



Một vài ứng dụng của nano copper tổng hợp xanh sử dụng dịch chiết lá táo dại (*Ziziphus mauritiana*)

Some applications of green synthesis CuNPs using wild apple (*Ziziphus mauritiana*) leaves extract

Trương Thị Thảo^{1*}, Hoàng Lê Phương²

¹ Trường Đại học Khoa học, Đại học Thái Nguyên, Phường Phan Đình Phùng, Thái Nguyên, Việt Nam

² Trường Đại học Kỹ thuật Công nghiệp, Đại học Thái Nguyên, số 666, đường 3/2, phường Tích Lương, Thái Nguyên, Việt Nam

* Email: thao.tt@tnue.edu.vn

ARTICLE INFO

Received: 11/12/2025

Accepted: 30/12/2025

Published: 30/12/2025

Keywords:

Wild apple; CuNPs;
 Green synthesis; Cytotoxic;
 Photocatalysis

ABSTRACT

For the first time, copper nanoparticles were successfully green synthesized via Cu(II) reduction by using wild apple (*Ziziphus mauritiana*) leaf extract (CuNPs-WAE). The synthesized CuNPs-WAE were characterized by some modern techniques: XRD, FTIR and SEM. The results showed that, the predominant crystalline phase was metallic Cu, accompanied by minor Cu₂O impurities, the particles formed slightly agglomerated with dimensions 50-70 nm in width and 80-200 nm in length, surface functionalization was attributed to phytochemicals present in the wild apple leaves extract. CuNPs-WAE exhibited significant cytotoxicity against liver cancer cells, achieving an 85% inhibition rate at a concentration of 128 µg/mL. CuNPs-WAE also exhibits notable photocatalytic activity under sunlight, strongly influenced by the type of dye and Cu concentration. After 120 minutes of exposure, degradation efficiency for rhodamine B and methylene blue reached 97.5 % and 99.0 %, respectively, whereas direct red only reached 69.0 %. The photocatalytic degradation followed the pseudo-first-order reaction kinetics, mainly due to the activity of the superoxide radicals (*O₂⁻). Photocatalytic activity decreases slightly during regeneration and reuse.

Giới thiệu chung

Copper (Cu) là một kim loại chuyển tiếp 3d, có nhiều đặc tính vật lý và hóa học lý thú. Cu có hàm lượng khá lớn trong vỏ trái đất, giá thành thấp, dễ chế tạo, tồn tại ở nhiều trạng thái oxy hóa khác nhau, rất có tiềm năng trong lĩnh vực xúc tác như chuyển hóa các hợp chất hữu cơ, xúc tác điện, xúc tác quang [1]. Đồng thời, nano Cu (CuNPs) cũng được biết đến trong các ứng

dụng kháng khuẩn, chống oxy hóa, dẫn truyền thuốc [2] và nhiều ứng dụng khác trong công nghiệp. Tuy nhiên, Cu có hạn chế là kém ổn định hóa học, dễ bị oxy hóa. Đã có nhiều nghiên cứu tập trung tìm kiếm giải pháp tăng cường sự ổn định của CuNPs [1]. Cu cũng là một kim loại nặng có những ảnh hưởng tiêu cực nhất định đến môi trường. Do đó, công nghệ xanh trở thành một giải pháp quan trọng, cải thiện đáng kể các hạn chế của Cu khi ứng dụng.

Công nghệ xanh hướng đến sử dụng các vi sinh vật hoặc thực vật làm nguyên liệu trong tổng hợp vật liệu. Nguồn tài nguyên thực vật dồi dào, sử dụng đơn giản, hiệu quả, tiết kiệm chi phí là những lợi thế rõ rệt so với sử dụng các phương pháp vi sinh. Chính vì vậy trong thời gian gần đây, tổng hợp xanh với các dịch chiết thực vật đang trở thành xu hướng, thu hút sự quan tâm của nhiều nhà khoa học, trong đó có tổng hợp CuNPs. Dịch chiết thực vật với thành phần hữu cơ phong phú, vừa đóng vai trò tác nhân phản ứng, vừa có thể hoạt động như một chất hoạt động bề mặt, làm bền sản phẩm, lại có thể tương tác – gắn lên bề mặt, làm biến tính đặc trưng bề mặt, gia tăng thành phần hữu cơ trong các sản phẩm nano vô cơ, tạo ra thêm hoặc tăng cường nhiều đặc tính lý thú cho CuNPs [3].

Nhiều dịch chiết thực vật đã được nghiên cứu trong tổng hợp CuNPs, tăng cường các hoạt tính sinh hóa và quang xúc tác của CuNPs. Madhu và các cộng sự đã dùng dịch chiết hoa dong riềng đỏ tổng hợp CuNPs kích thước khoảng 25 nm, kháng khuẩn *E. coli*, *S.aereus* và *A. flavus* mạnh và gây độc mức thấp với tế bào ung thư vú MCF7 (IC₅₀ 142,5 µg/mL) và Hella (IC₅₀ 162,3 µg/mL) [4]. Maulana và các cộng sự đã tổng hợp xanh CuNPs với dịch chiết vỏ thân cây măng cầu xiêm (*Annona aquamosa* L.), thu được các hạt CuNPs kích thước khoảng 14 nm và các nhóm chức hữu cơ gắn trên bề mặt, thể hiện hoạt tính kháng khuẩn *S. aureus*, *E. Coli*, kháng nấm *C. albicans* và ức chế tế bào ung thư vú MCF7 với IC₅₀ là 130,39 µg/mL [5]. Mali và các cộng sự tổng hợp xanh CuNPs với dịch chiết lá cây *Celastrus paniculatus*, thu được các hạt CuNPs có kích thước 2-10 nm, thế zeta -22,2 mV, kháng nấm *Fusarium oxysporum* tốt, khả năng quang xúc tác phân hủy MB 10 mg/L dưới ánh sáng mặt trời đạt 90% sau 120 phút [6]. Alsamhary thì dùng dịch chiết nước hạt cây chùm ngây (*Moringa oleifera*) tổng hợp được CuNPs kích thước khoảng 8 nm, kháng khuẩn *S. aureus* và *K. pneumonia* ở nồng độ thấp hơn 25 µg/mL, kháng khuẩn *E. faecalis*, *E. coli* và nấm *C. albicans* ở nồng độ cao hơn 100 µg/mL. Đặc biệt CuNPs loại bỏ cả Cr(VI) và nhiều chất màu cationic (rhodamine B (RB), malachite green, methylene blue (MB)) và anionic (congo red, titan yellow và methyl orange) [7]. Iliger và các cộng sự thì tổng hợp CuNPs với dịch chiết lá bạch đàn (*Eucalyptus globulus* L.) và lá bạc hà, kích thước đạt 10-130 nm, kháng nấm *Colletotrichum capsici* gây thối quả ở ớt rất tốt, đạt 99,78% ở nồng độ 1000 µg/mL [8]. Dịch chiết quả táo (*Ziziphus spina-christi* (L.) Willd.) cũng đã được Khani và các cộng sự sử dụng tổng hợp xanh CuNPs kích thước 8-15 nm, loại bỏ 95% thuốc nhuộm crystal violet chỉ trong 7,5 phút [9]. Tuy nhiên, ở Việt Nam, các

nghiên cứu tổng hợp xanh CuNPs còn chưa tra cứu được, chủ yếu là tổng hợp xanh AgNPs và ZnO.

Táo là một cây trồng ăn quả phổ biến ở Việt Nam. Táo dại quả nhỏ, chua, năng suất thấp, hiện hầu như chỉ còn mọc hoang, nhưng được sử dụng rộng rãi trong y học dân gian. Ở Việt Nam mới tra cứu được hai nghiên cứu về thành phần hóa học lá và hạt táo ở Phú Thọ [10, 11], xác định thành phần flavonoid trong lá táo như rutin, hyperin. Các nghiên cứu về hoạt tính sinh hóa và ứng dụng tổng hợp xanh từ cây táo còn chưa tra cứu được. Thế giới cũng đã có một số công bố về thành phần hóa học, hoạt tính sinh học của lá táo [12-14], nhưng cũng chưa có nghiên cứu nào tổng hợp xanh vật liệu nano dùng dịch chiết lá táo.

Trong nghiên cứu này, chúng tôi bước đầu thử nghiệm chế tạo CuNPs với dịch chiết lá táo dại ở Thái Nguyên, nghiên cứu các đặc trưng vật liệu, thử nghiệm khả năng ức chế tế bào ung thư gan HepG2 và khả năng quang xúc tác phân hủy một số chất màu RB, MB và Direct red 79 (DR79) trong môi trường nước.

Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

Hóa chất thiết bị

Hóa chất sử dụng gồm nước cất, ethanol (C₂H₅OH), acid hydrochloric (HCl), sodium hydroxide (NaOH), copper sunfate (CuSO₄), dimethyl sulfoxide (DMSO), MB, RB, DR79. Thiết bị: Bể điện, đèn cò, máy khuấy từ, các dụng cụ thủy tinh cơ bản, máy quang phổ hấp thụ phân tử UV-Vis.

Tổng hợp xanh CuNPs

Chiết lá táo: Lá táo tươi được thu hoạch tại Sông Công, Thái Nguyên, rửa sạch dưới vòi nước chảy, phơi trong bóng râm đến khô, nghiền mịn. 10 g bột lá táo khô chiết 3 lần bằng dung môi hỗn hợp ethanol (99%)-nước (theo tỷ lệ thể tích 8:2) ở 60°C trong bể rung siêu âm 1 h. Gom chung dịch lọc sau ba lần chiết, ly tâm lọc bỏ cặn thu phần dịch trong, điều chỉnh thể tích tổng dịch lọc thành 100 mL (nồng độ dịch chiết 0,1 g nguyên liệu/mL dung môi), bảo quản ở 4°C.

Tổng hợp xanh CuNPs: Pha dung dịch CuSO₄ 0,05 M, điều chỉnh nhiệt độ lên 70-80°C, thêm từ từ 5 mL dịch chiết vào 100 mL dung dịch muối Cu(II), vừa nhỏ vừa khuấy đều, xong đậy kín miệng bình phản ứng, duy trì khuấy và nhiệt độ trong 90 phút, dung dịch chuyển dần từ màu xanh nhạt của Cu(II) sang đen thẫm. Để nguội tự nhiên về nhiệt độ phòng. Một phần dung dịch được bảo quản ở nhiệt độ thường theo dõi độ bền và thử hoạt tính gây độc tế bào. Phần còn lại bảo quản ở 4°C 24 h rồi ly tâm lạnh tốc độ 15.000 vòng/phút trong 30 phút, thu được chất rắn ánh đỏ, rửa lại bằng nước cất 2 lần và 1 lần bằng ethanol 96°,

sấy khô ở 60°C, nghiền mịn, bảo quản trong túi miệng zip trong bình hút ẩm. Vật liệu ký hiệu là CuNPs-lá tảo

Nghiên cứu các đặc trưng của CuNPs-lá tảo: CuNPs-lá tảo được nghiên cứu cấu trúc tinh thể bằng giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD) trên thiết bị XRD ở 45 kV, 40 mA, góc 2 θ từ 25 đến 50°, bước sóng $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$, nhiệt độ phòng. Các liên kết bề mặt đặc trưng của vật liệu được xác định bằng phổ hồng ngoại FTIR trên thiết bị FTIR-4600 (Jasco) bằng kỹ thuật viên nén KBr trong dải số sóng 4000 - 400 cm^{-1} (thiết bị XRD và FTIR tại trường Đại học Khoa học, Đại học Thái Nguyên). Hình thái vật liệu được quan sát bằng thiết bị hiển vi điện tử quét SEM (Hitachi S-480) tại Viện Khoa học Vật liệu – Viện hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

Đánh giá khả năng ứng dụng của CuNPs-lá tảo

Khả năng gây độc tế bào ung thư: dung dịch CuNPs-lá tảo tổng hợp xanh (từ CuSO_4 0,05 M) để nguội về nhiệt độ phòng được pha loãng 25-50-100-250-500-1000 lần bằng DMSO, giả định phản ứng khử Cu(II) xảy ra hoàn toàn, các dung dịch pha được có nồng độ Cu tương ứng là 0,05 – 0,1 – 0,2 – 0,5 – 1 – 2 mM hay 3,2 – 6,4 – 12,8 – 32 – 64 – 128 $\mu\text{g/mL}$. Các dung dịch này được dùng làm thuốc thử nghiệm gây độc tế bào ung thư gan HepG2 theo phương pháp MTT (3-(4,5-dimethylthiazol-2-yl) - 2, 5 - diphenyltetrazolium) (Tim Mosman, 1983) tại Phòng thí nghiệm Sinh học, trường Đại học Khoa học, Đại học Thái Nguyên. Dịch chiết lá tảo được pha loãng tương ứng (5 mL dịch chiết/100 mL nước cất khuấy ở 70-80°C 90 phút, để nguội, pha loãng 25-50-100-250-500-1000 lần bằng DMSO) được làm thí nghiệm gây độc tế bào ung thư gan HepG2 song song với dung dịch CuNPs-lá tảo.

Khả năng quang xúc tác: chuẩn bị các dung dịch MB, RB, DR79 nồng độ 20 mg/L, thêm 0,1 hoặc 1 g/L CuNPs-lá tảo vào mỗi dung dịch chất màu, khuấy đều (gọi là dung dịch ban đầu), đặt trong bóng tối 60 phút rồi đem đặt dưới ánh sáng mặt trời (gọi là thời điểm t_0), khuấy ổn định. Sau các khoảng thời gian chiếu sáng 5-15-30-60-90-120 phút, hút 5 ml dung dịch đo độ hấp thụ quang tại bước sóng đặc trưng của mỗi chất màu (MB – 663,5 nm; RB – 553,5 nm, DR79 – 500,5 nm) xác định nồng độ chất màu theo thời gian, xác định hiệu suất phân hủy và nghiên cứu động học phản ứng.

Quá trình tương tự được thực hiện trong các dung dịch nghiên cứu có mặt ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) 1 mM, methanol (MOH) 5%V, và p-benzoquinone (BQ) 1 mM, xác định nồng độ chất màu tại t_0 và 120 phút để nghiên cứu cơ chế quang xúc tác.

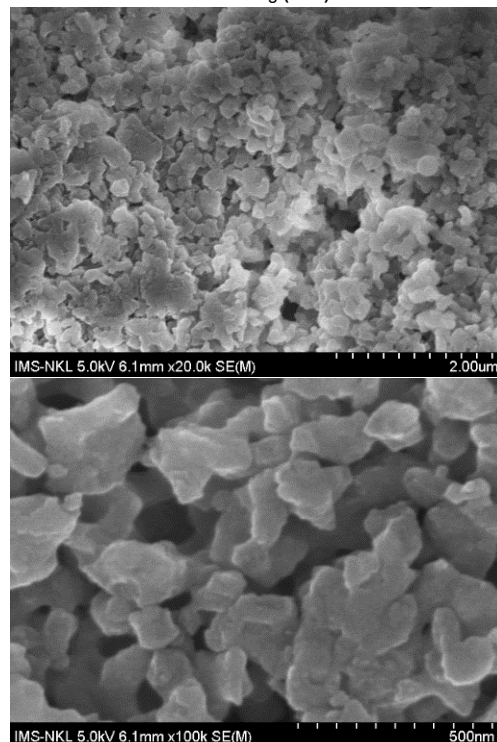
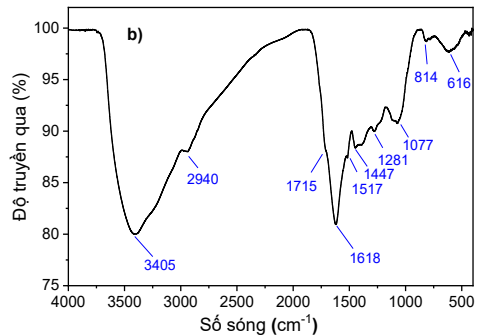
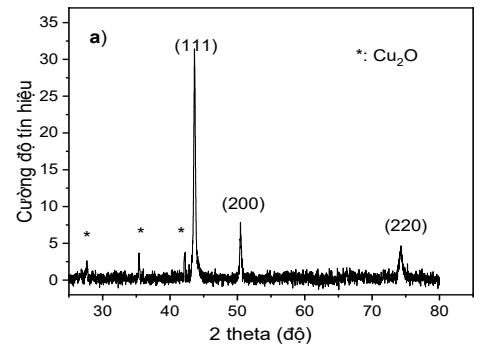
<https://doi.org/10.62239/jca.2025.070>
100

CuNPs sau quá trình quang xúc tác được thu hồi, rửa bằng nước cất tới nước rửa không còn vết chất màu thì đem vật liệu sấy khô ở 60°C 10 h, để nguội, tái sử dụng xử lý MB, RB, DR79 20 mg/L (vật liệu 1 g/L).

Kết quả và thảo luận

Các đặc trưng của CuNPs tổng hợp xanh

Một số đặc trưng CuNPs-lá tảo được thể hiện ở hình 1.



Hình 1: Một số đặc trưng vật liệu CuNPs-lá tảo: (a) Giản đồ XRD, (b) Phổ FTIR, (c) và (d): Ảnh SEM ở các độ phóng đại khác nhau

Theo các nghiên cứu trước đó [10, 13, 14], trong lá táo có chứa các polyphenol và flavonoid khác nhau, có chứa nhiều nhóm hydroxyl – OH và các liên kết vòng thơm có tính khử mạnh, dễ dàng tham gia quá trình nhường electron, ion Cu^{2+} nhận các electron này chuyển thành Cu^+ hoặc Cu^0 . Sản phẩm của quá trình tương tác này được kiểm nghiệm bằng giản đồ nhiễu xạ tia X XRD của vật liệu trên hình 1a. Giản đồ XRD cho thấy, cấu trúc pha tinh thể của sản phẩm tổng hợp được gồm các vạch đặc trưng của Cu kim loại tại các góc 2θ 43,64; 50,47 và 74,27, tương ứng với các mặt mạng (110), (200) và (220) [8]. Ngoài ra trên giản đồ còn một số tín hiệu phổ với cường độ yếu tại 2θ 27,60; 35,43; 42,24, ứng với các vạch tín hiệu của Cu_2O . Như vậy Cu(II) đã bị khử bởi các chất hữu cơ trong dịch chiết lá táo dại, chủ yếu tạo thành Cu và một phần nhỏ thành Cu_2O . Các polyphenol khi nhường electron thì bị oxy hóa tạo thành các gốc tự do hoặc các sản phẩm oxy hóa khác (quinones) còn có khả năng thúc đẩy quá trình tạo hạt nano [15]. Các nhóm chức giàu electron này cũng dễ dàng liên kết (hấp phụ) lên bề mặt hạt nano kim loại được tạo thành, tạo lớp màng che phủ bề mặt hạt nano, cản trở các hạt nano tiến lại gần nhau kết tụ lại thành các hạt lớn, chúng cũng đồng thời làm tăng mật độ điện tích trên bề mặt, làm tăng khả năng phân tán của hạt nano trong nước, giúp làm bền phân tán các hạt nano. Sự có mặt của các chất này được xác định từ phổ FTIR của sản phẩm tổng hợp được trên hình 1b. Kết quả cho thấy, phổ có nhiều đặc trưng của các liên kết hữu cơ, gồm: vai phổ rộng vùng 3405 cm^{-1} đặc trưng cho liên kết O-H hoặc/và liên kết N-H, vai phổ tại 2940 cm^{-1} đặc trưng của các liên kết C-H, vai phổ tại 1715 cm^{-1} đặc trưng cho liên kết C=O trong nhóm ether hoặc carboxylic, đỉnh phổ 1618 cm^{-1} đặc trưng cho liên kết C=C vòng thơm hoặc C=N hay C-N trong dị vòng chứa N, các đỉnh ở khoảng $1300\text{--}1517\text{ cm}^{-1}$ đặc trưng cho vòng thơm hoặc dị vòng aren, đỉnh 1280 cm^{-1} đặc trưng cho liên kết C-N, đỉnh 1077 cm^{-1} đặc trưng cho liên kết C-O và các đỉnh vùng $814\text{--}616\text{ cm}^{-1}$ tương ứng với dao động biến dạng của C=C [6,7]. Trong đó, các liên kết C-N, C=N đại diện cho sự có mặt của các alkanoid, các liên kết C=O, C-O, O-H đại diện cho sự có mặt của các polyphenol. Các polyphenol và flavonoid giàu hoạt tính sinh hóa, còn có thể tăng cường hoạt tính sinh hóa của CuNPs.

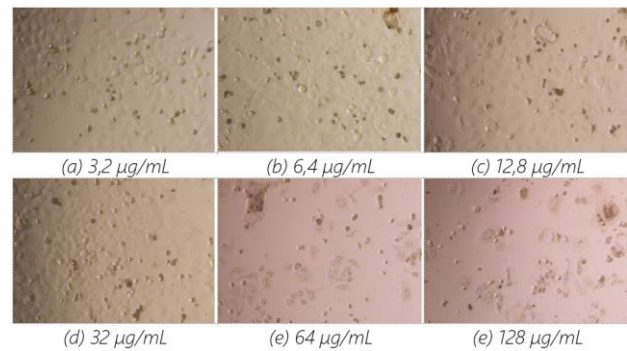
Hình thái học vật liệu được nghiên cứu qua ảnh SEM hình 1c và 1d cho thấy, các hạt CuNPs-lá táo vẫn có sự kết khối nhẹ, một số hạt kết dính với nhau thành các khối hình trụ chữ nhật khá đồng đều, rộng khoảng 50-70 nm và dài khoảng 80-200 nm.

Như vậy, sản phẩm quá trình đã thu được CuNPs, bề mặt được gắn các hoạt chất hữu cơ từ dịch chiết và kích thước đạt cỡ nanomet, dự đoán tiềm năng cho ứng dụng y sinh và quang xúc tác.

Hoạt tính gây độc tế bào ung thư gan của CuNPs-lá táo

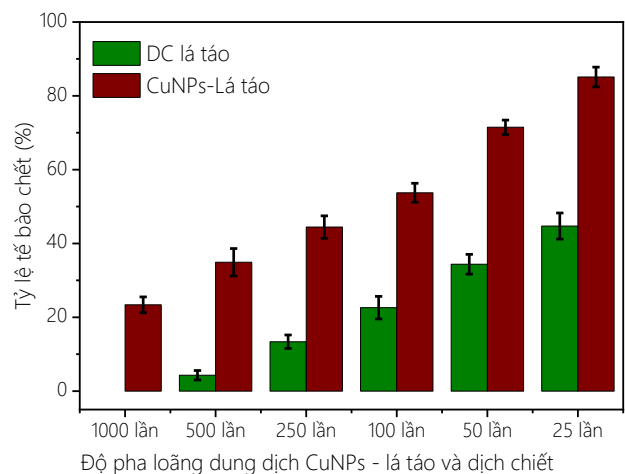
Hoạt tính gây độc tế bào ung thư gan HepG2 của CuNPs-lá táo đánh giá theo phương pháp MTT thể hiện trên hình 2 và hình 3.

Các tế bào sống được quan sát thấy rõ rệt ở hình 2a và 2b, khi nồng độ CuNPs-lá táo thấp, là những vết lõm trên bề mặt môi trường, có ranh giới tế bào rõ. Khi nồng độ CuNPs-lá táo tăng lên (độ pha loãng giảm), hình ảnh tế bào mờ dần (do chết, bong trôi khỏi môi trường), tế bào còn trên môi trường thì co rút kích thước, méo mó, hoặc vỡ vụn, đường viền ranh giới mờ, dấu hiệu cho thấy tế bào chết hoặc bị độc, biến dạng do thuốc.



Hình 2: Hình ảnh gây độc tế bào ung thư gan của CuNPs-lá táo nồng độ khác nhau

Tỷ lệ tế bào chết khi xử lý bởi dung dịch CuNPs-lá táo và dung dịch dịch chiết theo tỷ lệ phản ứng với CuSO_4 pha loãng tương ứng được biểu thị trên hình 3.



Hình 3: Tỷ lệ chết tế bào ung thư gan HepG2 bởi dung dịch CuNPs-lá táo và dịch chiết theo nồng độ thuốc

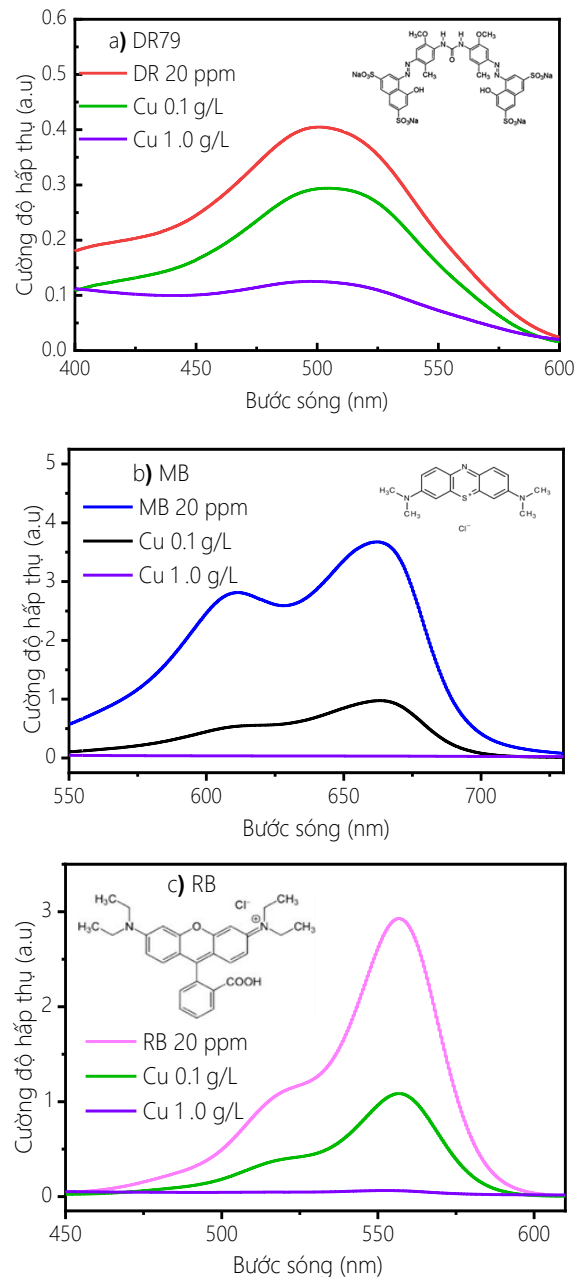
Dữ liệu tính toán (hình 3a) cho kết quả tỷ lệ tế bào chết bởi CuNPs-lá tảo tăng từ khoảng 10 % lên khoảng 85 % khi nồng độ Cu (CuNPs-lá tảo) tăng từ 3,2 $\mu\text{g}/\text{mL}$ lên 128 $\mu\text{g}/\text{mL}$, trong khi dung dịch chiết theo tỷ lệ phản ứng được pha loãng tương ứng thì tỷ lệ chết tế bào là 0 đến khoảng 44%. Như vậy, dịch chiết có hoạt tính nhưng không mạnh, còn CuNPs tổng hợp xanh với dịch chiết thì hiệu quả tăng gần như gấp đôi. Theo một số nghiên cứu, hoạt tính gây độc tế bào của Cu kim loại không mạnh [2]. Như vậy CuNPs được tổng hợp xanh với dịch chiết lá tảo đã cộng hưởng tác dụng của Cu và dịch chiết, tăng mạnh hoạt tính gây độc tế bào ung thư gan, lại có nguy cơ thấp hơn với tế bào lành, có khả năng tương thích sinh học cao hơn do lớp bề mặt lành tính hơn từ dịch chiết lá tảo. Giá trị IC_{50} của CuNPs-lá tảo đối với tế bào ung thư gan HepG2 tính toán được là 57,00 $\mu\text{g}/\text{mL}$. Hiệu quả này mới ở mức tăng bình nhưng mạnh hơn khả năng ức chế tế bào ung thư vú trong nghiên cứu [4]. Đây là nghiên cứu bước đầu, có thể thông qua tối ưu hóa dịch chiết và quy trình phản ứng sẽ nâng cao được hoạt tính này của CuNPs-lá tảo.

Hoạt tính quang xúc tác phân hủy một số chất màu hữu cơ của CuNPs-lá tảo

Sau khi khuấy dung dịch phản ứng (chất màu + CuNPs-lá tảo) trong bóng tối 60 phút, màu sắc các dung dịch gần như không thay đổi so với màu dung dịch chất màu khi chưa thêm CuNPs. Điều này chứng tỏ CuNPs-lá tảo gần như không hấp phụ các chất màu. Nhưng sau khi khuấy dưới ánh sáng mặt trời, thì màu dung dịch giảm dần, thậm chí dung dịch MB và RB chuyển thành không màu. Điều đó chứng tỏ quá trình suy giảm chất màu trong dung dịch xảy ra là do quá trình quang xúc tác phân hủy bởi CuNPs-lá tảo. Bản chất kim loại Cu^0 có vùng dẫn và vùng hóa trị chồng lấp nhau, không tồn tại khe năng lượng nên không có khả năng quang xúc tác như chất bán dẫn thông thường (CuO , ZnO , TiO_2 ,...). Thay vào đó, đồng kim loại có khả năng quang xúc tác theo kiểu tăng cường plasmon hoặc như một chất xúc tác phụ trong các hệ thống pha tạp giữa Cu với chất quang xúc tác bán dẫn. Trong vật liệu tổng hợp được ngoài Cu^0 kim loại thì giản đồ XRD còn cho thấy sự có mặt của Cu_2O . Do đó, khả năng quang xúc tác của vật liệu có thể là do sự cộng hợp giữa hiệu ứng plasmon tăng cường và đồng xúc tác với Cu_2O [16] và/hoặc chuyển trực tiếp electron cho chất hấp phụ trên bề mặt [17].

Phổ hấp thụ phân tử UV-Vis của các dung dịch chất màu DR79, MB và RB (20 mg/L) có mặt CuNPs-lá tảo nồng độ 0,1 g/L và 1 g/L sau khi để trong bóng tối 60 phút và sau khi đặt dưới ánh sáng mặt trời 120 phút

biểu thị trên hình 4. Dễ dàng nhận thấy: sau 120 phút khuấy trộn dưới ánh nắng mặt trời, hàm lượng các chất màu đều giảm so với ban đầu. Trong dung dịch CuNPs-lá tảo nồng độ 0,1 g/L hàm lượng các chất màu còn lại cao hơn trong dung dịch sử dụng CuNPs-lá tảo 1 g/L. Ở cả hai nồng độ CuNPs-lá tảo, độ suy giảm cường độ màu đều theo thứ tự $\text{MB} > \text{RB} > \text{DR79}$. Điều đó cho thấy: (1) CuNPs-lá tảo có khả năng phân hủy các chất màu DR79, MB và RB dưới ánh nắng mặt trời; (2) hiệu suất phân hủy phụ thuộc nồng độ CuNPs-lá tảo, hàm lượng Cu tăng hiệu suất phân hủy chất màu tăng.



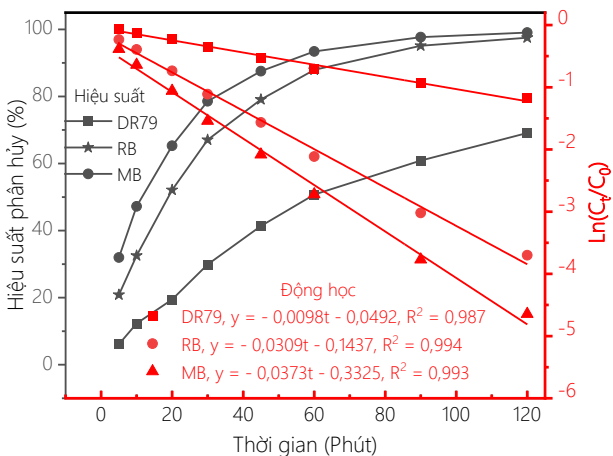
Hình 4: Công thức cấu tạo và phổ hấp thụ UV-Vis các dung dịch trước và sau quang xúc tác dưới ánh sáng mặt trời 120 phút bởi CuNPs-Lá tảo nồng độ 0,1 g/L và 1,0 g/L

Tính toán cụ thể cho thấy, ở nồng độ 0,1 g/L CuNPs-lá tảo, hiệu suất phân hủy DR79, RB và MB lần lượt là khoảng 27,6 %, 62,9 % và 73,5 %. Ở nồng độ 1 g/L CuNPs-lá tảo, hiệu suất tương ứng là khoảng 69 %, 97 % và 99%. Hiệu quả này tương đương hoặc cao hơn cả trong các nghiên cứu [6, 7]. (3) Bản chất chất màu khác nhau bị phân hủy với hiệu suất khác nhau. Từ quan sát công thức phân tử các chất màu dễ dàng nhận thấy, MB có cấu tạo đơn giản, gọn nhẹ nhất và DR79 có công thức cấu tạo phức tạp, kích thước và khối lượng lớn nhất. Theo cấu trúc hình học, MB cũng có cấu tạo gần như phẳng so với RB và DR79 càng cồng kềnh hơn. Rõ ràng điều này ảnh hưởng mạnh tới khả năng tiếp xúc của chất màu tới bề mặt CuNPs-lá tảo, ảnh hưởng đáng kể khả năng phản ứng của chúng. Nồng độ các chất màu trong dung dịch phản ứng bởi CuNPs-lá tảo 1,0 g/L được xác định theo thời gian, hiệu quả phân hủy các chất màu và động học giả phản ứng bậc một Langmuir-Hinshelwood [7] được biểu thị ở hình 5.

Phương trình động học giả phản ứng bậc 1:

$$\ln \frac{C_t}{C_0} = k_{pc}t$$

Với C_0 và C_t là nồng độ chất màu (mg/L) trong dung dịch ban đầu và sau quang xúc tác phân hủy t (phút), k_{pc} là hằng số tốc độ quá trình quang xúc tác phân hủy chất màu tương ứng (phút⁻¹).

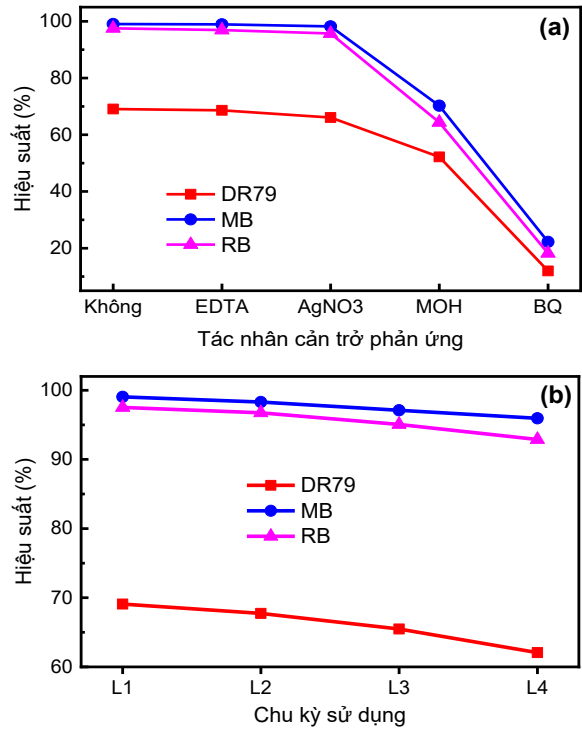


Hình 5: Hiệu suất và động học quá trình quang xúc tác phân hủy các chất màu 20 mg/L bởi CuNPs-lá tảo nồng độ 1g/l theo thời gian

Hình 5 cho thấy, khi nồng độ CuNPs-lá tảo 1 g/L, hiệu suất phân hủy DR79 chỉ đạt 69 % sau 120 phút phản ứng, trong khi đó với RB và MB lần lượt là 97,5 % và 99 %. Các dữ liệu thực nghiệm cũng đều phù hợp với mô hình động học bậc 1 Langmuir-Hinshelwood với hệ số tương quan $R^2 = 0,987 \div 0,994$ [5]. Hằng số tốc độ phân hủy DR79, RB và MB tương ứng lần lượt là

0,0098; 0,0309 và 0,0373 cho thấy tốc độ phân hủy cũng tăng dần phụ thuộc bản chất chất màu, tương ứng với hiệu suất đạt được. Như vậy, CuNPs-lá tảo có hoạt tính quang xúc tác tốt, hiệu suất tùy thuộc nồng độ Cu và bản chất chất phản ứng.

Khi trong dung dịch phản ứng có mặt EDTA 1 mM, MOH 5%V, và BQ 1 mM, hiệu quả quang xúc tác sau 120 phút các chất thể hiện ở hình 6a.



Hình 6: (a) Hiệu suất quang xúc tác phân hủy MB, RB và DR79 20 mg/L của CuNPs-lá tảo 1 g/L (a) khi không và có mặt các tác nhân cản trở quá trình quang xúc tác và (b) qua các chu kỳ sử dụng

Kết quả cho thấy, khi trong dung dịch có mặt EDTA 1mM và AgNO₃ 1mM, hiệu quả loại bỏ cả 3 chất màu trong dung dịch sau quá trình quang xúc tác giảm không đáng kể, khi có mặt MOH 5%V thì hiệu quả loại bỏ các chất màu giảm trong khoảng 15-30% còn khi có mặt BQ 1 mM thì nồng độ các chất màu giảm mạnh, sau 120 phút chỉ còn khoảng 10-23% so với ban đầu. AgNO₃ là tác nhân tiêu thụ e⁻, EDTA là tác nhân tiêu thụ h⁺, MOH là tác nhân tiêu thụ gốc *OH⁻ còn BQ là tác nhân tiêu thụ gốc *O₂⁻. Như vậy, quá trình phân hủy các chất màu MB, RB và DR79 gần như không bị chi phối bởi h⁺ và e⁻, mà do hoạt động hóa học của gốc *O₂⁻ và gốc *OH⁻, trong đó chủ yếu bởi gốc *O₂⁻. Điều này cũng cho thấy, cơ chế hoạt động quang xúc tác chủ yếu bởi sự cộng hưởng tác động tăng cường plasmon của Cu kim loại và và đồng xúc tác với hoạt tính quang xúc tác bán dẫn của Cu₂O. Khi bị chiếu sáng, e của Cu₂O từ vùng hóa trị nhảy lên

vùng dẫn, sinh ra các e^- và h^+ , đồng thời các electron trong vùng dẫn của Cu kim loại dao động sinh ra các "hot electron và lỗ trống", các hot electron này có mức năng lượng cao hơn e^- trong vùng dẫn của Cu_2O , dễ dàng chuyển trực tiếp sang vùng dẫn của Cu_2O làm tăng mật độ e^- quang sinh hoạt động, và các e^- và h^+ này nhanh chóng tác dụng với nước và oxy tạo thành các gốc tự do $^*O_2^-$ và $^*OH^-$, hai gốc này tiếp tục tương tác với các chất màu làm phân hủy chúng, đây cũng là giai đoạn quyết định tốc độ toàn bộ quá trình. Đồng thời, do tiếp xúc kim loại-bán dẫn, tại bề mặt giữa Cu và Cu_2O xảy ra sự chuyển e^- từ vùng dẫn của Cu_2O sang Cu làm chậm/giảm sự tổ hợp e^-/h^+ trong Cu_2O , kéo dài thời gian sống của chúng, tăng cường hoạt tính quang xúc tác [16].

Về khả năng tái sử dụng của CuNPs-lá tảo, kết quả thể hiện ở hình 6b. Qua mỗi lần tái sử dụng, hiệu quả quang xúc tác có sự giảm nhẹ, tái sử dụng tới lần 3 đã giảm khả năng quang xúc tác phân hủy MB 3%, RB hơn 5% và DR79 khoảng 7%. Điều này có thể do bề mặt vật liệu đã bị biến tính nhẹ qua các lần sử dụng và tái sinh, làm giảm dần hoạt tính của vật liệu.

Kết luận

CuNPs đã được tổng hợp xanh thành công với dịch chiết lá tảo và muối Cu(II) không cần dùng thêm hóa chất nào khác. CuNPs-lá tảo có sự kết dính nhẹ thành các cụm hạt nhỏ dạng hình trụ chữ nhật xù xì, kích thước khoảng (50÷70) nm x (80÷200) nm, bề mặt được bao bọc bởi các hoạt chất hữu cơ từ dịch chiết lá tảo. CuNPs-lá tảo có hoạt tính ức chế tế bào ung thư gan với IC_{50} khoảng 57 $\mu\text{g/mL}$, do cộng hưởng giữa tác động động của CuNPs và dịch chiết. CuNPs-lá tảo có hoạt tính quang xúc tác dưới ánh sáng mặt trời, hiệu quả tùy thuộc bản chất chất phản ứng và nồng độ Cu, hiệu quả với MB và RB đạt tới 99,0 và 97,5 % sau 120 phút, chủ yếu do hoạt tính của gốc $^*O_2^-$. Hoạt tính quang xúc tác giảm nhẹ qua quá trình tái sinh và tái sử dụng. Kết quả này cho thấy tiềm năng ứng dụng tốt của CuNPs-lá tảo trong lĩnh vực y sinh và xử lý ô nhiễm môi trường

Tài liệu tham khảo

1. M.B. Gawande, A. Goswami, F.X. Felpin, T. Asefa, X. Huang, R. Silva, X. Zou, R. Zboril, R.S. Varma, *Chem. Rev.*, 116(6) (2016) 3722–3811. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00471>

2. M. Pourmadadi, R. Holghoomi, A. Shamsabadipour, R. Maleki-baladi, A. Rahdar, S. Pandey, *Plant Nano Biol.*, 8 (2024) 100070. <https://doi.org/10.1016/j.plana.2024.100070>
3. S. Rakshit, P.C. Jana, T. Kamilya, *Curr. Nanomater.*, 8(2) (2023) 110-125. <https://doi.org/10.2174/240546150766622051609281>
4. I. Maulana, B. Ginting, K. Azizah, S. Afr. J. Chem. Eng., 46 (2023) 65–71. <https://doi.org/10.1016/j.sajce.2023.08.001>
5. A. Madhu, T.R.J. Princy, S. Pooja, M.S. Shriya, B. Rohan, H.N. Pradeep, N. Yaduvanshi, A.A. Jeffery, N. Srinatha, *J. Mol. Struct.*, 1353 (2026) 144821. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2025.144821>
6. S.C. Mali, A. Dhaka, C.K. Githala, R. Trivedi, *Biotechnol. Rep.*, 27 (2020) e00518. <https://doi.org/10.1016/j.btre.2020.e00518>
7. K.E. Alsamhary, *Saudi J. Biol. Sci.*, 30(11) (2023) 103820. <https://doi.org/10.1016/j.sjbs.2023.103820>
8. K.S. Iliger, T.A. Sofi, N.A. Bhat, F.A. Ahanger, J.C. Sekhar, A.Z. Elhendi, A.A. Al-Huqail, F. Khan, *Saudi J. Biol. Sci.*, 28(2) (2021) 1477–1486. <https://doi.org/10.1016/j.sjbs.2020.12.003>
9. R. Khani, B. Roostaei, G. Bagherzade, M. Moudi, *J. Mol. Liq.*, 255 (2018) 541-549. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.02.010>
10. N.T.M. Diep, H.T. Hoa, D.V. Hung, N.T.X. Thinh, T.T.V. Anh, N.T. Hai, N.V. Thang, P.Q. Tuan, *VNU J. Sci.: Med. Pharm. Sci.*, 41(1) (2025) 22-31. <https://doi.org/10.25073/2588-1132/vnumps.4728>
11. V.T.T. Loan, *Vietnam J. Sci. Technol.*, 54(2C) (2016) 409-416. <https://doi.org/10.15625/2525-2518/54/2C/11869>
12. A. Khanam, A.J. Husain, E.H. Mohammed, L. Nahar, H.A. Rathore, *Chem. Biodiversity*, 22(3) (2025) e202401728. <https://doi.org/10.1002/cbdv.202401728>
13. M.K. Gupta, A.K. Bhandari, R.K. Singh, *Int. J. Pharm. Sci. Res.*, 3(3) (2012) 818-821. [http://dx.doi.org/10.13040/IJPSR.0975-8232.3\(3\).818-21](http://dx.doi.org/10.13040/IJPSR.0975-8232.3(3).818-21)
14. K.F. Khattak, T.U. Rahman, *Radiat. Phys. Chem.*, 127 (2016) 243-248. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2016.07.001>
15. E.S.H. Haridas, M.K.R. Varma, G.K. Chandra, *Sci. Rep.*, 15 (2025) 9001. <https://doi.org/10.1038/s41598-025-93864-y>
16. S. Tyagi, R.K. Kashyap, A. Dhankhar, P.P. Pillai, *Chem. Sci.*, 15(43) (2024) 16997-17006. <https://doi.org/10.1039/D4SC04806G>
17. R. Kandikonda, G. Murugadoss, N. Venkatesh, S.S.V. Subbaraj, D. Palani, S. Thota, R.K. Rajaboina, H. Divi, M. Dhayalan, A. Phanumartiwath, C.R. Mallu, U.K. Khanapuram, *Mater. Adv.*, 6(4) (2025) 9575-9589. <https://doi.org/10.1039/D5MA00769K>