

# TỔNG HỢP XANH CỦA NANO ĐỒNG SỬ DỤNG QUERCETIN

NGUYỄN VĂN SƠN\*, VÕ THÀNH CÔNG, PHẠM VĂN HÙNG

Khoa Công nghệ Hóa học, Trường Đại học Công nghiệp thành phố Hồ Chí Minh

\*Tác giả liên hệ: nguyenvanson@iuh.edu.vn

**Tóm tắt.** Trong nghiên cứu này, chúng tôi đã tổng hợp thành công Nano Đồng (CuNP) bằng cách sử dụng quercetin làm chất khử xanh. Các điều kiện tối ưu để tổng hợp các hạt CuNP như nồng độ đồng sunfat ( $\text{CuSO}_4$ ), polyetylen glycol (PEG-6000), nhiệt độ phản ứng, tỷ lệ chất khử / dung dịch, pH và thời gian phản ứng đã được khảo sát và tương ứng là 1-3 mM, 2%, 60 °C, 10 mL / 100 mL, 8 và 30 phút. Khi quan sát quá trình phản ứng, sự thay đổi màu sắc từ màu xanh lam của dung dịch sang màu nâu nhạt thông qua quan sát bằng mắt có thể dự đoán sự hình thành các hạt CuNP. PEG-6000 được sử dụng làm chất phân tán các hạt CuNP trong hệ keo. Các hạt CuNP thu được sau đó được xác định các đặc trưng cấu trúc bởi các phương pháp phân tích hóa lý như UV-Vis, tán xạ ánh sáng động (DLS), nhiễu xạ tia X (XRD), phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FT-IR) và kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM). Bằng cách sử dụng XRD cho thấy đặc trưng cấu trúc của CuNPs sở hữu cấu trúc mạng tinh thể lập phương tâm diện (FCC) trong tự nhiên. Kết quả đo TEM cho thấy sự hình thành các hạt CuNP có kích thước trung bình khoảng 15-30 nm.

**Từ khóa:** Hạt CuNP; Tổng Hợp Xanh; Quercetin

## GREEN SYNTHESIS OF COPPER NANOPARTICLES USING QUERCETIN

**Abstract.** In this research, we successfully synthesized Copper Nano (CuNP) using quercetin as a green reducing agent. The optimum conditions for the synthesis of CuNP such as the concentration of copper sulfate ( $\text{CuSO}_4$ ), polyethylene glycol (PEG-6000), reaction temperature, reducing agent/solution ratio, pH and reaction time were 1-3 mM, 2%, 60 °C, 10 mL/100 mL, 8 and 30 minutes, were investigated and determined, respectively. When observing the reaction process, the color change from solution blue to light brown visible to the eye could predict the formation of CuNP. PEG-6000 used as a dispersant of CuNP in colloidal systems. The resulted CuNP were characterized then by the analysis method such as UV-Vis Spectrometer (UV-Vis), Dynamic light scattering (DLS), X-Ray Diffraction (XRD), Fourier Transform Infrared (FT-IR) and Transmission electron microscopy (TEM). Characterization by using XRD shows CuNPs possesses face centered cubic (FCC) crystal lattice structure in nature. The TEM images determined the shape and the nanosizes of the particles of about 15-30 nm.

**Key words:** CuNP; Green synthesis; Quercetin.

### 1. TỔNG QUAN

Vài thập kỉ gần đây, công nghệ Nano là một công nghệ đang phát triển nhanh chóng với các ứng dụng tiềm năng trong nhiều lĩnh vực của nền kinh tế toàn cầu. Công nghệ này đang cách mạng hóa mọi ngành công nghiệp, đồng thời thu hút rất nhiều sự chú ý trên toàn thế giới. Cùng với các ngành công nghệ cao khác như công nghệ thông tin, công nghệ sinh học, sự ra đời và phát triển mạnh mẽ của công nghệ Nano hứa hẹn sẽ lấp đầy mọi nhu cầu trong cuộc sống của chúng ta nhờ những ứng dụng to lớn và hữu ích trong các ngành điện tử [1-3], năng lượng [4], y học [5-8], mỹ phẩm [9], chất xúc tác [10] [11] và còn đi xa hơn nữa trong nhiều lĩnh vực khác. Đặc biệt, nhờ vào những khả năng giúp con người can thiệp ở kích thước nanomet mà vật liệu Nano đang tạo ra một cuộc cách mạng trong những ứng dụng y sinh học với những tính chất đặc biệt lý thú của nó.

Hiện nay, nhiều hạt Nano được tổng hợp từ các kim loại quý như vàng, bạc và platin nhưng giá thành của chúng cao nên Đồng là một kim loại đầy hứa hẹn vì có độ dẫn điện cao, giá thành rẻ, có khả năng kháng và diệt được nhiều loại nấm [12]. Việc tạo ra CuNP đã nhận được sự chú ý đáng kể vì tiềm năng ứng dụng của chúng [13-18]. CuNP được tổng hợp bằng nhiều phương pháp khác nhau như: phương pháp thủy nhiệt [6], kỹ thuật siêu âm [19], phương pháp bức xạ [20], kỹ thuật vi nhũ tương [21], phương pháp hóa học [22, 23], kỹ thuật cắt laser [24], phương pháp vi sóng [25]... vv.

Nhiều nhà nghiên cứu đã sử dụng các phương pháp tổng hợp xanh cho các hạt Nano kim loại khác nhau do sự gia tăng nhu cầu về các đặc tính thân thiện với môi trường [12, 26]. Phương pháp tổng hợp xanh đã được tìm thấy là phương pháp tốt nhất khi so sánh với các phương pháp khác như: khử hóa học, khử quang hóa, khử điện hóa, bay hơi ... Trong phương pháp này, chiết xuất từ thực vật hoặc các hợp chất hữu cơ chiết tách từ thực vật đã được sử dụng làm chất khử cho quá trình chuyển các ion kim loại ở dạng muối thành Nano kim loại.

Quercetin là một flavonoid phân bố rộng khắp trong tự nhiên như trái cây, rau, hạt, quả mọng và trà. Hoạt động ngăn ngừa ung thư của quercetin được ghi nhận rõ ràng do các hoạt động chống viêm, chống tăng sinh và chống tạo huyết khối của nó [3, 27-29]. Tác dụng ngăn ngừa ung thư của quercetin được quan sát thấy ở nồng độ khoảng 1-40  $\mu\text{M}$  và khả năng chống oxy hóa của quercetin ở nồng độ từ 40-100  $\mu\text{M}$  [30]. Quercetin còn cho thấy có thể bảo vệ chống lại các bệnh khác nhau như loãng xương, bệnh phổi, tim mạch và chống lại sự lão hóa. Đặc biệt là quercetin có khả năng loại bỏ các tác nhân tạo ra peroxynitrite và gốc tự do để bảo vệ cơ thể con người chống lại những tác hại [31]. Ngoài ra, quercetin còn có tác dụng chống tăng huyết áp [32, 33].

Những kết quả nghiên cứu cũng cho thấy có thể tạo các phức chất giữa quercetin và nhiều loại nguyên tố vi lượng kim loại trong nước sắc của thực vật. Các phức hợp kim loại này có thể là cơ sở cho các tác dụng tăng cường sức khỏe và điều trị bệnh [34]. Quercetin có thể tạo phức bền với ion kim loại chuyển tiếp đầu tiên như Fe, Co, Ni, Cu và Zn [35].

Quercetin có tiềm năng lớn trong hóa dược và ứng dụng trong phân tích để xác định các kim loại vì cấu trúc của phân tử có năm nhóm hydroxyl gắn trực tiếp với nhân thơm, đây là nhóm quyết định đến các tính chất hóa học cũng như hóa sinh của hợp chất này, các nhóm hydroxyl này còn có những phản ứng khử các kim loại thành Nano kim loại vẫn chưa được khai thác. Quercetin là một hợp chất thiên nhiên có tính an toàn và phổ biến có thể khai thác với chi phí rẻ. Ngoài ra, việc sử dụng quercetin là một hợp chất thiên nhiên thân thiện không tạo ra các chất độc bám trên bề mặt các hạt nano làm chất khử  $\text{Cu}^{2+}$  thành CuNP có thể tạo các hạt Nano an toàn cho các ứng dụng trong y sinh. Cho tới nay mới chỉ có công trình công bố sử dụng quercetin trong tổng hợp các Nano Ag và Au [36]. Vì vậy trong nghiên cứu này chúng tôi chọn quercetin làm chất khử cho phản ứng tổng hợp các hạt CuNP.

## 2. NGUYÊN LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

### 2.1. Nguyên liệu

Hóa chất được dùng cho quá trình tổng hợp hệ phân tán keo CuNP đều có độ tinh khiết phân tích: Đồng sunfat ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ), poly ethylen glycol 6000 (PEG 6000 g/mol), methanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ), ethanol ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ), sodium hydroxide (NaOH), acid hydrochloric (HCl), quercetin được mua từ hãng Sigma-Aldrich có độ tinh khiết 98.5% và nước cất đã khử ion được dùng cho nghiên cứu này.

### 2.2. Thiết bị nghiên cứu

Sử dụng UV-VIS LUS-B15 với bước sóng 190 đến 1100 nm. Máy quang phổ hồng ngoại FT-IR-4700 với chất chuẩn là KBr, khi đo mẫu được ép thành viên của CuNP và KBr với khoảng bước sóng từ 450-4000  $\text{cm}^{-1}$ . Khảo sát bằng XRD bởi loại Bruker D8 Advance (Cu  $K_{\alpha}$ ,  $\lambda = 0,154046$  nm) với góc đo mỗi lần quét là 0.2 độ. Máy phân tích kích thước hạt Nano (DLS) SZ 100 của HORIBA, khi đo CuNP trong dung dịch ethanol hoặc nước. Kính điện tử truyền qua (TEM - JEM 1010,  $M = \times 10 - 600.000$ ), khi đo mẫu được pha trong ethanol.

### 2.3. Tổng hợp dung dịch keo CuNP

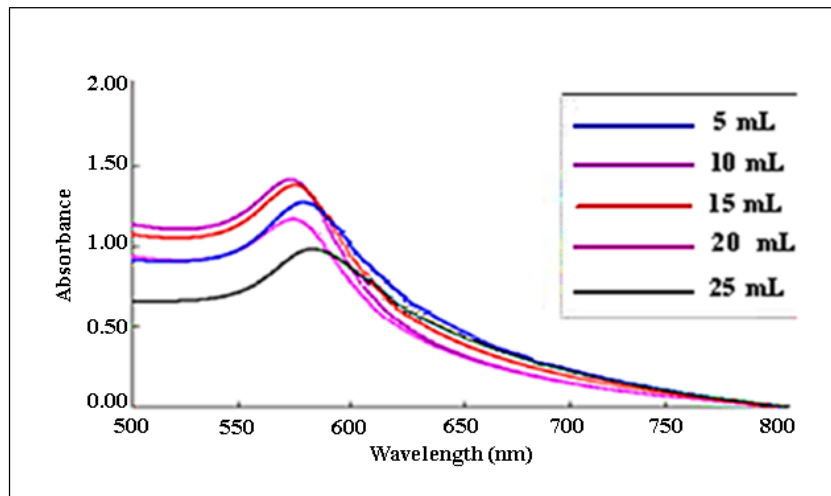
Cân 2 g PEG cho vào becher với một lượng nước cất đã định trước (100 mL). Hỗn hợp được khuấy cho tới đồng nhất trên máy khuấy từ gia nhiệt. Sau đó cho dung dịch  $\text{CuSO}_4$  có nồng độ từ 0.5 mM-5 mM vào dung dịch PEG sẽ tạo ra được hỗn hợp. Gia nhiệt hỗn hợp đến nhiệt độ khảo sát phản ứng từ 30-70  $^{\circ}\text{C}$ , sau đó nhỏ từ từ dung dịch quercetin từ 5-25 mL có nồng độ 0.5-5 mM để thực hiện phản ứng. Dùng dung dịch NaOH 10% để điều chỉnh pH từ 6-11. Khi phản ứng kết thúc, nhận biết bằng cách quan sát sự tạo ra dung dịch keo CuNP có màu xanh lam chuyển thành màu nâu đỏ đặc trưng. Xác định các đặc trưng cấu trúc của hạt CuNP bằng các phương pháp hóa lý như: Phổ UV – Vis, phổ FTIR, DLS, XRD và TEM.

## 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

### 3.1. Nghiên cứu các yếu tố ảnh hưởng tới kích thước hạt CuNP

#### 3.1.1. Ảnh hưởng của nồng độ chất khử

Để khảo sát ảnh hưởng của nồng độ chất khử đến quá trình tổng hợp hạt CuNP, quá trình được thực hiện với tỷ lệ thể tích cố định dung dịch  $\text{Cu}^{2+}$  (100 mL ở nồng độ 2 mM), nhiệt độ 60 °C, pH= 8, thời gian 30 phút và PEG là 2%, nồng độ quercetin là 2 mM lấy 5, 10, 15, 20 và 25 mL.



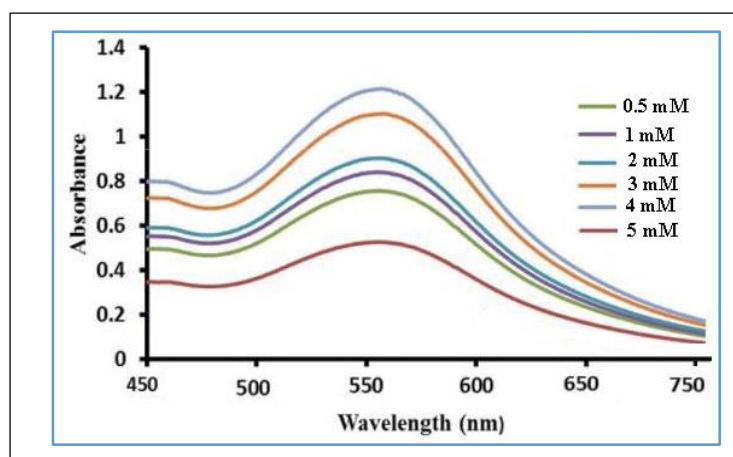
**Hình 1.1. Phổ UV – Vis của dung dịch keo CuNP được tổng hợp theo thể tích chất khử**

Kết quả UV-Vis trên hình 1.1 cho thấy rằng, khi thay đổi thể tích chất khử thì vị trí các đỉnh hấp thụ cực đại cũng có sự thay đổi. Khi tăng nồng độ chất khử từ 5, 10, 15, 20 và 25 mL thì vị trí các đỉnh hấp thụ cực đại cũng dịch chuyển dần về phía bước sóng từ 560 ÷ 567 nm. Khi nồng độ chất khử tăng quá cao (15 đến 25 mL) thì vị trí các đỉnh hấp thụ cực đại dịch chuyển dần về phía bước sóng lớn hơn từ 572 ÷ 576 nm. Kết quả này cho phép dự đoán các hạt CuNP tạo ra có kích thước nhỏ nhất tại thể tích chất khử là 10 mL.

Như vậy, thể tích chất khử cũng có sự ảnh hưởng lớn đến kích thước hạt CuNP thu được. Ở thể tích chất khử thấp tức nồng độ nhỏ, lượng hạt Nano sinh ra với hàm lượng nhỏ, quá trình tạo mầm diễn ra chậm đã làm cho quá trình phát triển và hình thành hạt Nano kéo dài hơn dẫn đến quá trình kết tụ thành hạt lớn. Khi thể tích chất khử tăng đến 10 mL, quá trình hình thành hạt Nano được ổn định hơn.

Khi thể tích chất khử tăng cao (20, 25 mL), tốc độ phản ứng diễn ra quá nhanh, lượng hạt nhân sinh ra nhiều trong thời gian ngắn làm quá trình phát triển hạt dễ dàng có sự kết tụ để hình thành các hạt có kích thước lớn hơn. Kết quả cho thấy thể tích chất khử thích hợp nhất cho quá trình tạo hạt CuNP là 10 mL của dung dịch quercetin.

### 3.1.3. Ảnh hưởng của nồng độ $\text{Cu}^{2+}$



**Hình 1.2. Phổ UV – Vis của dung dịch keo CuNP được tổng hợp theo nồng độ  $\text{Cu}^{2+}$**

Từ kết quả đo phổ UV-Vis như hình 1.2 cho thấy khi nồng độ dung dịch  $\text{CuSO}_4$  tăng dần từ 0,5 mM (millimole/liter) đến 5 mM thì giá trị mật độ quang đo được cũng tăng dần từ 0.5-4 mM, nhưng tại 5 mM thì mật độ quang lại thấp nhất là do lượng CuNP tạo ra nhiều sẽ kết tụ thành hạt lớn lắng xuống dưới. Trong

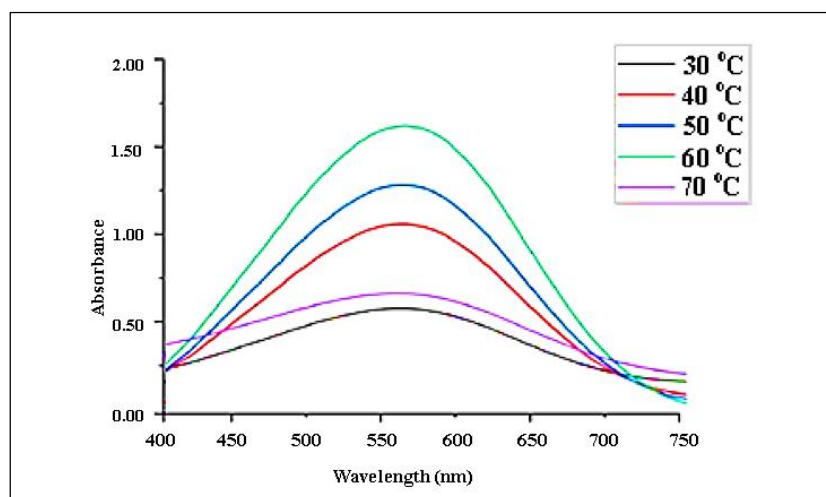
quá trình bảo quản dung dịch chứa hạt CuNP, chúng tôi thấy xuất hiện sự kết tủa Đồng ở các mẫu có nồng độ 4 mM, 5 mM. Nghĩa là hạt CuNP được tạo thành khi nồng độ dung dịch CuSO<sub>4</sub> 4 mM, 5 mM là không bền trong điều kiện khảo sát dễ bị keo tụ.

Như vậy, chúng tôi chọn giá trị nồng độ dung dịch CuSO<sub>4</sub> thích hợp trong khoảng 1-3 mM, với bước sóng tối ưu 567 nm và dung dịch keo CuNP tổng hợp được bền, không bị keo tụ.

### 3.1.3. Ảnh hưởng của nhiệt độ

Nhiệt độ cũng là một yếu tố ảnh hưởng tới quá trình tổng hợp hạt CuNP. Để đánh giá sự ảnh hưởng của nhiệt độ, quá trình thí nghiệm được khảo sát tại các giá trị nhiệt độ khác nhau từ 30 °C- 70 °C, tỷ lệ khối lượng cố định PEG/Cu<sup>2+</sup> = 2%, pH=8, nồng độ Cu<sup>2+</sup> là 1 mM, dung dịch quercetin là 10 mL/100 mL hỗn hợp, thời gian 30 phút

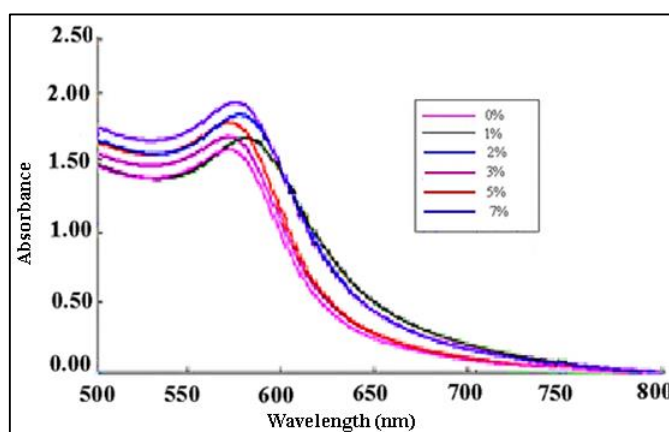
Kết quả UV-Vis trên hình 1.3 cho thấy rằng, khi thay đổi nhiệt độ thì vị trí các đỉnh hấp thụ cực đại có sự dịch chuyển với giá trị bước sóng theo quy luật của sự dịch chuyển từ 30- 70 °C như hình 1.3. Kết quả này cho phép dự đoán các hạt CuNP tạo thành có sự thay đổi kích thước theo giá trị nhiệt độ khác nhau. Cụ thể, khi tăng nhiệt độ từ 30-60 °C thì kích thước hạt CuNP tạo ra đều và nhỏ thể hiện các peak nhọn hơn và tốt nhất tại 60 °C. Tuy nhiên, khi tăng tiếp nhiệt độ lên 70 °C thì kích thước hạt CuNP lại tăng lên thể hiện đỉnh peak bị thấp xuống. Theo kết quả này, nhiệt độ thích hợp nhất cho quá trình tổng hợp CuNP là 60 °C.



Hình 1.3. Phổ UV-Vis của dung dịch keo CuNP được tổng hợp theo nhiệt độ

### 3.1.4. Ảnh hưởng của tỷ lệ PEG/Cu<sup>2+</sup>

Poly(ethylene glycol) đóng vai trò là chất bảo vệ, ngăn chặn sự kết tụ và quá trình oxi hóa bề mặt hạt CuNP khi bảo quản trong thời gian dài. Để đánh giá ảnh hưởng của Poly(ethylene glycol) tới quá trình tổng hợp CuNP, các thí nghiệm được tiến hành với tỉ lệ khối lượng PEG/Cu<sup>2+</sup> = 0,0; 1; 2; 3; 5; 7%, nhiệt độ cố định là 60 °C, pH=8, nồng độ Cu<sup>2+</sup> là 1mM, dung dịch quercetin là 10 mL, thời gian 30 phút.



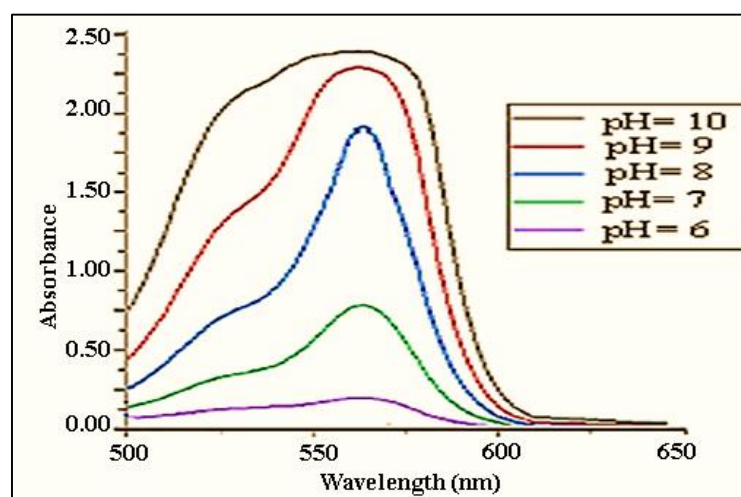
Hình 1.4. Phổ UV – Vis của dung dịch keo CuNP được tổng hợp theo tỷ lệ PEG/Cu<sup>2+</sup>

Hệ phân tán keo CuNP thu được đã được đo phổ UV-Vis cho kết quả như trên hình 1.4. Kết quả cho thấy, khi tăng tỉ lệ PEG /Cu<sup>2+</sup> thì vị trí các đỉnh hấp thụ cực đại cũng dịch chuyển dần về phía bước sóng nhỏ hơn từ 550-600 nm. Kết quả cũng cho thấy không có sự thay đổi bước sóng các đỉnh hấp thụ cực đại khi tỉ lệ PEG /Cu<sup>2+</sup> thay đổi từ 3-7. Như vậy, tỉ lệ PEG/Cu<sup>2+</sup> thích hợp nhất cho quá trình tổng hợp CuNP là 2%.

#### 3.2.4. Ảnh hưởng của pH

Để đánh giá ảnh hưởng của pH tới quá trình tổng hợp hạt CuNP, các thí nghiệm được tiến hành tại nhiệt độ cố định là 60°C, tỷ lệ khối lượng Cu<sup>2+</sup>/PEG = 2%, nồng độ ion Cu<sup>2+</sup> là 1 mM, dung dịch quercetin là 10 mL/100 mL hỗn hợp, thời gian 30 phút.

Như vậy, pH có vai trò quan trọng trong quá trình tổng hợp CuNP. Nó có vai trò ổn định trong quá trình tổng hợp hạt CuNP thông qua cơ chế tạo hạt mixen. Khi pH < 6 thì quá trình khử diễn ra chậm, có thể qua sát thấy bằng mắt sự thay đổi màu của dung dịch phản ứng từ xanh lam sang nâu nhạt.

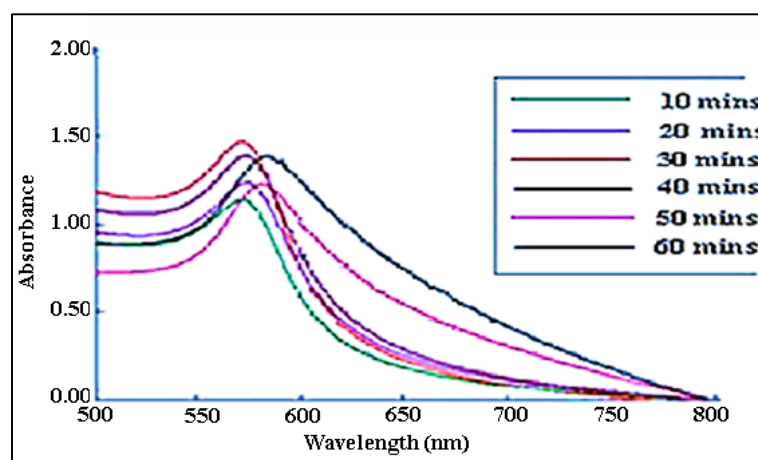


Hình 1.5. Phổ UV – Vis của dung dịch keo CuNP được tổng hợp theo pH

Khi tăng pH từ 7-9 thì môi trường tạo hạt CuNP thuận lợi nhất, nếu tăng pH thêm nữa từ 9-10 thì quá trình tạo ra hệ keo CuNP quá nhanh dẫn đến keo tụ, làm cho quá trình hình thành các hạt CuNP lớn, hơn nữa pH quá thấp dễ tạo ra các phản ứng phụ của Cu với NaOH. Vì vậy ở pH=7- 8 là điều kiện tối ưu cho quá trình hình thành các hạt CuNP điều này có thể qua sát thông qua phổ UV-Vis như hình 1.5.

#### 3.2.5. Ảnh hưởng của thời gian

Để đánh giá ảnh hưởng của thời gian tới quá trình tổng hợp hạt CuNP, các thí nghiệm được tiến hành tại nhiệt độ cố định là 60°C, tỷ lệ khối lượng Cu<sup>2+</sup>/PEG = 2%, nồng độ ion Cu<sup>2+</sup> là 1 mM, dung dịch quercetin là 10 mL/100 mL hỗn hợp và pH= 8 như hình 1.6.



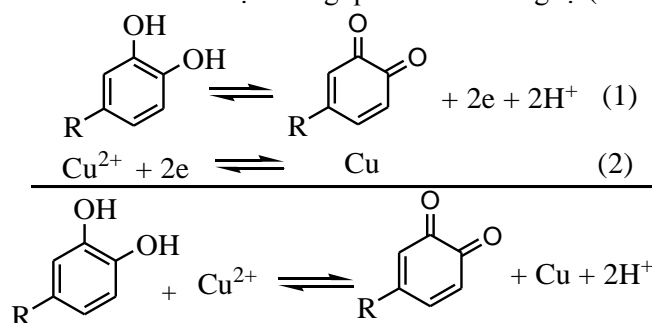
Hình 1.6. Phổ UV – Vis của dung dịch keo CuNP được tổng hợp theo thời gian



Hình 1.7: Dung dịch chứa CuNP sau quá trình tổng hợp với điều kiện tối ưu và CuNP dạng rắn thu được sau tách

### 3.3. Cơ chế tạo CuNP từ dung dịch $\text{Cu}^{2+}$ khi sử dụng quercetin làm chất khử

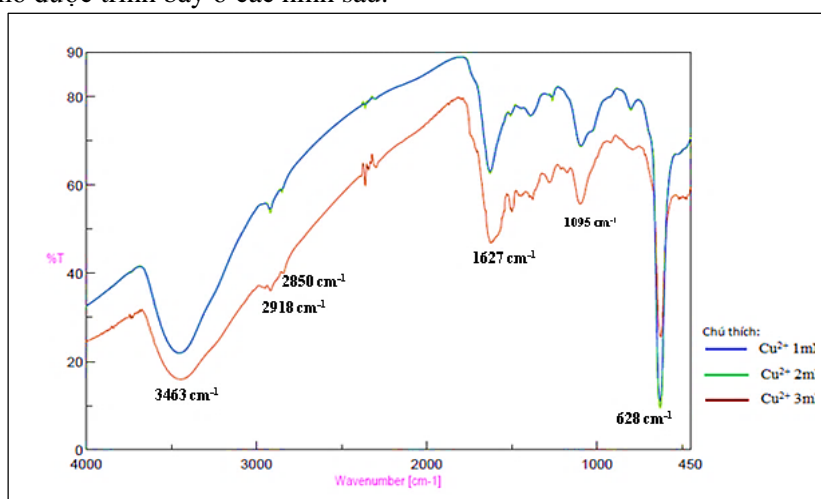
Quercetin có khả năng nhường electron hoặc nguyên tử hydro cho ion kim loại. Sự hình thành dạng enol của quercetin giúp giải phóng hydro và chịu trách nhiệm chuyển đổi  $\text{Cu}^{2+}$  thành  $\text{Cu}^0$ . Cơ chế khử  $\text{Cu}^{2+}$  thành  $\text{Cu}^0$  diễn ra như sơ đồ 1.1 (trong đó R là nhóm có chứa vòng thơm). Gần đây, một nghiên cứu đã đề xuất rằng Luteolin, một flavonoid khử các ion bạc thông qua cơ chế tương tự (Ahmad và cộng sự) [37]



Sơ đồ 1.1. Cơ chế phản ứng oxi hóa khử của quercetin và dung dịch  $\text{Cu}^{2+}$

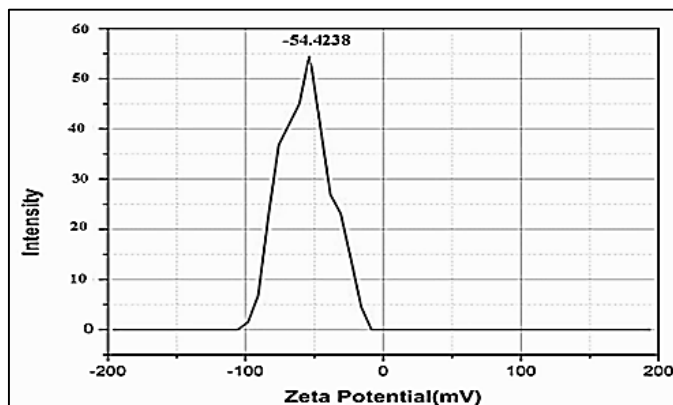
### 3.2. Kết quả khảo sát đặc tính của hạt CuNP

Hệ phân tán keo CuNP tổng hợp từ dung dịch  $\text{CuSO}_4$  với chất khử bằng dung dịch quercetin ở điều kiện tối ưu và xác định đặc trưng cấu trúc bằng các phương pháp hóa lý như: UV-Vis, FT-IR, DLS, ZETA, XRD và TEM. Kết quả đo phổ được trình bày ở các hình sau:



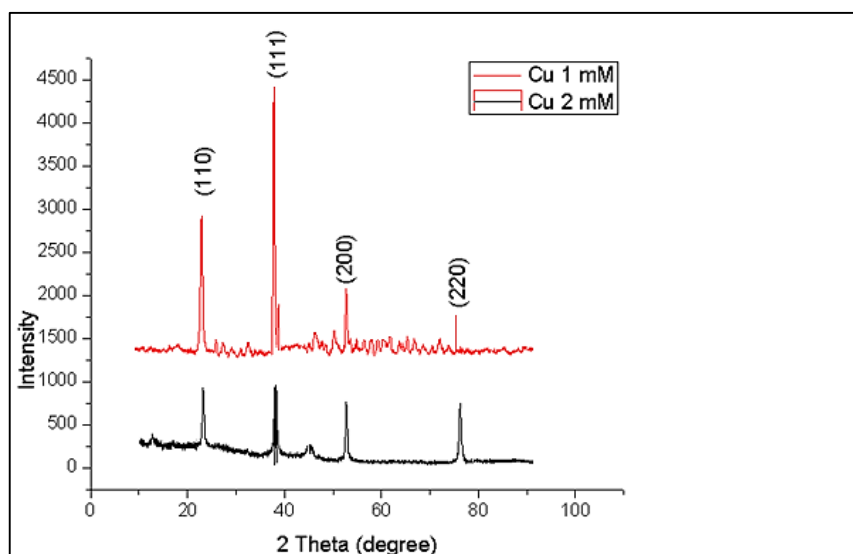
Hình 1.8. Phổ FT-IR của mẫu CuNP tổng hợp ở nồng độ dung dịch  $\text{Cu}^{2+}$  (1-3 mM)





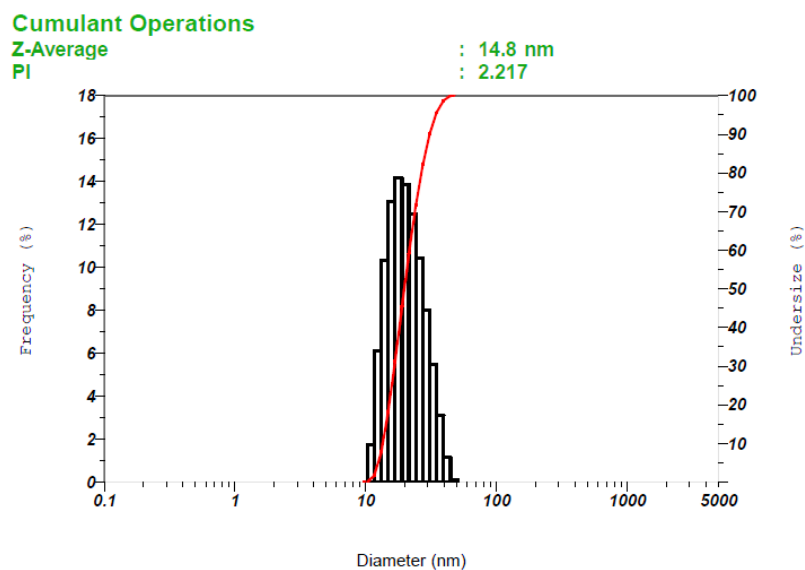
Hình 1.9. Giảm đồ thế ZETA của CuNP ở nồng độ dung dịch  $\text{Cu}^{2+}$  2 mM

Trong phổ FT-IR (hình 1.8) đối với hạt CuNP tổng hợp ở nồng độ từ (1 - 3 mM), giá trị đỉnh peak ở  $3463 \text{ cm}^{-1}$  là của nhóm O-H (Ar-OH) của hợp chất quercetin, tại đỉnh peak  $2918 \text{ cm}^{-1}$  và  $2850 \text{ cm}^{-1}$  là các nhóm CH trong vòng thơm của quercetin. Tại đỉnh peak  $1627 \text{ cm}^{-1}$  cho thấy trên phổ tương ứng với liên kết C=O. Đỉnh peak của nhóm C=O bị kéo thấp có thể do tạo phức của Cu với nhóm C=O và nhóm OH của quercetin tại vị trí C-3. Tại peak có cường độ  $628 \text{ cm}^{-1}$  thể hiện có sự hình thành của CuNP. Tại nồng độ 1 và 2 mM khi chồng phổ cho thấy các hạt Nano là như nhau và các hạt CuNP đều và nhỏ hơn tại nồng độ 3 mM thể hiện peak nhọn hơn ở đỉnh  $628 \text{ cm}^{-1}$ . Từ kết quả đo như hình 1.9, điện thế zeta của hệ phân tán keo CuNP (khi sử dụng tổng hợp CuNP ở nồng độ dung dịch  $\text{Cu}^{2+}$  2 mM) có giá trị cao nhất ở  $-54.4238 \text{ mV}$  chứng tỏ rằng CuNP tổng hợp được có tính ổn định ở mức tốt.

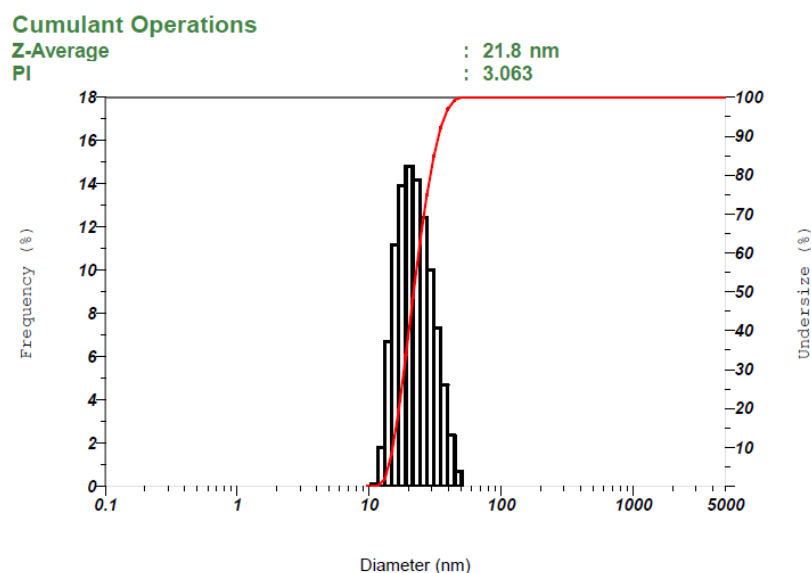


Hình 1.10. Phổ XRD của CuNP khi khử  $\text{Cu}^{2+}$  bằng quercetin ở nồng độ 1 và 2 mM

Phân tích phổ nhiễu xạ tia X của hạt CuNP (hình 1.10) cho thấy, có xuất hiện các peak đặc trưng cho cấu trúc mạng lập phương tâm diện. Đó là 4 peak đặc trưng của tinh thể đồng tại các góc 2-theta (23, 38, 52, 76) tương ứng với các chỉ số Miller là (110, 111, 200 và 220) của CuNP thuộc loại tinh thể FCC.



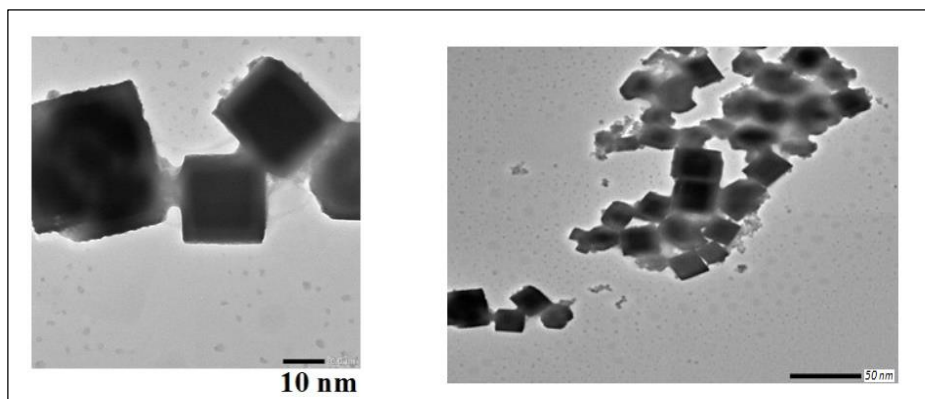
Hình 1.11. Sự phân bố kích thước hạt và kích thước hạt trung bình kích thước hạt CuNP khi khử  $\text{Cu}^{2+}$  ở nồng độ 1 mM bằng quercetin đo bằng DLS.



Hình 1.12. Sự phân bố kích thước hạt và kích thước hạt trung bình kích thước hạt CuNP khi khử  $\text{Cu}^{2+}$  ở nồng độ 2 mM bằng quercetin đo bằng DLS.

Sử dụng phương pháp tán xạ ánh sáng động (DLS) như hình 1.11 và hình 1.12) để phân tích kích thước phân bố hạt và giá trị trung bình của các hạt CuNP. Từ máy phân tích kích thước hạt, chúng tôi đã thu được kích thước hạt trung bình, độ lệch chuẩn và các đỉnh phân bố của các hạt CuNP. Kết quả thu được từ việc phân tích biểu đồ và kích thước hạt trung bình của các mẫu, chúng tôi có thể thấy rằng kết quả phù hợp với kết quả XRD, các hạt CuNP có kích thước trung bình từ 15-30 nm.





Hình 1.13. Ảnh TEM ở độ phân giải 10 và 50 nm của CuNP dùng khi nồng độ tổng hợp  $\text{Cu}^{2+}$  ở 2 mM

Trên hình 1.13 cho thấy các ảnh TEM của các hạt CuNP được tổng hợp bằng quercetin. Độ phóng đại của ảnh TEM là 10 nm và 50 nm của CuNP dùng khi nồng độ  $\text{Cu}^{2+}$  ở 2 mM và các điều kiện tối ưu để tổng hợp. Hình dạng này có bản chất là hình khối lập phương và kích thước các hạt trung bình nằm trong khoảng 15-30 nm.

Ảnh kích thước thu được từ TEM phù hợp với kích thước phân bố trung bình bằng phương pháp tán xạ DLS (hình 1.11. và 1.12). Kích thước trung bình của CuNP khi khử  $\text{Cu}^{2+}$  ở nồng độ 1-2 mM bằng quercetin có kích thước khoảng 15-30 nm.

#### 4. KẾT LUẬN

Chúng tôi đã tổng hợp thành công hạt CuNP bằng việc khử ion Đồng (II) sulfat ( $\text{CuSO}_4$ ) trong dung dịch quercetin có sự hiện diện của chất bảo vệ PEG-6000, nghiên cứu các yếu tố ảnh hưởng tới kích thước của các hạt CuNP và các điều kiện tối ưu cho quá trình tạo CuNP là nhiệt độ ở  $60^\circ\text{C}$ , pH= 8, trong thời gian 30 phút, thể tích dung dịch quercetin/  $\text{Cu}^{2+}$  (10 mL/100 mL), PEG/dung dịch  $\text{Cu}^{2+}$  (2%) và nồng độ  $\text{Cu}^{2+}$  từ 1 mM đến 3 mM.

Cấu trúc đặc trưng hạt CuNP đã được xác định bằng các phương pháp hóa lý như UV-Vis, XRD, FT-IR, DLS và TEM. UV-Vis cho thấy các hạt CuNP có đỉnh hấp phụ ở khoảng 567 nm. Phân tích nhiễu xạ tia X cho thấy hình thái tinh thể của các hạt CuNP là thuộc mạng tinh thể FCC trong tự nhiên. Phân tích phổ kết quả TEM và DLS đã xác định được các hạt CuNP với kích thước trung bình 15-30 nm.

#### LỜI CẢM ƠN

Chúng tôi xin chân thành cảm ơn Khoa Công nghệ Hóa học, Trường Đại học Công nghiệp Thành phố Hồ Chí Minh đã tạo điều kiện cho chúng tôi nghiên cứu đề tài này.

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] D. Jill, E. Millstone, F. J. Kavulak, C. H. Woo, T. W. Holcombe, E. J. Westling, A. L. Briseno, M. F. Toney and Jean M. J. Fréche, “Synthesis Properties and Electronic Applications of Size-Controlled Poly(3-hexylthiophene) Nanoparticles”, *Langmuir*, vol. 26, pp. 13056–13061, 2010.
- [2] S. H. Kim, K. H. Choi, S. J. Cho, S. Choi, S. Park, S. Y. Lee, “Printable solid-state lithium-ion batteries: a new route toward shape-conformable power sources with aesthetic versatility for flexible electronics”, *Nano Lett.*, vol. 15, no. 8, pp. 5168–5177, 2015.
- [3] W. Liu, Z. Chen, G. Zhou, Y. Sun, H. R. Lee, C. Liu, H. Yao, Z. Bao, Y. Cui, “3D porous sponge-inspired electrode for stretchable lithium-ion batteries”, *Adv. Mater.*, vol. 28, no. 18, pp. 3578–3583, 2016.
- [4] R. Singha, Rangarib, V. Sanagapallia, S. Jayaramana, V. Mahendraa, S. V. Singha, “Nano-structured CdTe, CdS and  $\text{TiO}_2$  for thin film solar cell applications”, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, vol, 82, pp. 315- 330, 2004
- [5] Y. Usui, Haniu, H. Tsuruoka, S. N. Saito, “Carbon nanotubes innovate on medical technology”, *Medicinal Chemistry*, vol. 2, pp. 1-6, 2012.
- [6] H. Chen, J.-H. Lee, Y.-H. Kim, “Metallic copper nanostructures synthesized by a facile hydrothermal method”, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, vol. 10, no. 1, pp. 629–636, 2010.

- [7] X. Guan, M. Gao, H. Xu, C. Zhang, H. Liu, L. Lv, S. Deng, D. Gao, Y. Tian, “Quercetin-loaded poly (lactic-co-glycolic acid)-d- $\alpha$ -tocopheryl polyethylene glycol 1000 succinate nanoparticles for the targeted treatment of liver cancer”, *Drug delivery*, vol. 23, pp. 3307-3318, 2016..
- [8] A. D. Gandhi, P. A. Miraclin, D. Abilash, S. Sathiyaraj, R. Velmurugan, Y. Zhang, K. Soontarapa, P. Sen, T. B. Sridharan, “Nanosilver reinforced *Parmelia sulcata* extract efficiently induces apoptosis and inhibits proliferative signalling in MCF-7 cells”, *Environmental research*, vol. 199, pp. 111375, 2021.
- [9] S. Raj, S. Jose, “Nanotechnology in Cosmetic: Opportunities and Challenges”, *Journal of Pharmacy and Bioallied Sciences*, vol. 4, pp. 186-193, 2012.
- [10] V. Nikhil, Suramwar, R. Sanjay, N. Thakare, T. Khaty, “One pot synthesis of CuNP at room temperature and its catalytic activity”, *Arabian Journal of Chemistr*, vol. 9, pp. 1807-1812, 2016.
- [11] M. Ashrafizadeh, R. Mohammadinejad, S.K. Kailasa, Z. Ahmadi, E.G. Afshar, A. Pardakhty, “Carbon dots as versatile nanoarchitectures for the treatment of neurological disorders and their theranostic applications: A review”, *Advances in colloid and interface science*, vol. 278, pp.102-123, 2020.
- [12] N. H. M. Nguyen Thi Phuong Phong, Tran Duc Tho, Cao Van Du, Vo Quoc Khuong, Bui Duy Du, “Green Synthesis Of Mettalic CuNP And Used As Anti-Corticium Salmonocolor Agent For Rubber Tree”, *The 5th International Workshop on Advanced Materials Science and Nanotechnology (IWAMSN 2010)*, Hanoi, Vietnam, pp. 1-8, 2010.
- [13] R. Ubaid, S. Hemalatha, “Marine endophytic actinomycetes assisted synthesis of CuNP (CuNPs): Characterization and antibacterial efficacy against human pathogens”, *Materials Letters*, vol. 194, pp. 176–180, 2017.
- [14] N. Rikhtegar, “A Brief Survey on Molecular and Electromagnetic Communications in Nano-Networks”, *International Journal of Computer Applications*, vol. 79, pp. 0975 – 8887, 2013.
- [15] A. T. Corona, M. A. L. Sánchez, J. L. H. Perez, R. Zanella, J. I. R. Cuchillo, O. V. Mora, “Green synthesis of copper (0) nanoparticles with cyanidine-O-3-glucoside and its strong antimicrobial activity”, *Mater. Lett.* vol. 211, pp. 266, 2018.
- [16] K. V. Radha, “Synthesis, Characterization and application of Copper Nano-Particles: A Review”, *International Journal of Engineering Research & Technology*, vo. 8, no. 3, pp. 412-421, 2019.
- [17] A. Carter, C. N. Nguyen, “A comparison of cancer burden and research spending reveals discrepancies in the distribution of research funding”, *BMC Public Health*, vol. 12, no. 526, 2012, <http://www.biomedcentral.com/1471-2458/12/526>.
- [18] Z. Wang, K. Liang, S. W. Chan, Y. Tang, “Fabrication of CuNPAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel for copper stabilization and antibacterial application”, *J. Hazard Mater*, vol. 371, pp. 550-557, 2019.
- [19] N.A. Has, C. P. Raj, A. Gedanken, “Synthesis, characterization, and properties of metallic CuNP [J]”, *Chem Mater*, vol. 10, pp.1446–1452,1998.
- [20] S. S. Joshi, S. F. Patil, V. Ier, S. Mahumuni, “Radiation induces synthesis and characterization of CuNP [J]”, *Nanostruct Mater*, vol. 10, pp. 1135–1144, 1998.
- [21] I. Lisiecki, M. P. Pileni, “Synthesis of copper metallic clusters using reverse micelles as microreactors”, *J Am Chem Soc*, vol. 115, pp. 3887–3896, 1993.
- [22] R.V. Kumar, Y. Mastai, Y. Diamant, A. Gedanken, “Sonochemical synthesis of amorphous Cu and nanocrystalline Cu<sub>2</sub>O embedded in a polyaniline matrix”, *J. Mater Chem.*, vol. 1, pp. 1209–1213, 2011.
- [23] Đ. T. X. Thu, N. T. N. Thùy, C. V. Dư, N. T. K. Phượng, “Nghiên cứu tổng hợp và điều chỉnh kích thước hạt CuNP trong hệ glycerin/PVP”, *Tạp chí Hóa học*, pp. 745-749, 2013.
- [24] M. S. Yeh, Y. S. Yang, Y. P. Lee, H. F Lee; Y. H. Yeh, C. S. Yeh, “Formation and characteristics of Cu colloids from CuO powder by laser irradiation in 2-propanol”, *J. Phys Chem B*, vol. 103, no. 33, pp. 6851–6857, 1999.

- [25] M. Blosi, S. Albonetti, M. Dondi, C. Martelli, G. Baldi, “Microwave-assisted polyol synthesis of Cu nanoparticles”, *J. Nanopart Res*, vol. 13, pp. 127–138, 2011.
- [26] Z. Liu, Y. Bando, “A novel method for preparing copper nanorods and nanowires”, *Adv Mater*, vol. 15, pp. 303–305, 2003.
- [27] M. Vinayak, A. K. Maurya, “Quercetin Loaded Nanoparticles in Targeting Cancer: Recent Development”, *Anti-cancer agents in medicinal chemistry*, vol. 19, pp. 1560-1576, 2019.
- [28] K. Men, X. Duan, X. W. Wei, M. L. Gou, M. J. Huang, L. J. Chen, Z. Y. Qian, Y. Q. Wei, “Nanoparticle-delivered quercetin for cancer therapy”, *Anti-cancer agents in medicinal chemistry*, vol. 14, pp. 826-832, 2014.
- [29] S. Andres, S. Pevny, R. Ziegenhagen, N. Bakhiya, B. Schäfer, K. I. Hirsch-Ernst, A. Lampen, “Safety Aspects of the Use of Quercetin as a Dietary Supplement”, *Molecular nutrition & food research*, vol. 62, no.1, pp. 1-60, 2018.
- [30] A. J. Vargas, R. Burd, “Hormesis and synergy: pathways and mechanisms of quercetin in cancer prevention and management”, *Nutrition reviews*, vol. 68, pp. 418-428, 2010.
- [31] A.W. Boots, G.R. Haenen, A. Bast, “Health effects of quercetin: from antioxidant to nutraceutical”, *European journal of pharmacology*, vol.585, pp.325-337, 2008.
- [32] Y. Marunaka, R. Marunaka, H. Sun, T. Yamamoto, N. Kanamura, T. Inui, A. Taruno, “Actions of Quercetin, a Polyphenol, on Blood Pressure”, *Molecules*, vol. 22, no. 209, 2017, <https://doi.org/10.3390/molecules22020209>.
- [33] M. C. Serban, A. Sahebkar, A. Zanchetti, D. P. Mikhailidis, G. Howard, D. Antal, F. Andrica, A. Ahmed, W. S. Aronow, P. Muntner, G. Y. Lip, I. Graham, N. Wong, J. Rysz, M. Banach, “Effects of Quercetin on Blood Pressure: A Systematic Review and Meta-Analysis of Randomized Controlled Trials”, *Journal of the American Heart Association*, vol. 5, no. 7, e002713, 2016, <https://doi.org/10.1161/JAHA.115.002713>.
- [34] H. Manman, C. Weilan, L. Zhimin, P. Liang, H. Lixia, C. Min, “ESI-TOF MS analysis of complexes formed between quercetin and five metal ions in hot water and a study into their DNA cleavage activity”, *Journal of inorganic Biochemistry*, vol. 195, pp. 13-19, 2019.
- [35] Y. Liu, M. Guo, “Studies on transition metal-quercetin complexes using electrospray ionization tandem mass spectrometry”, *Molecules*, vol. 20, pp. 8583-8594, 2015.
- [36] F. J. Osonga, V. M. Kariuki, I. Yazgan, A. Jimenez, D. Luther, J. Schulte, O. A. Sadik, “Synthesis and antibacterial characterization of sustainable nanosilver using naturally-derived macromolecules”, *The Science of the total environment*, vol. 563-564, pp. 977-986, 2016.
- [37] N. Ahmad, S. Sharma, M. K. Alam, V. N. Singh, S. F. Shamsi, B.R. Mehta, A. Fatma, “Rapid synthesis of silver nanoparticles using dried medicinal plant of basil”, *Colloids Surf. B: Biointerfaces*, vol. 81, pp. 81–86, 2010.

Ngày nhận bài: 15/07/2021

Ngày chấp nhận đăng: 26/10/2021