

## TỔNG HỢP NANO BẠC TỪ CHIẾT XUẤT HẠT QUẢ NHO

Từ lâu, nano bạc đã thu hút sự chú ý của rất nhiều nhà khoa học trên thế giới nhờ sở hữu đặc tính kháng khuẩn hiệu quả và khả năng xúc tác cho nhiều phản ứng khác nhau. Tuy nhiên, hầu hết các phương pháp tổng hợp nano bạc đều sử dụng trang thiết bị phức tạp, đắt tiền cùng với nhiều loại hóa chất không thân thiện với môi trường. Chính vì vậy, nhóm nghiên cứu của GS Kwang-Ho Cho thuộc Khoa Công nghệ môi trường (Đại học Quốc gia Kyungpook, Hàn Quốc) đã phát triển một quy trình tổng hợp xanh sử dụng chiết xuất từ hạt của quả nho để khử ion bạc thành các hạt nano kim loại bạc. Quy trình này không chỉ đơn giản, dễ thực hiện mà còn tạo ra sản phẩm nano bạc có hoạt tính xúc tác hiệu quả cho phản ứng phân hủy phẩm nhuộm Direct Orange 26 với sự hiện diện của chất khử  $\text{NaBH}_4$ .

### Tính chất của nano bạc và các phương pháp tổng hợp

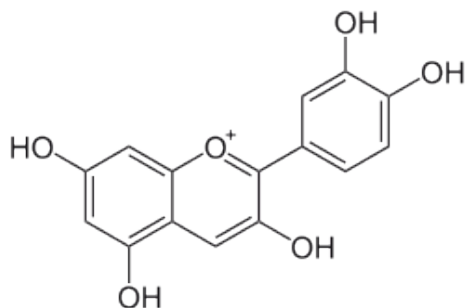
Trong mấy thập kỷ qua, nano bạc luôn là vật liệu thu hút sự chú ý của cộng đồng khoa học trên thế giới nhờ vào những tính chất đặc biệt, bao gồm độ dẫn điện tốt, tính khử mạnh và đặc biệt là hoạt tính kháng khuẩn hiệu quả đến từ khả năng gây mất hoạt tính enzym, gián đoạn tế bào và sửa đổi acid nucleic [1]. Ngoài ra, một số nghiên cứu đã cho thấy nano bạc còn sở hữu đặc tính chống ung thư và chống oxy hóa [2]. Vì vậy, nano bạc đã được ứng dụng trong nhiều lĩnh vực khác nhau, từ xử lý nước trong nông nghiệp, công nghiệp dệt nhuộm đến chế tạo đầu dò sinh học... [3]. Ví dụ như, nano bạc thường xuyên được sử dụng làm tác nhân kháng khuẩn trong bao bì bảo quản thực phẩm hoặc trong các sản phẩm của ngành y tế, hay được phủ lên bề mặt các hạt xúc tác quang hóa để tăng cường quá trình phân hủy chất hữu cơ dưới bức xạ ánh sáng phù hợp [4]. Park và các cộng sự cũng đã chứng minh nano bạc có thể thể hiện hoạt tính xúc tác Fenton đối với quá trình xử lý bisphenol A và ethinylestradiol trong nước [5].

Chính vì vậy, rất nhiều công trình đã tập trung nghiên cứu tổng hợp nano bạc và phát triển hàng loạt phương pháp tổng hợp nano bạc khác nhau như

sử dụng bức xạ siêu âm [6], kỹ thuật kết tủa hơi hóa học [7], ngâm tẩm [8], sol-gel [9] và vi sóng [10]. Một số phương pháp mới trong tổng hợp vật liệu cũng được đề nghị, chẳng hạn phương pháp kích nổ điện dây kim loại đã được Chung và nhóm nghiên cứu sử dụng để tổng hợp đồng thời nano bạc và nano đồng [11]. Khi một dòng điện có cường độ dòng lớn đi qua dây dẫn ở hiệu điện thế cao, dây kim loại sẽ dần bị bay hơi và nhờ đó hình thành nên nano kim loại. Ngoài ra, nano bạc phủ trên nền graphene cũng được tổng hợp thành công bằng cách sử dụng kỹ thuật cắt laser femto giây (1 femto giây =  $10^{-15}$  giây) [12]. Kỹ thuật này dựa trên việc chiếu bức xạ laser với độ dài xung cực ngắn và công suất cực cao xuyên qua dung dịch chứa ion  $\text{Ag}^+$ , nhờ vậy có thể tạo ra các hạt nano bạc với kích thước khoảng 2-40 nm trong thời gian rất ngắn (30 phút - 1 giờ). Tuy nhiên, hầu hết các phương pháp nêu trên đều có ít nhiều hạn chế, hoặc phải sử dụng các trang thiết bị hiện đại, phức tạp, hoặc phải dùng các hóa chất đắt tiền, không thân thiện với môi trường. Vì vậy, nhu cầu về việc tìm ra một phương pháp tổng hợp nano bạc mới có tính thân thiện với môi trường, đồng thời kinh tế hơn vẫn là một thách thức lớn đối với các nhà khoa học.

### Tổng hợp nano bạc theo con đường hóa học xanh

Gần đây, một số báo cáo thuộc lĩnh vực hóa học xanh đã đề nghị sử dụng các thành phần từ cây trồng để làm tác nhân khử và chất ổn định trong tổng hợp nano bạc [13]. Cụ thể, theo những nghiên cứu này, chiết xuất từ nhiều loại thực vật khác nhau như cây *Jatropha curcas* (dầu mè) [14], *Capsicum anuum* (một loại ớt Nam Mỹ) [15], *Argemone mexicana* (cà dại hoa vàng) [16], *Ocimum sanctum* (hương nhu tía) [17], *Ficus benghalensis* (một loại dâu tằm) [18] có thể đóng vai trò là tác nhân khử nhằm chuyển hóa ion  $Ag^+$  thành nano kim loại bạc ( $Ag^0$ ). Bên cạnh đó, một số nghiên cứu cũng cho thấy tiềm năng trong việc sử dụng các vật liệu phế thải giá thành thấp có nguồn gốc nông nghiệp để sản xuất vật liệu nano. Lá cây củ cải hoặc vỏ và hạt quả nho đã được Krishnaswamy, Narayanan sử dụng để điều chế nano vàng với kích thước dao động từ 20 đến 25 nm [19, 20]. Nhiều nhà khoa học tin rằng khả năng khử sinh học hiệu quả ion  $Au^{3+}$  thành kim loại vàng đến từ procyanidin (hình 1) cùng nhiều thành phần phức tạp khác có sẵn trong lớp vỏ và hạt của loại trái cây này.



Hình 1. Công thức phân tử của procyanidin.

Từ những kết quả trên, nhóm nghiên cứu của GS Kwang-Ho Choo thuộc Khoa Công nghệ môi trường (Đại học Quốc gia Kyungpook, Hàn Quốc) đã đề nghị sử dụng chiết xuất từ hạt của quả nho để tổng hợp sinh học nano bạc trong một quy trình xanh đơn giản với nhiệt độ thấp, chỉ khoảng  $40^\circ C$  [21]. Sản phẩm nano bạc này đã được nhóm nghiên cứu thử nghiệm cho quá trình xử lý phẩm nhuộm Direct Orange 26 độc hại với tác nhân khử  $NaBH_4$ .

### Quy trình điều chế nano bạc từ chiết xuất của hạt nho

Để tổng hợp nano bạc theo quy trình hóa học xanh với chiết xuất từ hạt nho, đầu tiên, nhóm nghiên

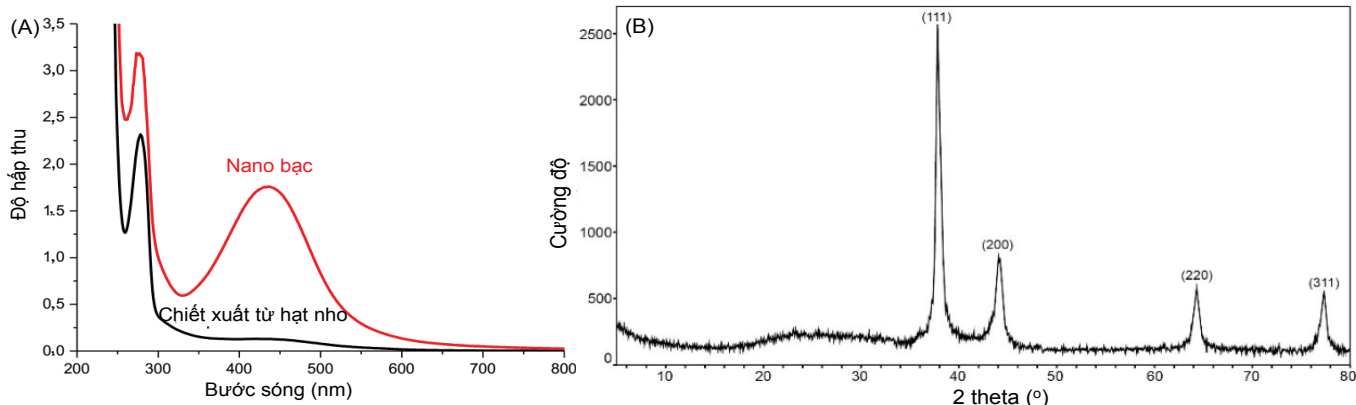
cứu của GS Kwang-Ho Choo đã chuẩn bị sẵn dung dịch  $Ag^+$  với nồng độ 0,01M từ  $AgNO_3$  có độ tinh khiết 99,8%. Chiết xuất hạt nho mua từ Công ty Jian He Biotech được nhóm hòa vào trong nước khử ion để tạo thành dung dịch tiền chất khử sinh học (0,05 g chiết xuất hạt nho/100 ml nước). Tiếp theo, hai dung dịch trên được trộn vào nhau dưới điều kiện khuấy từ liên tục ở nhiệt độ khoảng  $40^\circ C$ . NaOH được cho vào để hiệu chỉnh pH lên đến 7. Quá trình hình thành nano bạc được theo dõi nhờ vào sự thay đổi màu sắc của hỗn hợp dung dịch từ màu tím nhạt đến màu nâu tối (hình 2).



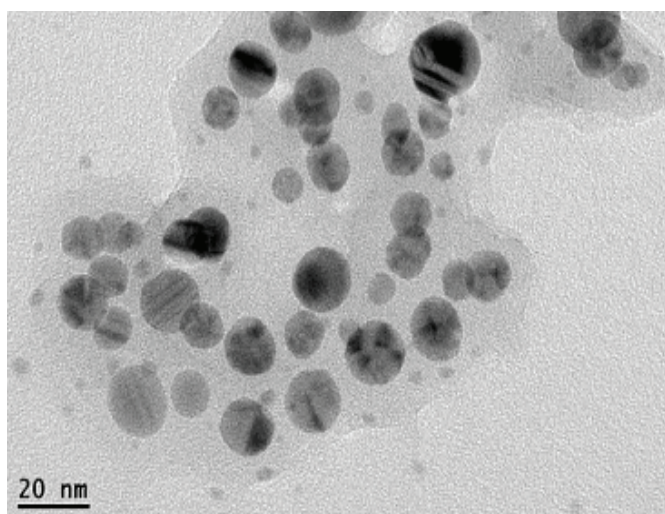
Hình 2. Sơ đồ mô tả quá trình tổng hợp nano bạc từ chiết xuất hạt nho.

Nhằm khẳng định sự hình thành của nano bạc, sản phẩm được nhóm nghiên cứu khảo sát thông qua phổ hấp thụ UV-khả kiến (hình 3A) và giản đồ nhiễu xạ tia X (hình 3B). So với dung dịch chỉ chứa chiết xuất nho, mẫu sản phẩm sinh ra từ phản ứng giữa  $AgNO_3$  với chiết xuất quả nho thể hiện rõ mũi hấp thụ ở 425 nm với cường độ cao trong phổ hấp thụ UV-khả kiến, tương ứng với hiện tượng cộng hưởng plasmon trên bề mặt của kim loại bạc, qua đó chứng tỏ sự hình thành của các hạt keo nano bạc. Đồng thời, các mũi nhiễu xạ tia X ở  $38,13^\circ$ ,  $44,30^\circ$ ,  $64,34^\circ$  và  $77,42^\circ$  của sản phẩm đều lần lượt trùng khớp với các mặt mạng (111), (200), (220) và (311), khẳng định nano bạc đã được tổng hợp thành công từ phản ứng giữa  $AgNO_3$  và chiết xuất hạt nho.

Hình thái của nano bạc cũng được quan sát bằng ảnh kính hiển vi điện tử truyền qua, cho thấy các hạt hình cầu với kích thước dao động từ 20 đến 50 nm (hình 4). Như vậy, procyanidin hiện diện trong hạt nho có thể đã đóng vai trò kép trong quá trình tổng hợp nano bạc: vừa khử ion bạc, vừa bao phủ các mầm tinh thể nano bạc, ngăn không cho chúng kết tụ lẫn nhau. Cụ thể, khi chiết xuất hạt nho được hòa trộn với dung dịch  $Ag^+$ , phức chất  $Ag^+$ -procyanidin được hình thành như một chất trung gian. Sau đó, phối tử procyanidin sẽ khử nhân ion  $Ag^+$  thành các



**Hình 3. (A) Phổ hấp thụ UV-khả kiến của chiết xuất từ hạt nhỏ và sản phẩm nano bạc, (B) Giải đồ nhiễu xạ tia X của mẫu nano bạc.**



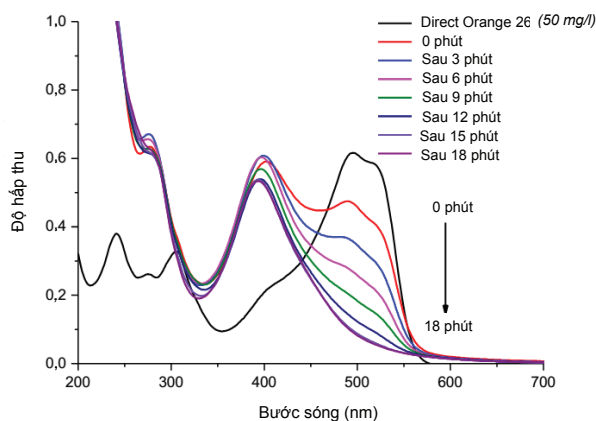
**Hình 4. Ảnh kính hiển vi điện tử truyền qua của mẫu nano bạc.**

nguyên tử bạc, rồi hình thành các cụm cluster nano bạc nhỏ lơ lửng trong dung dịch. Các cụm cluster này được phủ bởi procyanidin, nhờ đó duy trì độ bền của dung dịch keo nano bạc, có thể kéo dài đến vài tháng.

**Hoạt tính xúc tác của nano bạc**

Sau khi tổng hợp, hoạt tính xúc tác của sản phẩm nano bạc trong nghiên cứu được đánh giá thông qua phản ứng phân hủy phẩm nhuộm Direct Orange 26 với chất khử  $\text{NaBH}_4$ . Dung dịch Direct Orange 26 (50 mg/l) được trộn đều với 0,1 ml dung dịch  $\text{NaBH}_4$  (0,2M) và 0,1 ml dung dịch nano bạc (100  $\mu\text{g/ml}$ ). Sự thay đổi nồng độ của phẩm nhuộm theo thời gian được theo dõi thông qua phổ hấp thụ

UV-khả kiến (hình 5). Direct Orange 26 vốn là một phẩm nhuộm azo (với bước sóng hấp thụ cực đại ở 495 nm) chuyên dùng để nhuộm vải và lụa, không có khả năng phân hủy sinh học bằng các phương pháp vi sinh thông thường. Ngay cả khi cho  $\text{NaBH}_4$ , nồng độ phẩm nhuộm không bị ảnh hưởng đáng kể. Tuy nhiên, với sự hiện diện đồng thời của nano bạc và  $\text{NaBH}_4$ , trong vòng 18 phút phẩm nhuộm này bị phân hủy nhanh chóng, thể hiện qua sự suy giảm rất mạnh cường độ của mũi hấp thụ ở 495 nm. Kết quả này cho thấy nano bạc sở hữu hoạt tính xúc tác rất hiệu quả đối với phản ứng khử phân hủy phẩm nhuộm Direct Orange 26.



**Hình 5. Sự thay đổi nồng độ của Direct Orange 26 theo thời gian trong sự hiện diện của nano bạc và  $\text{NaBH}_4$ .**

Như vậy, bằng việc tận dụng hạt quả nhỏ làm chất khử, nhóm nghiên cứu của Giáo sư Kwang-Ho Choo đã phát triển thành công một phương pháp khử sinh học mới vừa đơn giản, vừa thân thiện với

môi trường nhằm ứng dụng trong tổng hợp nano bạc. Sản phẩm tạo thành không chỉ đáp ứng các yêu cầu về vật liệu nano mà còn có độ bền cao và đặc biệt có tiềm năng ứng dụng trong các phản ứng xúc tác xử lý chất hữu cơ độc hại ✍

### Lê Tiến Khoa (tổng hợp)

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] D. Nayak, S. Ashe, P.R. Rauta, M. Kumari, B. Nayak (2016), "Bark extract mediated green synthesis of silver nanoparticles: Evaluation of antimicrobial activity and antiproliferative response against osteosarcoma", *Mater. Sci. Eng. C-Mater. Biol. Appl.*, **58**, pp.44-52.
- [2] R. Singh, U.U. Shedbalkar, S.A. Wadhvani, B.A. Chopade (2015), "Bacteriogenic silver nanoparticles: synthesis, mechanism, and applications", *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **99**, pp.4579-4593.
- [3] P. Falcaro, R. Ricco, A. Yazdi, I. Imaz, S. Furukawa, D. Maspocho, R. Ameloot, J.D. Evans, C.J. Doonan (2016), "Application of metal and metal oxide nanoparticles@MOFs", *Coord. Chem. Rev.*, **307**, pp.237-254.
- [4] R. Zhou, M.P. Srinivasan (2015), "Photocatalysis in a packed bed: Degradation of organic dyes by immobilized silver nanoparticles", *J. Environ. Chem. Eng.*, **3**, pp.609-616.
- [5] C.M. Park, J. Heo, Y. Yoon (2017), "Oxidative degradation of bisphenol A and 17 $\alpha$ -ethinyl estradiol by Fenton-like activity of silver nanoparticles in aqueous solution", *Chemosphere*, **168**, pp.617-622.
- [6] V. Popov, I. Hinkov, S. Diankov, M. Karsheva, Y. Handzhiyski (2015), "Ultrasound-assisted green synthesis of silver nanoparticles and their incorporation in antibacterial cellulose packaging", *Green Process Synth.*, **4**, pp.125-131.
- [7] X. Zhang, S. Xu, S. Jiang, J. Wang, J. Wei, S. Xu, S. Gao, H. Liu, H. Qiu, Z. Li, H. Li (2015), "Growth graphene on silver-copper nanoparticles by chemical vapor deposition for high-performance surface-enhanced Raman scattering", *Appl. Surf. Sci.*, **353**, pp.63-70.
- [8] A.G. Hassabo, A.A. Nada, H.M. Ibrahim, N.Y. Abou-Zeid (2015), "Impregnation of silver nanoparticles into polysaccharide substrates and their properties", *Carbohydr. Polym.*, **122**, pp.343-350.
- [9] D.S. Ahlawat, R. Kumari, Rachna and I. Yadav (2014), "Synthesis and characterization of sol-gel prepared silver nanoparticles", *Inter. J. Nanosci.*, **13**, pp.1450004-1450012.
- [10] B. Hu, S.B. Wang, K. Wang, M. Zhang, S.H. Yu (2008), "Microwave-assisted rapid facile "green" synthesis of uniform silver nanoparticles: self-assembly into multilayered films and their optical properties", *J. Phys. Chem. C*, **112**, pp.11169-11174.
- [11] W.H. Chung, Y.T. Hwang, S.H. Lee, H.S. Kim (2016), "Electrical wire explosion process of copper/silver hybrid nano-particle ink and its sintering via flash white light to achieve high electrical conductivity", *Nanotech.*, **27**, pp.205704-205717.
- [12] Y. Yu, L. Yan, M. Yue, H. Xu (2018), "Femtosecond laser-assisted synthesis of silver nanoparticles and reduced graphene oxide hybrid for optical limiting", *R. Soc. Open Sci.*, **5**, pp.171436-171444.
- [13] S. Ahmed, M. Ahmad, B.L. Swami, S. Ikram (2016), "A review on plants extract mediated synthesis of silver nanoparticles for antimicrobial applications: A green expertise", *J. Adv. Res.*, **7**, pp.17-28.
- [14] H. Bar, D.K. Bhui, G.P. Sahoo, P. Sarkar, S.P. De, A. Misra (2009), "Green Synthesis of Silver Nanoparticles Using Latex of *Jatropha curcas*", *Colloid Surf. A-Physicochem. Eng. Asp.*, **339**, pp.134-139.
- [15] S. Li, Y. Shen, A. Xie, X. Yu, L. Qiu, L. Zhang, Q. Zhang (2007), "Green synthesis of silver nanoparticles using *Capsicum annum* L. extract", *Green Chem.*, **9**, pp.852-858.
- [16] A. Singh, D. Jain, M. Upadhyay, N. Khandelwal, H. Verma (2010), "Green synthesis of silver nanoparticles using argemone mexicana leaf extract and evaluation of their antimicrobial activities", *Digest J. Nanomater. Biostruc.*, **5**, pp.483-489.
- [17] G. Singhal, R. Bhavesh, K. Kasariya, A.R. Sharma, R.P. Singh (2011), "Biosynthesis of silver nanoparticles using *Ocimum sanctum* (Tulsi) leaf extract and screening its antimicrobial activity", *J. Nanopart. Res.*, **13**, pp.2981-2988.
- [18] A. Saxena, R.M. Tripathi, F. Zafar, P. Singh (2012), "Green synthesis of silver nanoparticles using aqueous solution of *Ficus benghalensis* Leaf extract and characterization of their antibacterial activity", *Mater. Lett.*, **67**, pp.91-94.
- [19] K. Krishnaswamy, H. Vali, V. Orsat (2014), "Value-adding to grape waste: Green synthesis of gold nanoparticles", *J. Food Eng.*, **142**, pp.210-220.
- [20] K.B. Narayanan, H.H. Park (2015), "Homogeneous catalytic activity of gold nanoparticles synthesized using turnip (*Brassica rapa* L.) leaf extract in the reductive degradation of cationic azo dye", *Korean J. Chem. Eng.*, **32**, pp.1273-1277.
- [21] P. Yao, J. Zhang, T. Xing, G. Chen, R. Tao, K.H. Choo (2018), "Green synthesis of silver nanoparticles using grape seed extract and their application for reductive catalysis of Direct Orange 26", *J. Ind. Engineer. Chem.*, **58**, pp.74-79.