

# Nghiên cứu tổng hợp vật liệu nanocomposite từ tính chitosan/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$

- Nguyễn Bảo Ngọc
- Hoàng Thị Đông Quỳnh
- Nguyễn Thái Ngọc Uyên

Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG-HCM

(Bài nhận ngày 25 tháng 01 năm 2017, nhận đăng ngày 30 tháng 10 năm 2017)

## TÓM TẮT

Vật liệu nanocomposite từ tính chitosan/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  được tổng hợp theo hai phương pháp khác nhau. Hạt nano oxide sắt được tổng hợp bằng phương pháp đồng kết tủa từ dung dịch chứa ion sắt  $\text{Fe}^{2+}$  và  $\text{Fe}^{3+}$  với dung dịch  $\text{NH}_4\text{OH}$  ở 70 °C trong 2 giờ ở điều kiện khí  $\text{N}_2$ . Sau đó, huyền phù chứa hạt nano oxide sắt được nhỏ vào dung dịch chitosan 1 % (w/v) và tiếp tục khuấy 1 giờ để tạo thành nanocomposite từ tính (mẫu CS-ex). Hạt nanocomposite từ tính cũng có thể được tổng hợp bằng phương pháp in-situ đồng kết tủa (mẫu CS-in) một bước đơn giản. Với phương

**Từ khóa:** chitosan, hạt nano oxide sắt, in-situ, phương pháp đồng kết tủa

## MỞ ĐẦU

Hiện nay các vật liệu với kích thước nhỏ, khoảng nano mét thường được nghiên cứu nhằm tìm kiếm những tính chất mới và tăng khả năng ứng dụng. Vật liệu nano có nguồn gốc từ vô cơ tới hữu cơ bao gồm kim loại, oxide kim loại hoặc phi kim, polymer, carbon, ... Hạt nano oxide sắt bao gồm các pha  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , và  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  có thể được tổng hợp bằng một số phương pháp như sol-gel, oxy hóa, đồng kết tủa, nhiệt phân, điện hóa, trong đó phương pháp đồng kết tủa thường được áp dụng nhất [1]. Với các tính chất nổi trội như tính siêu thuận từ, độ từ hóa cao, định hướng tốt trong từ trường, diện tích bề mặt tăng dẫn đến tăng khả năng liên kết giữa hạt với một số phân tử khác, thân thiện môi trường, tương thích sinh học, hạt nano oxide sắt đặc biệt là các hạt nano  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  có thể ứng dụng trong nhiều lĩnh vực như công nghệ sinh học, phân tách, ghi từ, thiết bị lưu

pháp này, muối sắt sẽ được hòa tan trực tiếp vào dung dịch chitosan và kết tủa bằng  $\text{NH}_4\text{OH}$  trong điều kiện nhiệt độ phản ứng là 70 °C, môi trường khí  $\text{N}_2$ . Mẫu được thu lại bằng nam châm, rửa với nước cất và sấy khô ở 50 °C. Kết quả cho thấy nanocomposite từ tính tổng hợp bằng phương pháp in-situ đồng kết tủa có ưu điểm hơn mẫu CS-ex. CS-in chứa 41 % chitosan, hạt tạo thành có kích thước nano trong khoảng 11-15 nm, độ từ hóa bão hòa 41,82 emu/g và bền nhiệt hơn so với mẫu CS-ex.

trữ, chụp ảnh cộng hưởng từ (MRI), dẫn truyền thuốc, đánh dấu tế bào.

Tuy nhiên hạt nano oxide sắt này dễ bị oxy hóa và kết tụ nên thường được bao phủ bởi một số chất như silica, chitosan, dextran, alginate, poly(ethylenglycol) (PEG), poly(vinyl alcohol) (PVA) [1-5]. Trong đó, chitosan là polymer sinh học, tích điện dương, là sản phẩm từ quá trình deacetyl hóa chitin từ vỏ cua, tôm. Chitosan và chitin có cấu trúc mạch thẳng tạo bởi 2-amino-2-deoxy- $\beta$ -D-glucopyranose và 2-acetamido-2-deoxy- $\beta$ -D-glucopyranose, dạng deacetyl hóa và acetyl hóa của nhóm D-glucosamine. Hai nhóm D-glucosamine liên kết với nhau bằng liên kết  $\beta(1\rightarrow4)$ -glycosidic. Chitosan tan trong môi trường acid loãng như acetic acid, formic acid, lactic acid và không tan trong hầu hết các dung môi khác và dung dịch chitosan có độ nhớt khá cao. Chitosan có các tính chất nổi bật như có khả

năng tạo phức với kim loại nên được ứng dụng để xử lý kim loại nặng trong nước như Hg, Cd, Co, Mn, Cr [6], có tính kháng nấm, kháng khuẩn nên có thể ứng dụng trong các mỹ phẩm, y dược, màng bảo quản thực phẩm [6, 7], không độc hại, có khả năng phân hủy sinh học.

Với những ưu điểm nổi bật của hạt nano  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  và các tính chất đặc biệt của chitosan, sự kết hợp giữa hai vật liệu này tạo nên vật liệu nanocomposite từ tính có tiềm năng ứng dụng rộng rãi trong nhiều lĩnh vực. Do đó, mục đích của nghiên cứu này là khảo sát quy trình tổng hợp vật liệu nano  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /chitosan với hai phương pháp tổng hợp chủ yếu được áp dụng là phương pháp đồng kết tủa ex-situ và in-situ. Vật liệu sau khi tổng hợp được kiểm tra và đánh giá thông qua các phương pháp phân tích như phổ hồng ngoại, nhiễu xạ tia X, từ kế mẫu rung, kính hiển vi điện tử truyền qua và phân tích nhiệt trọng lượng.

## VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP

### Nguyên vật liệu

Muối sắt  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , dung dịch ammoniac 25-28 % được mua từ Xilong Chemical Co., Ltd. Acetic acid mua từ Guangdong Guanghua Sci-Tech Co., Ltd, Trung Quốc. Chitosan (168000 g/mol, DD~ 77 %) có nguồn gốc từ Việt Nam.

### Tổng hợp chitosan/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ bằng phương pháp ex-situ

Hạt nano oxide sắt được tổng hợp bằng phương pháp đồng kết tủa bằng cách hòa tan 1 g  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  và 2,72 g  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  vào 80 mL nước và sục khí  $\text{N}_2$  vào dung dịch muối sắt và bình cầu chứa dung dịch  $\text{NH}_4\text{OH}$  25 %. Phản ứng xảy ra ở nhiệt độ 70 °C trong điều kiện khí nitrogen bằng cách nhỏ giọt dung dịch  $\text{NH}_4\text{OH}$  25 % vào dung dịch muối sắt, tiếp tục khuấy thêm 1 giờ và pH của dung dịch là 10. 80 mL dung dịch chitosan 1 % được tạo thành bằng cách hòa tan chitosan vào acetic acid 1 % và khuấy khoảng 2 giờ. Dung dịch hạt nano oxide sắt sau khi tổng hợp được nhỏ vào dung dịch chitosan và

khuấy khoảng 1 giờ. Cuối cùng sản phẩm được thu lại bằng nam châm, đem rửa bằng nước cất và sấy khô ở nhiệt độ 50 °C khoảng 24 giờ thu được sản phẩm (CS-ex). Mẫu hạt nano oxide sắt trần được tổng hợp tương tự như trên, và bỏ qua bước bao phủ hạt oxide sắt bằng chitosan (mẫu T70).

### Tổng hợp chitosan/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ bằng phương pháp in-situ

Hạt nano oxide sắt tổng hợp trong chitosan được thực hiện bằng cách hòa tan hỗn hợp muối sắt vào 80 ml dung dịch chitosan 1 % và tiến hành phản ứng trong điều kiện khí  $\text{N}_2$ , nhiệt độ 70 °C trong thời gian 2 giờ. Sản phẩm sau khi được kết tủa bằng dung dịch  $\text{NH}_4\text{OH}$  được thu lại bằng nam châm, rửa với nước cất và sấy mẫu trong 24 giờ ở 50 °C (CS-in).

### Phương pháp phân tích

Cấu trúc và kích thước tinh thể của hạt nano  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  trong các mẫu được phân tích bằng phương pháp nhiễu xạ tia X, đo bằng máy D2 PHASER- Brucker với góc  $2\theta$  từ 10–70°. Hình dạng, kích thước và độ phân tán của các hạt được thể hiện qua ảnh chụp bởi kính hiển vi điện tử truyền qua JEM-1400. Phổ hồng ngoại của mẫu được đo trong vùng sóng 4000–400  $\text{cm}^{-1}$  bởi máy TENSOR 27-Bruker. Tính chất từ của mẫu được đo bằng máy từ kế mẫu rung EV11-MicroSense, và hàm lượng chitosan chứa trong mẫu được xác định thông qua giản đồ TGA, được đo bởi máy TGA Q500 -TA- Mỹ, với điều kiện nhiệt độ đo trong khoảng 30–800 °C, tốc độ gia nhiệt 10 °C/phút trong môi trường khí Nitơ.

### KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

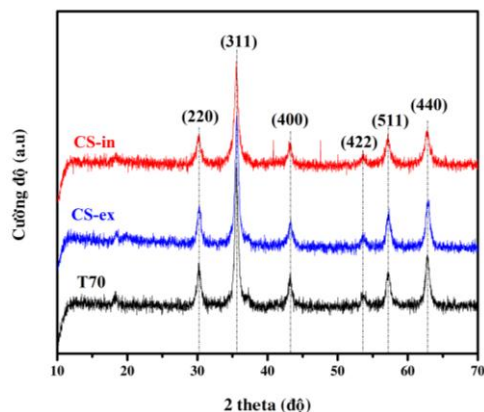
#### Xác định cấu trúc tinh thể của hạt nano oxide sắt từ

Giản đồ nhiễu xạ tia X (hình 1) của mẫu T70, CS-ex và CS-in đều xuất hiện các đỉnh ở góc  $2\theta$  gồm 30,1°, 35,5°, 43,2°, 53,6°, 57,1°, 62,7° tương ứng với các mặt mạng (220), (311), (400), (422), (511), (440) thuộc cấu trúc spinel đảo của oxide sắt pha  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  hoặc  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  [7-9]. Dựa trên các đỉnh đặc trưng trong giản đồ nhiễu xạ tia X

của mẫu, có thể tính toán kích thước tinh thể của hạt nano bằng công thức Scherrer:

$$D = \frac{k\lambda}{B \cdot \cos\theta}$$

Trong đó D là kích thước tinh thể; k là hằng số Scherrer ( $k=0,9$ );  $\lambda$  là bước sóng tia X, tia Cu có  $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ; B là độ bán rộng của vạch nhiễu xạ,  $\Delta 2\theta$  ( $^\circ$ ).



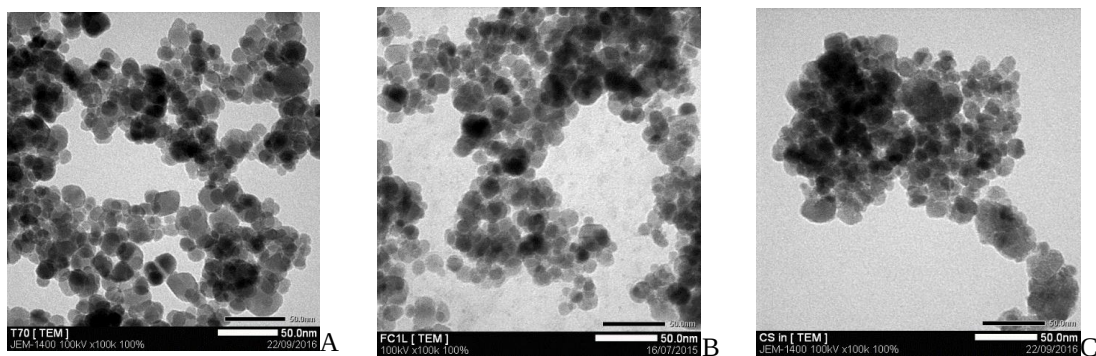
**Hình 1.** Giản đồ nhiễu xạ tia X của mẫu T70, CS-ex và CS-in

Kích thước tinh thể trung bình của mẫu T70, CS-ex và CS-in lần lượt là 14,26; 13,70 và 12,23

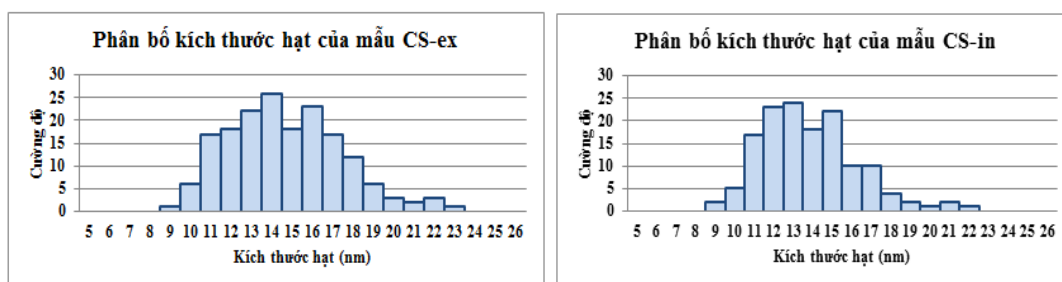
nm. Kích thước hạt giảm có thể do chitosan bao phủ quanh các hạt nano oxide sắt, làm hạn chế sự kết tụ dẫn đến kích thước hạt giảm. Và sự phát triển hạt có thể bị hạn chế khi hình thành các hạt nano oxide sắt trong mạng lưới chitosan nên kích thước tinh thể mẫu CS-in nhỏ nhất.

#### Hình dạng và kích thước hạt

Ảnh TEM của các mẫu hạt nano oxide sắt và nanocomposite ở độ phóng đại 100K (Hình 2) cho thấy mẫu hạt nano sau khi bao phủ chitosan có độ phân tán tốt hơn và kích thước hạt gần như tương tự mẫu hạt nano oxide sắt trần. Mẫu CS-ex có kích thước hạt đa số ở trong khoảng 13–16 nm, trong khi đó mẫu CS-in có kích thước hạt đa số trong khoảng 11–15 nm (Hình 3), nhỏ hơn mẫu CS-ex. Chitosan bị kết tủa khi  $\text{pH} > 6$  [10] nên trong quá trình đồng kết tủa tạo hạt sắt từ, pH tăng dần dẫn đến chitosan cũng đồng thời bị kết tủa thành cụm. Hình 2C cho thấy hạt nano sắt từ bị giữ trong nền chitosan. Kết quả kích thước hạt thu được từ ảnh TEM phù hợp với kích thước hạt trung bình xác định từ giản đồ nhiễu xạ tia X.



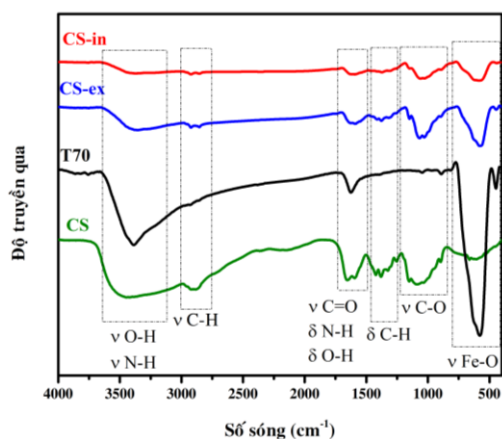
**Hình 2.** Ảnh TEM của mẫu T70 (A), CS-ex (B) và CS-in (C)



**Hình 3.** Phân bố kích thước hạt của mẫu CS-in

### Phân tích phổ hồng ngoại của mẫu

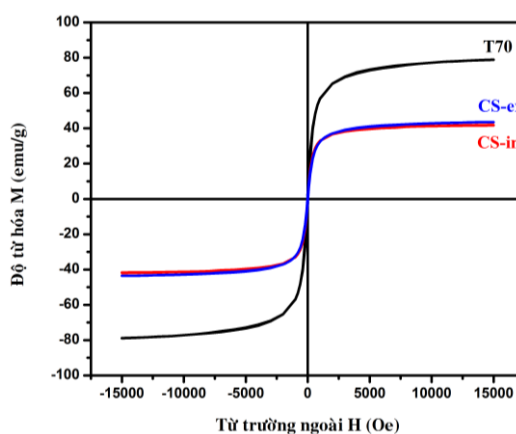
Hình 4 thể hiện phổ hồng ngoại của các mẫu sắt từ trần (T70), mẫu chitosan (CS) và mẫu nanocomposite. Phổ hồng ngoại của CS thể hiện các dao động đặc trưng của CS như dao động kéo giãn O-H, N-H trong vùng 3350–3450  $\text{cm}^{-1}$ , dao động kéo giãn và dao động biến dạng của liên kết C-H mạch béo lần lượt xuất hiện trong vùng 2920 và 2860  $\text{cm}^{-1}$ , 1420 và 1380  $\text{cm}^{-1}$ . Dao động kéo giãn đặc trưng của nhóm carbonyl, dao động biến dạng của nhóm amine và dao động kéo giãn của liên kết C-O xuất hiện lần lượt ở các số sóng 1660, 1590, 1150–1090  $\text{cm}^{-1}$ . Trong mẫu T70, dao động đặc trưng cho liên kết Fe-O của pha  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  xuất hiện ở vùng sóng 580 và 450  $\text{cm}^{-1}$ . Ngoài ra còn có dao động kéo giãn và dao động biến dạng của nhóm O-H của nước hấp phụ lên bề mặt hạt sắt từ xuất hiện lần lượt tại số sóng 3390 và 1640  $\text{cm}^{-1}$ . Phổ hồng ngoại của các mẫu nanocomposite (CS-ex và CS-in) cho thấy có dao động đặc trưng của liên kết Fe-O tại số sóng 580 và 450  $\text{cm}^{-1}$ . Ngoài ra, phổ hồng ngoại của CS-ex và CS-in còn có sự dịch chuyển của dao động của C=O, N-H, C-O về số sóng thấp hơn ở 1593–1590, 1150–1070  $\text{cm}^{-1}$ . Điều này chứng tỏ có tương tác giữa mạch chitosan và hạt nano sắt từ. Dao động kéo giãn của nhóm O-H, N-H, C-H trong mẫu CS-ex, CS-in cũng xuất hiện trong vùng 3350–3450 và 2920 và 2860  $\text{cm}^{-1}$ .



Hình 4. Phổ FT-IR của mẫu CS, T70, CS-ex và CS-in

### Tính chất từ của mẫu

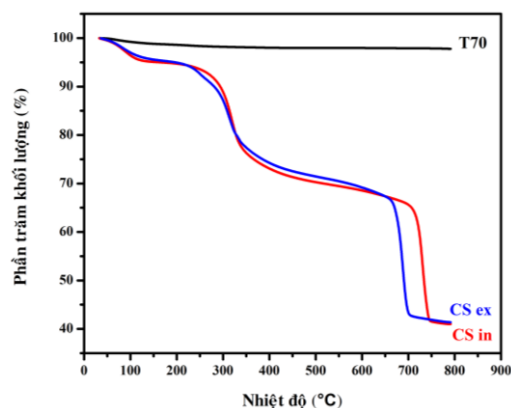
Tính chất từ của mẫu thể hiện qua đường cong từ hóa với giá trị độ từ hóa cực đại của mẫu T70, CS-ex và CS-in lần lượt là 78,88; 43,40; 41,82 emu/g (Hình 5). So với mẫu T70, độ từ hóa cực đại của mẫu CS-ex và CS-in giảm là do sự giảm kích thước hạt nano sắt từ và sự tồn tại của chitosan trong mẫu. Kích thước hạt nano sắt từ trong mẫu CS-in (12,23 nm) nhỏ hơn kích thước hạt sắt từ trong mẫu CS-ex (13,70 nm) nên độ từ hóa của mẫu CS-in nhỏ hơn mẫu CS-ex.



Hình 5. Đường cong từ hóa của mẫu T70, CS-ex và CS-in

### Hàm lượng oxide sắt trong mẫu

Hàm lượng oxide sắt trong mẫu CS-ex và CS-in được xác định bằng phương pháp phân tích nhiệt trọng lượng. Hàm lượng oxide sắt còn lại trong mẫu T70, CS-ex và CS-in sau khi gia nhiệt đến 800 °C lần lượt khoảng 97,79; 40,99 và 41,37 % (Hình 6). Từ đó có thể thấy hàm lượng chitosan trong mẫu CS-ex và CS-in gần tương đương nhau. Giản đồ TGA cũng cho thấy ở cùng hàm lượng chitosan, mẫu CS-in bền nhiệt hơn mẫu CS-ex.



Hình 6. Giảm đồ TGA của mẫu T70, CS-ex và CS-in

## KẾT LUẬN

Hạt nano oxide sắt bao phủ bởi chitosan theo phương pháp ex-situ có kích thước hạt tương tự như mẫu T70 (13–16 nm), mẫu tồn tại ở pha  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  với giá trị độ từ hóa cực đại là 43,40 emu/g, và vẫn duy trì được tính siêu thuận từ.

Trong khi đó hạt nano oxide sắt từ tổng hợp trong chitosan bằng phương pháp in-situ có kích thước hạt nano khoảng 11–15 nm, tồn tại pha  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , độ từ hóa cực đại có giá trị 41,82 emu/g. Hạt nano oxide sắt tổng hợp từ phương pháp ex-situ và in-situ có cùng hàm lượng chitosan, khoảng 41 % nhưng nanocomposite sắt từ tổng hợp từ phương pháp in-situ bền nhiệt hơn mẫu CS-ex. Mẫu CS-in có các tính chất tương tự như mẫu CS-ex nhưng quá trình tổng hợp mẫu chỉ tiến hành trong 1 giai đoạn do đó có thể tiết kiệm năng lượng và thời gian tổng hợp mẫu. Việc kết hợp tính chất từ và các hoạt tính sinh học của chitosan giúp vật liệu nanocomposite từ tính chitosan/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  có thể ứng dụng tốt trong lĩnh vực y sinh.

**Lời cảm ơn:** Nghiên cứu được tài trợ bởi Đại học Quốc gia Thành phố Hồ Chí Minh (ĐHQG-HCM) trong khuôn khổ Đề tài mã số C2015-18-15.

# Preparation of magnetic nanocomposite materials based on chitosan/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$

- Nguyen Bao Ngoc
- Hoang Thi Dong Quy
- Nguyen Thai Ngoc Uyen

University of Science, VNU-HCM

## ABSTRACT

Magnetic nanocomposite materials based on chitosan/  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  were prepared by two different methods. The magnetic iron oxide nanoparticles were synthesized by co-precipitation method of solution containing  $\text{Fe}^{2+}$  and  $\text{Fe}^{3+}$  ions in  $\text{NH}_4\text{OH}$  solution. The reaction temperature was kept at 70 °C for 2 hours under nitrogen atmosphere. The dispersion of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  was subsequently dropped in chitosan solution 1 % w/v and stirred for one hour to afford magnetic nanocomposite (CS-ex). The magnetic nanocomposite was also synthesized by simple, one-pot in-situ co-precipitation method (CS-in).

In this procedure, the ferrous and ferric salt were dissolved directly in chitosan solution and followed by the co-precipitation in  $\text{NH}_4\text{OH}$  solution at 70 °C in nitrogen atmosphere. The samples were collected by a magnet and washed with deionized water and dried in vacuum at 50 °C. The results showed that the magnetic nanocomposite synthesized by in-situ co-precipitation exhibited the advantages in comparison with the CS-ex. CS-in contained 41 % of chitosan and had the nanosized scale of 11–15 nm, saturation magnetization of 41,82 emu/g and was thermally stable than CS-ex.

**Keywords:** chitosan, iron oxide nanoparticle, in-situ, co-precipitation

## TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. L.H. Reddy, J.L. Arias, J. Nicolas, P. Couvreur, Magnetic nanoparticles: Design and characterization, toxicity and biocompatibility, pharmaceutical and biomedical applications, *Chemical Reviews*, 112, 5818–5878 (2012).
- [2]. A. Kaushik, R. Khan, P.R. Solanki, P. Pandey, J. Alam, S. Ahmad, B.D. Malhotra, Iron oxide nanoparticles-chitosan composite based glucose biosensor, *Biosensors & Bioelectronics*, 24, 676–683 (2008).
- [3]. N.T. Nguyen, D.L. Tran, D.C. Nguyen, T.L. Nguyen, T.C. Ba, B.H. Nguyen, T.D. Ba, N.H. Pham, D.T. Nguyen, T.H. Tran, G.D. Pham, Facile synthesis of multifunctional Ag/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-CS nanocomposites for antibacterial and hyperthermic applications, *Current Applied Physics*, 15, 1482–1487 (2015).
- [4]. R. Hernandez, V.V. Mora, M.S. Ballester, J.V. Baudrit, D. Lopez, C. Mijangos, Influence of iron oxide nanoparticles on the rheological properties of hybrid chitosan ferrogels, *Journal of Colloid And Interface Science*, 339, 53–59 (2009).
- [5]. S.E. Ali, T.S. Mohammad, N.E. Mojtaba, E. Ehsan, Chitosan-modified superparamagnetic iron oxide nanoparticles: design, fabrication, characterization and antibacterial activity, *CHEMIK*, 69, 19–32 (2015).
- [6]. X. Liu, Q. Hu, Z. Fang, X. Zhang, B. Zhang, Magnetic chitosan nanocomposites: a useful recyclable tool for heavy metal ion removal, *Langmuir*, 25, 3–8 (2009).
- [7]. J.W. Rhim, S. Hong, H.M. Park, P.K.W. Ng, Preparation and characterization of chitosan-based nanocomposite films with antimicrobial activity, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 54, 5814–5822 (2006).
- [8]. S.H. Hussein-Al-Ali, M.E.E. Zowalaty, M.Z. Hussein, M. Ismail, T.J. Webster, Synthesis, characterization, controlled release, and antibacterial studies of a novel streptomycin chitosan magnetic nanoantibiotic, *International Journal of Nanomedicine*, 9, 549–557 (2014).
- [9]. X. Zhang, Y. Niu, X. Meng, Y. Li, J. Zhao, Structural evolution and characteristics of the phase transformations between  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles under reducing and oxidizing atmospheres, *CrystEngComm*, 15, 8166–8172 (2013).
- [10]. T.T.A. Tu, T.H. Ha, Tổng hợp chitosan tan trong nước ứng dụng trong y sinh, *Tạp chí Phát triển Khoa học và Công nghệ*, 15, 170–180 (2015).