M. Obidola, C. Egbuna, S.I. Abdulai, 2020, *Polyphenols: Classifications, Biosynthesis and Bioactivities*, in: C. Egbuna, G. Dable Tupas (Eds.), *Functional Foods and Nutraceuticals: Bioactive Components, Formulations and Innovations*, Springer International Publishing, Cham.
2. A. Ahmad, V. Ahmad, M.A. Zamzami, H. Chaudhary, O.A. Baothman, S. Hosawi, M. Kashif, M.S. Akhtar, M.J. Khan, 2021, *Introduction and Classification of Natural Polyphenols*, in: S. Tabrez, M. Imran Khan (Eds.), *Polyphenols-based Nanotherapeutics for Cancer Management*, Springer Singapore, Singapore.
3. Y. Zhang, P. Cai, G. Cheng, Y.J.N.p.c. Zhang, 2022, A brief review of phenolic compounds identified from plants: Their extraction, analysis, and biological activity, *Natural product communications*, 17(1), p 1934578X211069721.
4. Z. Zhang, X. Wu, S. Cao, L. Wang, D. Wang, H. Yang, Y. Feng, S. Wang, L.J.O. Li, 2016, Caffeic acid ameliorates colitis in association with increased Akkermansia population in the gut microbiota of mice, *Oncotarget*, 7(22), p 31790.
5. H.-Y. Tsai, C.-T. Ho, Y.-K.J.J.o.f. Chen, d. analysis, 2017, Biological actions and molecular effects of resveratrol, pterostilbene, and 3'-hydroxypterostilbene, *Journal of food drug analysis*, 25(1), pp. 134-147.
6. A. Smeriglio, D. Barreca, E. Bellocco, D.J.B.j.o.p. Trombetta, 2017, Proanthocyanidins and hydrolysable tannins: occurrence, dietary intake and pharmacological effects, *British journal of pharmacology*, 174(11), pp. 1244-1262.
7. N.T. Tuấn, N.N. Hạnh, 2007, Phân lập và nhận danh cấu trúc của alkaloid từ lá cây Diệp Hạ Châu đắng (*Phyllanthus amarus schum.et thonn*), *Tạp chí Khoa học Đại học Cần Thơ*, (7), pp. 163-166.
8. A. Sridhar, M. Ponnuchamy, P.S. Kumar, A. Kapoor, D.-V.N. Vo, S. Prabhakar, 2021, Techniques and modeling of polyphenol extraction from food: a review, *Environmental Chemistry Letters*, 19(4), pp. 3409-3443.
9. O.R. Alara, N.H. Abdurahman, C.I. Ukaegbu, 2021, Extraction of phenolic compounds: A review, *Current Research in Food Science*, 4, pp. 200-214.
10. O.R. Alara, N.H. Abdurahman, C.I.J.C.r.i.f.s. Ukaegbu, 2021, Extraction of phenolic compounds: A review, *Current research in food science*, 4, pp. 200-214.
11. J.O. Chaves, M.C. De Souza, L.C. Da Silva, D. Lachos-Perez, P.C. Torres-Mayanga, A.P.d.F. Machado, T. Forster-Carneiro, M. Vázquez-Espinosa, A.V. González-de-Peredo, G.F.J.F.i.c. Barbero, 2020, Extraction of flavonoids from natural sources using modern techniques, *Frontiers in chemistry*, 8, p 507887.

12. S.L. Rodríguez De Luna, R. Ramírez-Garza, S.O.J.T.S.W.J. Serna Saldívar, 2020, Environmentally friendly methods for flavonoid extraction from plant material: Impact of their operating conditions on yield and antioxidant properties, *The Scientific World Journal*, 2020(1), p 6792069.
13. Y.-L. Lin, Y.-H. Kuo, M.-S. Shiao, C.-C. Chen, J.-C. Ou, 2000, Flavonoid Glycosides from Terminalia catappa L, *Journal of the Chinese Chemical Society*, 47(1), pp. 253-256.
14. H.V. Annegowda, C. Ween Nee, M.N. Mordi, S. Ramanathan, S.M. Mansor, 2010, Evaluation of Phenolic Content and Antioxidant Property of Hydrolysed Extracts of Terminalia catappa L. Leaf, *Asian Journal of Plant Sciences*, 9(8), pp. 479-485.
15. M. Mallik, S. Monia, M. Gupta, A. Ghosh, M.P. Toppo, H.J.J.o.A. Roy, Compounds, 2020, Synthesis and characterization of Cu₂O nanoparticles, *Journal of Alloys Compounds*, 829, p 154623.
16. M. Aslam, G. Gopakumar, T.L. Shoba, I.S. Mulla, K. Vijayamohan, S.K. Kulkarni, J. Urban, W. Vogel, 2002, Formation of Cu and Cu₂O Nanoparticles by Variation of the Surface Ligand: Preparation, Structure, and Insulating-to-Metallic Transition, *Journal of Colloid and Interface Science*, 255(1), pp. 79-90.
17. Y.-e. Gu, Y. Zhang, F. Zhang, J. Wei, C. Wang, Y. Du, W. Ye, 2010, Investigation of photoelectrocatalytic activity of Cu₂O nanoparticles for p-nitrophenol using rotating ring-disk electrode and application for electrocatalytic determination, *Electrochimica Acta*, 56(2), pp. 953-958.
18. L.-L. Ma, J.-L. Li, H.-Z. Sun, M.-Q. Qiu, J.-B. Wang, J.-Y. Chen, Y. Yu, 2010, Self-assembled Cu₂O flowerlike architecture: Polyol synthesis, photocatalytic activity and stability under simulated solar light, *Materials Research Bulletin*, 45(8), pp. 961-968.
19. E.A.J.H. Mohamed, 2020, Green synthesis of copper & copper oxide nanoparticles using the extract of seedless dates, *Heliyon*, 6(1).
20. W.W. Andualem, F.K. Sabir, E.T. Mohammed, H.H. Belay, B.A.J.J.o.N. Gonfa, 2020, Synthesis of copper oxide nanoparticles using plant leaf extract of Catha edulis and its antibacterial activity, *Journal of Nanotechnology*, 2020(1), p 2932434.
21. C. Xu, L. Cao, G. Su, W. Liu, H. Liu, Y. Yu, X. Qu, 2010, Preparation of ZnO/Cu₂O compound photocatalyst and application in treating organic dyes, *Journal of Hazardous Materials*, 176(1), pp. 807-813.
22. W.-Y. Yang, W.-G. Kim, S.-W. Rhee, 2008, Radio frequency sputter deposition of single phase cuprous oxide using Cu₂O as a target material and its resistive switching properties, *Thin Solid Films*, 517(2), pp. 967-971.
23. B.S. Li, K. Akimoto, A. Shen, 2009, Growth of Cu₂O thin films with high hole mobility by introducing a low-temperature buffer layer, *Journal of Crystal Growth*, 311(4), pp. 1102-1105.

24. C.L. Azanza Ricardo, M. D'Incau, M. Leoni, C. Malerba, A. Mittiga, P. Scardi, 2011, Structural properties of RF-magnetron sputtered Cu₂O thin films, *Thin Solid Films*, 520(1), pp. 280-286.
25. J.H. Lee, S.K. Hong, W.B. Ko, 2010, Synthesis of cuprous oxide using sodium borohydride under microwave irradiation and catalytic effects, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 16(4), pp. 564-566.
26. L. Gou, C.J. Murphy, 2003, Solution-Phase Synthesis of Cu₂O Nanocubes, *Nano Letters*, 3(2), pp. 231-234.
27. Z.C. Orel, A. Anžlovar, G. Dražić, M. Žigon, 2007, Cuprous Oxide Nanowires Prepared by an Additive-Free Polyol Process, *Crystal Growth & Design*, 7(2), pp. 453-458.
28. H. Zhang, Q. Zhu, Y. Zhang, Y. Wang, L. Zhao, B. Yu, 2007, One-Pot Synthesis and Hierarchical Assembly of Hollow Cu₂O Microspheres with Nanocrystals-Composed Porous Multishell and Their Gas-Sensing Properties, *Advanced Functional Materials*, 17(15), pp. 2766-2771.
29. C. Xu, X. Wang, L. Yang, Y. Wu, 2009, Fabrication of a graphene–cuprous oxide composite, *Journal of Solid State Chemistry*, 182(9), pp. 2486-2490.
30. S. Ali, J. Lee, H. Kim, Y. Hwang, A. Razzaq, J.-W. Jung, C.-H. Cho, S.-I. In, 2020, Sustained, photocatalytic CO₂ reduction to CH₄ in a continuous flow reactor by earth-abundant materials: Reduced titania-Cu₂O Z-scheme heterostructures, *Applied Catalysis B: Environmental*, 279, p 119344.
31. M.L. Ovcharov, A.M. Mishura, N.D. Shcherban, S.M. Filonenko, V.M. Granchak, 2016, Photocatalytic reduction of CO₂ using nanostructured Cu₂O with foam-like structure, *Solar Energy*, 139, pp. 452-457.
32. J. Li, L. Liu, Y. Yu, Y. Tang, H. Li, F. Du, 2004, Preparation of highly photocatalytic active nano-size TiO₂–Cu₂O particle composites with a novel electrochemical method, *Electrochemistry Communications*, 6(9), pp. 940-943.
33. J. Nie, X. Yu, Z. Liu, J. Zhang, Y. Ma, Y. Chen, Q. Ji, N. Zhao, Z. Chang, 2022, Energy band reconstruction mechanism of Cl-doped Cu₂O and photocatalytic degradation pathway for levofloxacin, *Journal of Cleaner Production*, 363, p 132593.
34. B. She, X. Wan, J. Tang, Y. Deng, X. Zhou, C.J.S.o.A.M. Xiao, 2016, Size-and morphology-dependent antibacterial properties of cuprous oxide nanoparticle and their synergistic antibacterial effect, *Science of Advanced Materials*, 8(5), pp. 1074-1078.
35. J.M. Xingang Lu, Hongfu Qiu, Liu Yang, Lei Cao, Jie Shen, 2016, Anti-proliferation effects of trifolirhizin on MKN45 cells and possible mechanism, *Oncology Reports*, 36(5), pp. 2785-2792.
36. X. Su, W. Chen, Y. Han, D. Wang, J.J.A.S.S. Yao, 2021, In-situ synthesis of Cu₂O on cotton fibers with antibacterial properties and

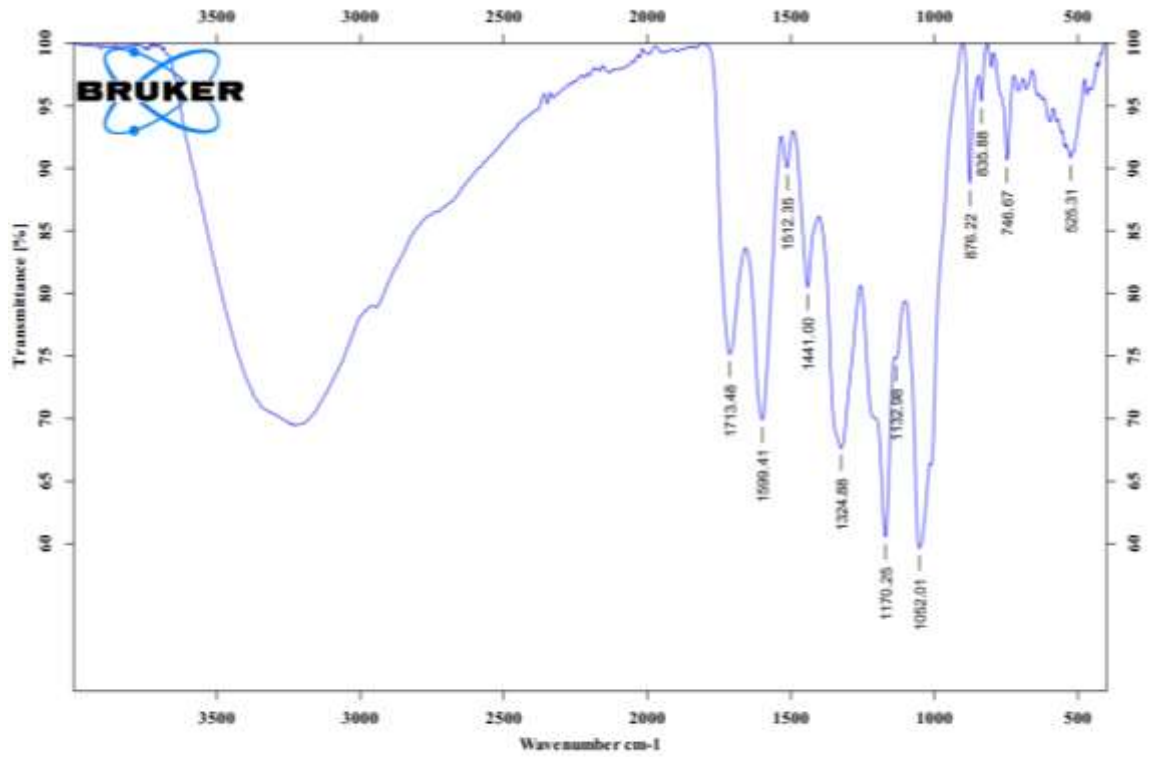
- reusable photocatalytic degradation of dyes, *Applied Surface Science*, 536, p 147945.
37. A. Ajmal, I. Majeed, R.N. Malik, H. Idriss, M.A. Nadeem, 2014, Principles and mechanisms of photocatalytic dye degradation on TiO₂ based photocatalysts: a comparative overview, *Rsc Advances*, 4(70), pp. 37003-37026.
 38. P.G. Waterman, S. Mole, 1994, *Analysis of Phenolic Plant Metabolites*, Wiley.
 39. L. Huang, F. Peng, H. Yu, H.J.S.S.S. Wang, 2009, Preparation of cuprous oxides with different sizes and their behaviors of adsorption, visible-light driven photocatalysis and photocorrosion, *Solid State Sciences*, 11(1), pp. 129-138.
 40. K.W. Kong, S. Mat-Junit, A. Ismail, N. Aminudin, A. Abdul-Aziz, 2014, Polyphenols in *Barringtonia racemosa* and their protection against oxidation of LDL, serum and haemoglobin, *Food Chemistry*, 146, pp. 85-93.
 41. Đỗ Chiêm Tài, Nguyễn Thị Thu Trang, A.F. Gogotov., 2013, Chiết xuất và nghiên cứu hoạt tính ức chế quá trình polymer hoá của các hợp chất dạng phenol từ lá chè xanh, *Tạp chí Dầu khí*, 2, pp. 34-41.
 42. I. Ebrahimi, M. Parvinzadeh Gashti, 2016, Extraction of polyphenolic dyes from henna, pomegranate rind, and *Pterocarya fraxinifolia* for nylon 6 dyeing, *Coloration Technology*, 132(2), pp. 162-176.
 43. S. John, Y. Jianmei, P. Joseph, J.C. Young, B. Mike, W. Ying, 2003, Optimization of the extraction of polyphenols from grape seed meal by aqueous ethanol solution, *Journal of Food, Agriculture and Environment*, 1(2), pp. 42-47.
 44. H.D. Vo, V.V.M. Le, 2014, Optimization of ultrasonic treatment of rose myrtle mash in the extraction of juice with high antioxidant level, *International Food Research Journal*, 21(6), pp. 2331-2335.
 45. Nguyễn Văn Thủy, Nguyễn Ngọc Quý, Phạm Văn Thịnh, Nguyễn Minh Tiên, Nguyễn Thị Ngọc Quyên, Lê Văn Minh, Nguyễn Thị Xuân Liễu, Nguyễn Thị Thùy Trang, Nguyễn Thanh Tố Nhi, Huỳnh Linh Tý, 2020, Ảnh hưởng của các điều kiện chiết tách đến hàm lượng polyphenol và flavonoid tổng của lá cây Mãng cầu xiêm (*Annona muricata* Linn.), *Tạp chí Khoa học và Công nghệ - Trường ĐH Nguyễn Tất Thành*, 9, pp. 52-56.
 46. Q.V. Vuong, J.B. Golding, C.E. Stathopoulos, M.H. Nguyen, P.D. Roach, 2011, Optimizing conditions for the extraction of catechins from green tea using hot water, *Journal of Separation Science*, 34(21), pp. 3099-3106.
 47. N.T. Dung, 2014, nghiên cứu tổng hợp nano đồng từ dung dịch Cu²⁺ bằng dịch chiết nước lá bàng và ứng dụng làm chất kháng khuẩn, Luận văn Thạc sĩ, *Đại học Đà Nẵng*.

48. F. Luo, D. Wu, L. Gao, S. Lian, E. Wang, Z. Kang, Y. Lan, L. Xu, 2005, Shape-controlled synthesis of Cu₂O nanocrystals assisted by Triton X-100, *Journal of Crystal Growth*, 285(4), pp. 534-540.
49. Y. Zhang, B. Deng, T. Zhang, D. Gao, A.-W. Xu, 2010, Shape Effects of Cu₂O Polyhedral Microcrystals on Photocatalytic Activity, *The Journal of Physical Chemistry C*, 114(11), pp. 5073-5079.
50. X. Chen, K. Cui, Z. Hai, W. Kuang, L. Wang, J. Zhang, X. Tian, 2021, Hydrothermal synthesis of Cu₂O with morphology evolution and its effect on visible-light photocatalysis, *Materials Letters*, 297, p 129921.
51. M. Ugalde-Reygadas, V.D. Moreno-Regino, C.G. Torres-Castanedo, M.J. Bedzyk, R. Castanedo-Pérez, G. Torres-Delgado, 2022, Cu₂O thin films deposited by spray pyrolysis using diethanolamine and L-ascorbic acid as reducing agents, *Materials Today Communications*, 32, p 103999.
52. M. Cheon, B. Jung, S.J. Kim, J.I. Jang, S.Y. Jeong, 2019, High-quality epitaxial Cu₂O films with (111)-terminated plateau grains obtained from single-crystal Cu (111) thin films by rapid thermal oxidation, *Journal of Alloys and Compounds*, 801, pp. 536-541.
53. D. Guo, Y. Ju, 2016, Preparation of Cu₂O /ZnO p-n Junction by Thermal Oxidation Method for Solar Cell Application, *Materials Today: Proceedings*, 3(2), pp. 350-353.
54. M. Oudah, M. Hasan, A. Abd, 2020, Synthesis of copper oxide thin films by electrolysis method based on porous silicon for solar cell applications, IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, IOP Publishing, pp. 012051.
55. E. Güneri, F. Göde, M. Arı, B.J.J.o.M.S. Saatçi, 2021, The effect of Cu₂O layer on characteristic properties of n-CdS/p- Cu₂O heterojunction, *Journal of Molecular Structure*, 1241, p 130679.
56. M. Zhang, X. He, Y. Xue, Z. Lin, N.-H. Tong, W. Lai, S.J.S.S.C. Liang, 2022, Improving thermoelectric properties of Cu₂O powder via interface modification, *Solid State Communications*, 357, p 114982.
57. Y. Chen, K.Y. Liew, J. Li, 2008, Size-controlled synthesis of Ru nanoparticles by ethylene glycol reduction, *Materials Letters*, 62(6), pp. 1018-1021.
58. V.K. Mrunal, A.K. Vishnu, N. Momin, J. Manjanna, 2019, Cu₂O nanoparticles for adsorption and photocatalytic degradation of methylene blue dye from aqueous medium, *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 12, p 100265.
59. M. Muthukumar, S. Niranjani, K.S. Barnabas, V. Narayanan, T. Raju, K. Venkatachalam, 2019, Green Route Synthesis and Characterization of Cuprous Oxide (Cu₂O): Visible light Irradiation photocatalytic activity of MB Dye, *Materials Today: Proceedings*, 14, pp. 563-568.
60. M.R. Dustgeer, S.T. Asma, A. Jilani, K. Raza, S.Z. Hussain, M.B. Shakoor, J. Iqbal, M.S. Abdel-wahab, R. Darwesh, 2021, Synthesis and

- characterization of a novel single-phase sputtered Cu₂O thin films: Structural, antibacterial activity and photocatalytic degradation of methylene blue, *Inorganic Chemistry Communications*, 128, p 108606.
61. L. Xu, H. Xu, S. Wu, X. Zhang, 2012, Synergy effect over electrodeposited submicron Cu₂O films in photocatalytic degradation of methylene blue, *Applied Surface Science*, 258(11), pp. 4934-4938.

PHỤ LỤC

Phụ lục 1: Phổ FTIR mẫu dịch chiết lá bàng



VIỆN HOA HỌC - VẬT LIỆU
PHÒNG PHÂN TÍCH
Sample : Bàng

Resolution : 4
ZeroFilling : 2

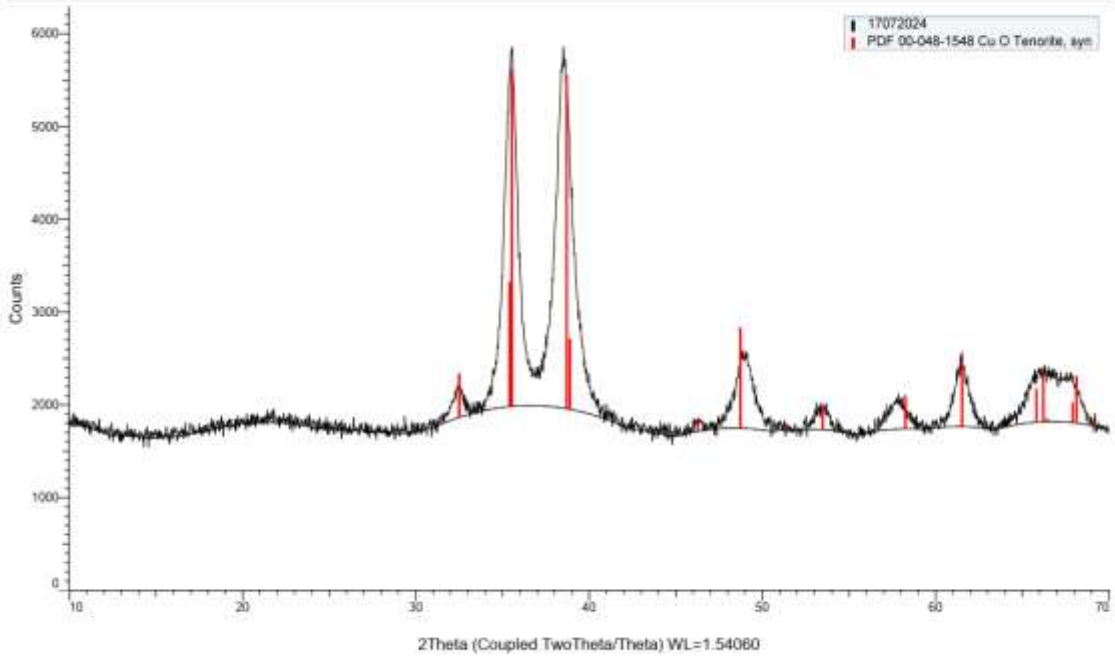
Frequency Range : 3997.93 - 399.365

Instrument : TENSOR II
Acquisition : Double Sided, I

Sample Scans : 16
Measured on : 12/7/2023

Phụ lục 2: Phổ XRD của các mẫu lần lượt M1; M2; M4; P1.

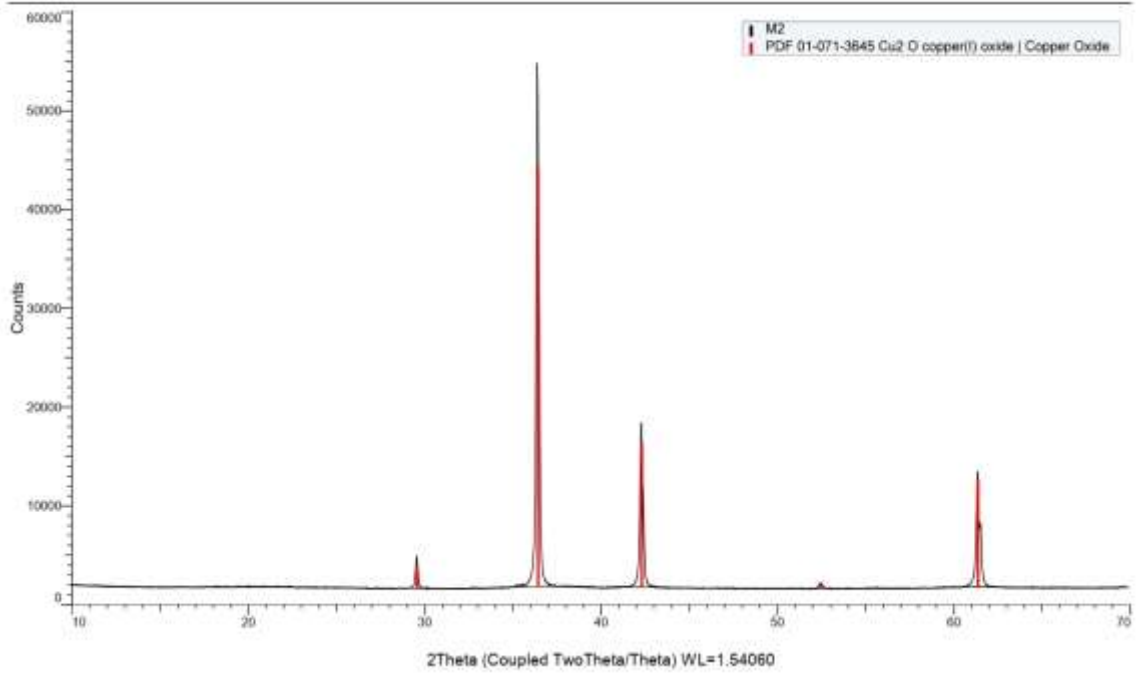
PHÒNG HÓA PHÂN TÍCH



Pattern List : 17072024

Index	Color	Scan	Compound Name	Formula	System	I/Ic DB	S-Q
1	■	17072024.bml #1	Tenorite, syn	Cu O	Monoclinic	(1)	100.0 %
Wavelength				Space Group			
1.54060 Å				C2/c (15)			
a							
4.68830 Å							
b							
3.42290 Å							
c					alpha	beta	gamma
5.13190 Å						99.506 °	
Volume				Density			
81.22 Å ³				6.505 g/cm ³			

PHÒNG HÓA PHÂN TÍCH



Pattern List : M2

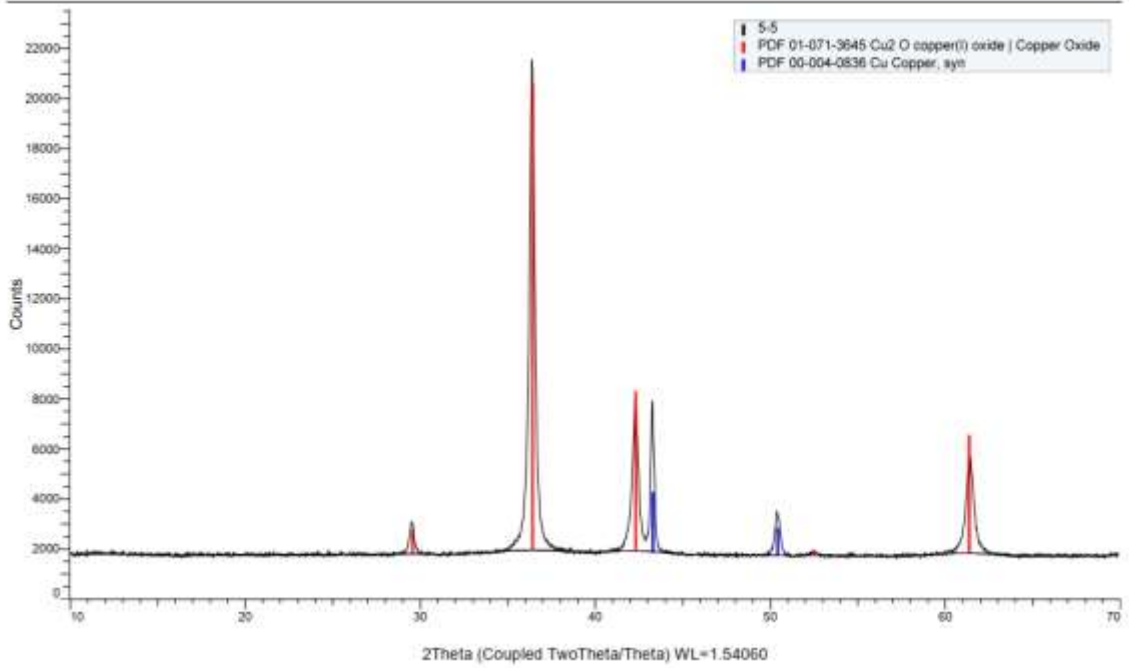
Index	Color	Scan	Compound Name	Formula	System	I/c DB	S-Q
1		M2.brml #1	copper(I) oxide Copper Oxide	Cu ₂ O	Cubic	7.940	100.0 %

Wavelength	Space Group
1.54060 Å	Pn-3m (224)

a	b	c	alpha	beta	gamma
4.26850 Å					

Volume	Density
77.77 Å ³	6.110 g/cm ³

PHÒNG HÓA PHÂN TÍCH



Pattern List : 5-5

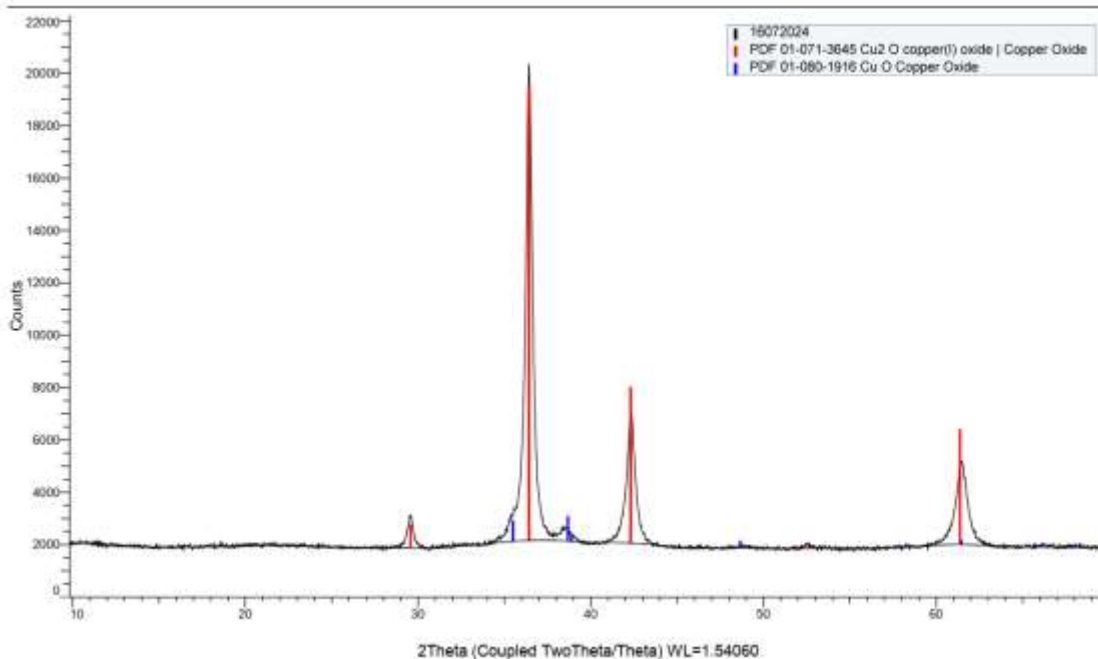
Index	Color	Scan	Compound Name	Formula	System	I/Ic DB	S-Q
1	■	5-5.brml #1	copper(I) oxide Copper Oxide	Cu ₂ O	Cubic	7.940	49.7 %
2	■	5-5.brml #1	Copper, syn	Cu	Cubic	(1)	50.3 %

Wavelength	Space Group
1.54060 Å	Pn-3m (224)
1.54060 Å	Fm-3m (225)

a	b	c	alpha	beta	gamma
4.26850 Å					
3.61500 Å					

Volume	Density
77.77 Å ³	6.110 g/cm ³
47.24 Å ³	8.950 g/cm ³

PHÒNG HÓA PHÂN TÍCH



Pattern List : 16072024

Index	Color	Scan	Compound Name	Formula	System	I/Ic DB	S-Q
1	Red	16072024.brml #1	copper(I) oxide Copper Oxide	Cu ₂ O	Cubic	7.940	89.8 %
2	Blue	16072024.brml #1	Copper Oxide	Cu O	Monoclinic	3.880	10.2 %

Wavelength	Space Group
1.54060 Å	Pn-3m (224)
1.54060 Å	Cc (9)

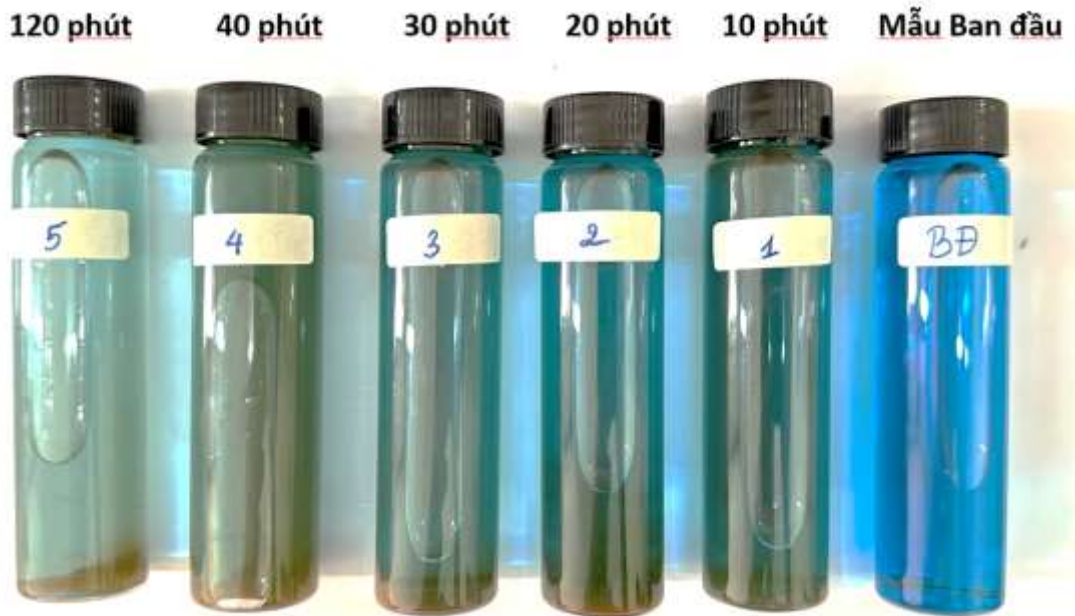
a
4.26850 Å
4.69270 Å

b
3.42830 Å

c	alpha	beta	gamma
5.13700 Å		99.546 °	

Volume	Density
77.77 Å ³	6.110 g/cm ³
81.50 Å ³	6.483 g/cm ³

Phụ lục 3: Ảnh chụp sự chuyển màu của dung dịch MB sau các mốc thời gian chiếu sáng bởi vật liệu Cu_2O (a) và vật liệu $\text{Cu}_2\text{O}/\text{AC}$ (b)



(a)



(b)

Phụ lục 4: Phổ tán xạ năng lượng tia X của vật liệu Cu₂O/AC

Sample Notes:

Spectrum processing :
 Peak possibly omitted : 1.510 keV

Processing option : All elements analyzed (Normalised)
 Number of iterations = 5

Standard :
 C CaCO3 1-Jun-1999 12:00 AM
 O SiO2 1-Jun-1999 12:00 AM
 Cu ~~Cu~~ 1-Jun-1999 12:00 AM

Element	Weight%	Atomic%
C K	13.26	30.84
O K	23.72	41.43
Cu K	63.03	27.72
Totals	100.00	

