Open Access Full Text Article

Chế tạo màng biocomposite ba thành phần trên cơ sở chitosan, nano tinh thể cellulose và nano bạc ứng dụng trong xử lý nước

Vũ Năng An^{1,2,*}, Lê Thị Thu Phương^{1,2}, Bùi Kim Ngân^{1,2}, Văng Thị Diễm Hương^{1,2}, Nguyễn Thị Hà^{1,2}, Nguyễn Thái Ngọc Uyên^{1,2}

TÓM TẮT

Bài báo trình bày việc chế tạo màng biocomposite ba thành phần trên cơ sở chitosan, nano tinh thể cellulose và nano bạc (mCS/CNC/Ag), nhằm định hướng ứng dụng trong xử lý nước. Màng mCS/CNC/Ag được chế tạo bằng một quy trình hai giai đoạn. Bước đầu, màng mCS/CNC được tổng hợp bằng phương pháp gel hóa đông lạnh. Hình thái học của màng mCS/CNC được phân tích bằng ảnh hiển vi điên tử quét (SEM). Kết quả SEM cho thấy màng bán thấm mCS/CNC có cấu trúc xốp, kích thước lỗ xốp từ 50–200 mm. Hình thái của lỗ xốp ở 2 phía bề mặt của màng có sự khác nhau rõ rêt, trong đó môt bề mặt có số lương lỗ xốp ít hơn và kích thước lỗ xốp cũng nhỏ hơn so với bề mặt còn lại. Điều này chứng minh màng mCS/CNC thu được có cấu trúc bất đối xứng. Tiếp đến hạt nano Ag (Ag NPs) được gắn lên màng mCS/CNC bằng phương pháp chiếu xạ UVC. Sự hiên diên của Ag trong cấu trúc màng mCS/CNC được xác định thông qua kết quả phân tích nhiễu xạ tia X (XRD), phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FT-IR) và phổ tán sắc năng lượng tia X (EDX). Kết quả ảnh SEM cho thấy sau khi Ag NPs được tạo thành đã chen vào trong màng mCS/CNC, phá vỡ cấu trúc lỗ xốp và tạo thành màng mCS/CNC/Ag. Màng biocomposite mCS/CNC/Ag có hiệu quả khử methylene blue cao (hơn 90%) chỉ trong 1 phút khi có mặt của NaBH₄. Sự có mặt của CNC góp phần cải thiên tính chất cơ học của màng và có thể giúp màng tái sử dụng sau quá trình xử lý. Từ khoá: Chitosan, nano tinh thể cellulose, nano Ag, màng bán thấm, phương pháp gel hóa lạnh, xử lý nước

¹*Trường Đại học Khoa học Tự nhiên,* ĐHQG-HCM,

²Đại học Quốc gia Thành phố Hồ Chí Minh

Liên hệ

Vũ Năng An, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG-HCM,

Đại học Quốc gia Thành phố Hồ Chí Minh

Email: vnan@hcmus.edu.vn

Lịch sử

- Ngày nhận: 29-4-2022
- Ngày sửa đổi: 20-8-2023
- Ngày chấp nhận: 20-12-2024
- Ngày đăng: 31-12-2024

DOI:

https://doi.org/10.32508/stdjns.v8i4.1187

Check for updates

Bản quyền

© ĐHQG Tp.HCM. Đây là bài báo công bố mở được phát hành theo các điều khoản của the Creative Commons Attribution 4.0 International license.



MỞ ĐẦU

Hiện nay sự gia tăng dân số cùng sự phát triển nhanh của các ngành khoa học và công nghệ đang dẫn đến hệ lụy là tình trạng ô nhiễm môi trường ngày càng nặng nề, đặc biệt là môi trường nước. Nguồn nước ô nhiễm có nguyên nhân là do các loai kim loai năng, thuốc nhuộm, thuốc trừ sâu, thuốc diệt cỏ,...được thải ra từ các hoạt động sản xuất công nghiệp và nông nghiệp của con người ^{1,2}. Trong số đó thì thuốc nhuộm, hay phẩm màu hữu cơ là một trong những tác nhân chiếm hàm lượng chủ yếu. Thuốc nhuộm hữu cơ là các hợp chất có cấu tạo gồm các vòng benzene cùng các nhóm phức chất mang màu khá bền và không bị phân hủy ở điều kiện thông thường. Đây là loại hóa chất được sử dụng rộng rãi trong các ngành công nghiệp như dệt, thuộc da, giấy, dược phẩm, mỹ phẩm,... Sau quá trình sản xuất, chúng được thải ra môi trường và nếu không được xử lý bằng quy trình phù hợp thì thuốc nhuộm sẽ trộn lẫn với mạch nước trên bề mặt, tiếp đến là mạch nước ngầm của trái đất, gây độc hại, tác động tiêu cực đến môi trường sống của con người và hệ sinh thái^{3,4}. Một thí dụ cụ thể có thể kể đến là methylene blue (MB). Đây là một loại thuốc nhuộm cation,

thường được sử dụng trực tiếp để nhuộm màu vải, sợi bông, hay dùng để nhuộm giấy, nhuộm các sản phẩm từ tre nứa, mành trúc,... Khi nồng độ MB trong nước quá cao sẽ gây cản trở sự hấp thụ oxygen từ không khí vào nước. Điều này làm ảnh hưởng quá trình sinh trưởng của các động thực vật, gây ra hiện tượng xáo trộn hoạt động của vi sinh vật và ảnh hưởng đến quá trình tự làm sạch của nước. Khi phơi nhiễm với MB, con người có thể bị các bệnh về mắt, da, đường hô hấp, đường tiêu hóa và thậm chí bị ung thư. Chính vì lý do đó, việc xử lý loại bỏ MB cùng các loại thuốc nhuôm khác ra khỏi nguồn nước sinh hoat đang trở nên vô cùng cấp thiết đối với đời sống con người. Cho đến nay, một số phương pháp bao gồm cả vật lý, hóa học và sinh học đã được nghiên cứu nhằm loại bỏ các loại phẩm nhuộm này. Trong số đó, phương pháp xử lý phẩm nhuộm bằng phản ứng hóa học dưới sự hỗ trợ của chất xúc tác đang thu hút được nhiều sự quan tâm⁵.

Trong vài thập kỷ vừa qua, việc nghiên cứu sử dụng các hạt nano bạc (Ag NPs) làm xúc tác dị thể cho các phản ứng hóa học, nhất là các phản ứng phân hủy phẩm nhuộm hữu cơ hay các hợp chất nitro có chứa vòng thơm gây ô nhiễm môi trường nước, đang rất

Trích dẫn bài báo này: An V N, Phương L T T, Ngân B K, Hương V T D, Hà N T, Uyên N T N. **Chế tạo màng** biocomposite ba thành phần trên cơ sở chitosan, nano tinh thể cellulose và nano bạc ứng dụng trong xử lý nước . *Sci. Tech. Dev. J. - Nat. Sci.* 2024; 8(4):3112-3124. phát triển⁶⁻⁹. Chất xúc tác Ag NPs có hoạt tính cao, có tính chọn lọc, tính ổn định cũng như chi phí tổng hợp Ag NPs thấp so với các hạt nano kim loại quý khác như Au, Pt, Pd, ... Đặc biệt, Ag NPs có diện tích bề mặt lớn, bề mặt giàu điện tích nên dễ dàng tham gia vào quá trình khử màu thuốc thuộm. Tuy nhiên, do có tương tác Van der Waals cùng năng lượng bề mặt cao nên Ag NPs dễ bị kết tụ thành các khối có kích thước lớn. Điều này đã hạn chế phạm vi ứng dụng và làm giảm đáng kể hoạt tính xúc tác của chúng¹⁰. Một thách thức khác là quá trình tách xúc tác Ag NPs ra khỏi dung dịch sau phản ứng khá khó khăn, đòi hỏi các kỹ thuật ly tâm hoặc lắng lọc ở giai đoạn hậu xử lý phức tạp, tốn kém. Đây là một trở ngại lớn về mặt kinh tế khi ứng dụng xúc tác Ag NPs ở quy mô lớn. Chính vì vây, để khắc phục các nhược điểm trên, nhiều nhà khoa học đã đề nghị phát triển các phương pháp giúp gắn kết Ag NPs trên các loại giá mang khác nhau. Đây là một cách tiếp cận đang rất được quan tâm, đầy hứa hẹn trong việc chế tạo ra các hạt vật liệu tổ hợp ở cấp độ phân tán vi dị thể. Phương pháp này không những giúp giữ được độ ổn định, khả năng phân tán mà còn có thể gia tăng được hoạt tính xúc tác của Ag NPs. Xuất phát từ định hướng này, khá nhiều các nghiên cứu đã được công bố về việc tổng hợp Ag NPs trên các loại giá mang khác nhau như vật liệu carbon¹¹, silica¹², kẽm oxide¹³, polyacrylamide (PAM)¹⁴, poly(methyl acrylate) (PMAA) -poly (vinyl pyrrolidone) (PVP)¹⁵, ... Đặc biệt, khi sử dụng giá mang là các loại polymer sinh học, các loại vật liệu này còn có thêm một số tính chất mới như khả năng tái sử dụng, tăng hoạt tính xúc tác, khả năng hấp phụ cao cùng với chi phí thấp¹⁶.

Chitosan (CS) là dẫn xuất của chitin, thành phần chính có trong vỏ của các loại động vật giáp xác. Đây là một polysaccharide mạch thẳng, được tổng hợp trong môi trường kiểm từ phản ứng deacetyl hóa chitin, biến đổi nhóm N-acetyl (CH3CO-) thành nhóm amine (-NH₂) ở vị trí C2¹⁷. Ưu điểm của CS là có tính kháng khuẩn tự nhiên, không độc hại và có thể phân hủy sinh học. Cho đến nay đã có khá nhiều các nghiên cứu về việc tổng hợp Ag NPs trên giá mang CS dạng màng hướng đến ứng dụng làm màng băng vết thương 18, bao bì bảo quản nông sản 19 hay màng kháng khuẩn²⁰⁻²². Đã có một số công bố về màng composite trên cơ sở CS và Ag NPs ứng dụng làm xúc tác trong phản ứng khử thuốc nhuộm và kháng khuẩn²³ và gần đây nhất là làm vật liệu hấp phụ các loại phẩm nhuộm anion²⁴ hay làm xúc tác cho quá trình khử các hợp chất nitrophenol độc hai²⁵. Tuy nhiên, tính chất cơ lý cùng đô bền nhiệt kém của CS đã hạn chế phạm vi ứng dụng của loại vật liệu này. Chính vì lý do đó, vật liệu composite

mới kết hợp giữa CS và nano tinh thể cellulose (CNC) đã được nghiên cứu với mục đích không những khắc phục được nhược điểm này mà còn tạo ra một số tính năng mới nhằm hướng đến khả năng ứng dụng trong nhiều lĩnh vực khác nhau²⁶. CNC được điều chế bằng cách thủy phân cellulose, là loại polymer sinh học có trữ lượng lớn nhất trong tự nhiên, trong môi trường acid^{27,28}. Đây là vật liệu nano tái tạo đang thu hút được rất nhiều sự quan tâm do sở hữu các đặc tính nổi trội như độ bền và độ cứng cao, tỷ trọng thấp cùng khả năng phân hủy sinh học,...²⁹. Nhờ khả năng tương thích tốt với các chất sinh học khác mà CS có thể kết hợp tốt với CNC. Vật liệu composite dạng màng giữa CS và CNC không những có tính năng cơ lý tốt, thân thiện với môi trường mà còn có tiềm năng ứng dụng rộng lớn trong các lĩnh vực như y sinh, bao bì và xử lý nước^{26,30}. Karim và cộng sự³ đã chế tạo composite CS/CNC để loại bỏ thuốc nhuộm cation trong nước nhờ cơ chế hấp phụ thông qua tương tác tĩnh điện giữa CNC tích điện âm và thuốc nhuộm tích điện dương. Tuy nhiên, hạn chế của composite CS/CNC là khả năng kháng khuẩn cùng quá trình tái sử dung chưa hiệu quả. Gần đây nhất, Zhao cùng các cộng sự³¹ đã chế tạo composite ba thành phần bao gồm CS, Ag NPs và cellulose vi khuẩn. Vật liệu thu được có khả năng kháng khuẩn tốt đối với cả vi khuẩn Gram âm và Gram dương.

Cho đến nay, theo hiểu biết của chúng tôi, việc tổng hợp composite ba thành phần trên cơ sở CS, CNC và Ag NPs hướng đến ứng dụng trong xử lý môi trường nước vẫn còn rất hạn chế. Bài báo trình bày việc chế tạo màng biocomposite ba thành phần trên cơ sở CS, CNC và Ag NPs bằng một quy trình chế tạo đơn giản và chi phí thấp.Vật liệu tạo thành không những có hoạt tính khử thuốc nhuộm cao mà còn có khả năng tái sử dụng và thân thiện với môi trường.

VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP

Vật liệu

Cellulose công nghiệp (CMC) Avicel-PH101 có kích thước hạt ~50 μ m được mua từ hãng Sigma-Aldrich. Sodium hydroxide (NaOH, 96%), sodium borohydride (NaBH₄, 98%), citric acid (C₆H₈O₇, 99%), hydrochloric acid (HCl, 37%), acetic acid (CH₃COOH, > 90%) cùng tiền chất của Ag là AgNO₃ đều là các hóa chất thương mại, được cung cấp bởi hãng Xilong, Trung Quốc. Chitosan (CS) sử dụng trong nghiên cứu này là dạng thương mại có xuất xứ Việt Nam, với trọng lượng phân tử M_n ~ 74.000 g.mol⁻¹ và độ đa phân tán là 1,95. Ethanol là dung môi thương mại được mua từ hãng Chemsol, Việt Nam. Phẩm nhuộm methylene blue (C₁₆H₁₈N₃ClS) cũng là dạng thương mại được

mua từ hãng Xilong, Trung Quốc. Tất cả các hóa chất được sử dụng trực tiếp mà không cần phải tinh chế lại.

Phương pháp nghiên cứu

Các mẫu phân tích bao gồm cả dạng bột và dạng màng được phân tích phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FT-IR) trên thiết bị quang phổ TENSOR 27 (Bruker, Đức), trong vùng số sóng từ 4000–400 cm⁻¹ và độ phân giải 4 cm^{-1} . Cấu trúc tinh thể của vật liệu được phân tích từ giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD), được đo trên thiết bị D2 PHARSER (Bruker, Đức). Quá trình phân tích được thực hiện tại góc 2θ trong khoảng 10-80° và bước chuyển 0,02 °/phút. Hình thái bề mặt của màng vật liệu được phân tích bằng ảnh SEM, trên thiết bị IGS-QUANTA 650 với thế gia tốc 20 kV. Hàm lương nguyên tố hiện diện trên bề mặt được xác đinh thông qua phổ tán sắc năng lượng tia X (EDX), sử dụng hệ Emax Energy kết hợp trên thiết bị S-4800. Phổ UV-Vis được đo bằng máy Jasco UV-Vis V-670 (Nhật), trong vùng bước sóng từ 300-800 nm, với tốc độ 400 nm/phút.

Chế tạo nano tinh thể cellulose (CNC) từ cellulose vi tinh thể (CMC)

Nano tinh thể cellulose (CNC) được chế tạo bằng cách thủy phân cellulose vi tinh thể (CMC) trong hỗn hợp $C_6H_8O_7$ và HCl dựa trên nghiên cứu của Yu cùng các cộng sự ^{32,33}. Quy trình được thực hiện như sau: CMC (8,0 gam) được thêm vào dung dịch hỗn hợp $C_6H_8O_7$ /HCl (400 mL, tỉ lệ thể tích 9:1; nông độ $C_6H_8O_7$ là 3 M và HCl là 6 M). Huyền phù được khuẩy cơ liên tục bằng máy khuấy đũa IKA RW 20 digital với tốc độ 300 vòng/phút ở 80 °C trong 6 giờ. Huyền phù được làm nguội nhanh đến nhiệt độ phòng, sau đó sản phẩm phản ứng được rửa lại nhiều lần với nước khử ion bằng cách ly tâm với tốc độ 5.000 vòng/phút trong 20 phút. Các mẫu sau ly tâm được sấy khô trong tù sấy ở 80 °C cho đến khi khô, thu được CNC dạng bột.

Chế tạo màng mCS/CNC

Màng mCS/CNC được tổng hợp bằng phương pháp gel hóa đông lạnh. Giai đoạn đầu tiên là điều chế dung dịch CS 3% (wt%) và huyển phù CNC trong dung dịch acetic acid 1% (v/v). Dung dịch CS 3% (wt%) được điều chế bằng cách cho CS dạng bột vào dung dịch acetic acid 1% (v/v) và khuấy từ ở nhiệt độ phòng cho đến khi CS tan gần như hoàn toàn, sau đó hỗn hợp CS được lọc để loại bỏ chitin cùng CS không tan và thu được dung dịch CS. Đồng thời với quá trình này là khuấy CNC trong dung dịch acetic acid 1% (v/v)

để tạo thành huyền phù. Tiếp đến, cho từ từ dung dịch CS vào huyển phù CNC và khuấy cho CNC phân tán đều trong CS. Sau đó, dùng pipet rút 10 mL hỗn hợp trên cho vào đĩa petri bằng chất liệu polystyrene và giữ ở nhiệt độ -15 °C trong vòng 1 giờ, đồng thời cũng làm lạnh dung dịch NaOH : ethanol (1:1, v/v) ở cùng nhiệt độ và thời gian. Sau 1 giờ, dùng ống nhỏ giọt rút dung dịch NaOH : ethanol đã được làm lạnh cho vào màng đến khi bề mặt màng đã được phủ hoàn toàn bởi dung dịch NaOH:ethanol. Màng được ngâm ở nhiệt độ -15 °C trong 24 giờ. Sau đó, rửa màng bằng nước DI cho đến khi pH 7. Ngâm màng lần lượt trong dung dịch ethanol với tỉ lệ 70, 80, 90, 100% cuối cùng là dung dịch glycerol với thời gian ngâm mỗi lần là 15 phút. Sau đó, màng được sấy đông khô, bóc màng khỏi đĩa petri để thu được màng bán thấm mCS/CNC. Quá trình chế tạo màng đối chứng mCS, không có CNC cũng tương tự như quy trình đã được mô tả ở trên.

Chế tạo màng mCS/CNC/Ag

Màng mCS/CNC sau khi tổng hợp xong được ngâm trong dung dịch AgNO₃ 0,1 M trong thời gian 24 giờ ở điều kiện không có ánh sáng. Tiếp đến, màng mCS/CNC được lấy ra và tiến hành chiếu xạ UVC (λ = 254 nm) trong 1 giờ để hình thành các hạt nano Ag trên màng mCS/CNC. Sau đó, màng được rửa lại nhiều lần bằng nước DI và lưu trữ ở nhiệt độ -15 °C trong 24 giờ. Cuối cùng, màng được sấy đông khô để thu được màng composite mCS/CNC/Ag.

Khảo sát hoạt tính xúc tác

Màng mCS/Ag và mCS/CNC/Ag có cùng kích thước 1x1 cm² được nhúng vào một cốc thủy tinh có chứa sẵn hỗn hợp gồm 3 mL dung dịch NaBH₄ 0,1M và 30 mL methylene blue (MB) nồng độ 10 ppm. Tại mỗi thời điểm khảo sát, màng mCS/CNC/Ag được lấy ra khỏi dung dịch và dung dịch trong beaker được đo độ hấp thu bằng phổ UV-Vis với bước sóng 300–800 nm, sau đó dựa vào đường chuẩn MB để xác định nồng độ MB còn lại. Khả năng khử MB được tính theo công thức (1):

Khả năng khử = $\frac{C_t}{C_t}$ (1)

Trong đó C_t và C_o lần lượt là nồng độ tại thời điểm t và nồng độ ban đầu của MB. Một hệ tương tự cũng được thực hiện để khảo sát khả năng khử MB khi không có sự hiện diện của NaBH₄.

KẾT QUẢ THẢO LUẬN

Thủy phân CMC tạo CNC Phổ FT-IR

Hình 1 là phổ FT-IR của CMC và CNC. Phổ FT-IR cho thấy CMC và CNC đều có các mũi hấp thu tương



tự nhau. Mũi bầu mạnh hấp thu ở số sóng 3412 cm^{-1} đặc trưng cho dao động kéo giãn của nối O-H³⁴. Mũi ở số sóng 2900 cm $^{-1}$ đặc trưng cho dao động kéo giãn của nối C(sp³)-H^{34,35}. Mũi hấp thu ở số sóng 1430 cm⁻¹ đặc trưng cho dao động biến dạng trong mặt phẳng nghịch pha (biến dạng cắt kéo) của CH₂, đồng thời biến dạng ngoài mặt phẳng đồng pha (biến dạng quạt) của CH2 cho thấy mũi tín hiệu ở số sóng 1370 cm^{-1} ³⁶. Ở số sóng 1636 cm⁻¹ là dao động biến dạng của nối O-H của nước, bên trong cấu trúc của cellulose³⁵. Do cellulose có chứa nhiều nhóm –OH phân cực nên dễ dàng tương tác với các phân tử nước trong không khí, dẫn đến nước được giữ trong cấu trúc cellulose. Mũi hấp thu ở số sóng 1330 cm $^{-1}$ đặc trưng cho dao động biến dạng của nối C-H. Mũi ở số sóng 1060 cm⁻¹ đặc trưng cho dao động kéo giãn của của nối C-O và mũi ở số sóng 875 cm⁻¹ đặc trưng cho nối β -(1,4)-glycoside³⁶.

Sự khác nhau giữa phổ FT-IR của CMC và CNC là phổ của CNC có xuất hiện mũi hấp thu ở số sóng 1735 cm⁻¹ đặc trưng cho dao động kéo giãn của của nối C=O. Nguyên nhân là trong quá trình thủy phân CMC dưới tác dụng của hỗn hợp citric acid và HCl, các phần vô định hình trong cấu trúc CMC được loại bỏ, điều này làm tăng hàm lượng tinh thể của CNC. Đồng thời, dưới tác dụng của xúc tác HCl, phản ứng ester hóa giữa citric acid và các nhóm –OH linh động trên bề mặt cellulose xảy ra. Kết quả là sau quá trình thủy phân, CNC tạo thành, có thêm các nhóm định chức -COOH trên bề mặt 32,37 . Hình 2 là cơ chế phản ứng thủy phân và biến tính bề mặt của cellulose.

Giản đồ XRD

Hình 3 là giản đồ XRD của CMC và CNC. Kết quả cho thấy cả CMC và CNC đều có các đỉnh nhiễu xạ quan sát được ở $2\theta = 15,5^{o}; 16,5^{o}; 22,5^{o}; 34,5^{o}$ tương ứng với các mặt mạng tinh thể $(1\overline{10})$, (101), (200) và (004) ³⁶. Độ kết tinh (CrI) của cả CMC và CNC được

xác định từ giản đồ XRD dựa vào công thức bán thực nghiệm của Segal (2) ^{35,36,38}:

$$CrI(\%) = 1 - \frac{I_{am}}{I_{200}}$$
 (2)

Trong đó I₂₀₀ là cường độ cực đại của mặt mạng (200) đặc trưng cho cả phần tinh thể và vô định hình, Iam là cường độ tối thiểu tại 2 θ khoảng 18°, ở giữa hai mặt mạng (200) và (110), đặc trưng cho phần vô định hình của mẫu.

Qua đó, giá trị CrI tương đối của hai mẫu CMC và CNC lần lượt là 77,95 % và 81,70 %. CMC với bản chất là một polymer bán tinh thể, với các vùng vô định hình và tinh thể đan xen nhau. Quá trình thủy phân làm cắt đứt các liên kết β -glycoside bởi các ion hydronium của acid, các ion này tác kích hóa học vào vùng vô định hình trên CMC đồng thời loại bỏ các vùng này, chỉ để lại những vùng tinh thể. Kết quả là hàm lượng tinh thể tăng từ 77,95 % với mẫu CMC lên 81,70 % với mẫu CNC đã qua thủy phân.



Kết quả phân tích màng mCS/CNC và mCS/CNC/Ag

Phổ FT-IR

Kết quả FT-IR trên Hình 4 thể hiện các dao động đặc trưng của các liên kết trong cấu trúc màng CS và mCS/CNC. Mũi hấp thu dạng bầu ở 3250–3500 cm⁻¹ là các dao động kéo giãn của nối O–H và kéo giãn liên kết N–H bị chồng lấp lên nhau. Hai mũi hấp thu tại 2940 cm⁻¹ và 2887 cm⁻¹ là dao động kéo giãn đối xứng và bất đối xứng giãn của nối C–H. Dao động kéo giãn của nối N–H của CS lần lượt tại 1646 cm⁻¹ và 1577 cm⁻¹. Mũi hấp thu tại số sóng 1425 cm⁻¹ là dao động biến dạng của nối Q–CH₃ trong *N*-acetyl glucosamine. Các mũi hấp thu tại 1384 cm⁻¹ và 1040 cm⁻¹ là dao động biến dạng của –CH₂ và dao động kéo giãn của nối C–O. Kết quả FT-IR cho thấy không có sự khác biệt





dáng kể giữa màng mCS và màng mCS/CNC do cấu trúc hóa học của CS và CNC khá tương tự nhau ^{39,40}. Riêng phổ FT-IR của mCS/CNC/Ag có sự khác biệt so với các phổ còn lại. Cường độ của mũi O–H, N–H giảm hơn nhiều so với các phổ còn lại, cho thấy sau quá trình chiếu xạ, Ag tạo thành gắn lên màng mCS/CNC thông qua tương tác với nhóm –OH và –NH₂. Chính điều này làm cho dao động của các nối nêu trên khi hấp thu bức xạ IR trở nên khó hơn, dẫn đến cường độ mũi trên phổ FT-IR giảm. Mũi hấp thu đặc trưng của CS có sự dịch chuyển từ 1648 cm⁻¹ sang số sóng thấp hơn 1632 cm⁻¹ và cường độ giảm ⁴¹, cho thấy có sự xuất hiện của Ag trong cấu trúc của màng.

Giản đồ XRD

Giản đồ XRD của màng mCS và bột CS được thể hiện trong Hình 5. Cả hai dạng CS đều xuất hiện đỉnh nhiễu xạ đặc trưng tại $2\theta = 19,5^{o}$ tương ứng với mặt mạng (110). Tuy nhiên, có thể nhận thấy rõ cường độ của đỉnh nhiễu xạ này ở CS dạng bột mạnh hơn so với cường độ của màng CS. Độ kết tinh (CrI) của CS được xác định từ công thức (3):

$$CrI(\%) = \left(1 - \frac{I_{am}}{I_{110}}\right) \times 100$$
(3)

Trong đó I 110 đỉnh nhiễu xạ cực đại ở 19,5°, Iam là cường độ nhiễu xạ của pha vô định hình ở $2\theta = 13.5^{\circ}$. Theo công thức trên, đô kết tinh của CS bôt và CS màng có giá trị lần lượt là 75,38% và 67,71%. Điều này là do quá trình hòa tan CS trong acetic acid để tạo thành dung dịch đã làm phá vỡ liên kết hydrogen liên phân tử và nội phân tử của CS. Trong quá trình tạo màng lúc sau, các mạch CS tái sắp xếp lại nhưng không thu được cấu trúc tinh thể như dạng bột ban đầu nên độ kết tinh của màng CS giảm so với CS bột 42. Giản đồ XRD của màng mCS/CNC có sự hiện diện đỉnh nhiễu xạ đặc trưng của CS ở 2θ = $20,5^{\circ}$. Độ kết tinh của màng mCS/CNC cao hơn so với màng mCS. Nguyên nhân là trong quá trình chế tạo CNC được phân tán đều trong dung dịch CS. Khi quá trình ngưng kết, sấy đông khô để tạo màng xảy ra, CNC đã đóng vai trò là các tâm kết tinh, để các mạch CS tái sắp xếp lại một cách có trật tự hơn thông qua tương tác giữa CS và CNC. Điều này làm cho các mạch CS trong màng composite mCS/CNC sắp xếp có trật tự hơn so với mCS, từ đó làm tăng vùng tinh thể của màng. Nhóm nghiên cứu của Mao cùng các cộng sự⁴⁰ cũng thu được kết quả tương tự khi chế tạo màng composite của CS và CNC bằng phương pháp đổ khuôn dung dịch, hay gần đây nhất là kết quả nghiên cứu màng composite CS/CNC của Pongchaiphol cùng các cộng sự⁴³. Các tác giả cũng sử dụng phương pháp đổ khuôn dung dịch để chế tạo màng CS/CNC với CNC được chế tạo từ các nguồn nguyên liệu khác nhau. Kết quả cho thấy sự tương tác tốt giữa CS và CNC có ảnh hưởng quan trọng đến cấu trúc tinh thể của màng. Sự tương tác này không chỉ giúp CNC phân tán tốt trong dung dịch CS hòa tan, mà cả trong quá trình bay hơi dung môi hình thành màng composite. Trong quá trình này, CNC đóng vai trò làm giá mang rắn tạo tương tác gắn kết để sắp xếp các mạch CS lại một cách trật tự hơn.

Kết quả XRD của màng mCS/CNC/Ag có sự thay đổi rõ rệt về vị trí đỉnh nhiễu xạ so với màng mCS/CNC. Đỉnh nhiễu xạ tại $2\theta = 20,5^{\circ}$ của màng mCS/CNC đã mất đi và thay vào đó là xuất hiện một đỉnh nhiễu xạ dạng bầu, cường độ thấp ở khoảng $2\theta = 25,5^{\circ}$ trong màng mCS/CNC/Ag. Điều này cho thấy quá trình gắn kết Ag đã ảnh hưởng đến đô kết tinh của màng mCS/CNC/Ag. Đây là hệ quả của cả một quá trình chế tạo, bắt đầu từ giai đoạn ngâm màng trong dung dịch AgNO3 24 giờ, tiếp đến là chiếu xạ UVC và cuối cùng là sấy đông khô. Đỉnh đặc trưng của Ag được quan sát ở $2\theta = 37,7^{\circ}$, tương ứng với mặt mạng (111). Tuy nhiên, các đỉnh ở $2\theta = 44,6^{\circ}$; $64,5^{\circ}$ và 77,5° tương ứng với các mặt mạng (200), (220) và (311), đặc trưng cho cấu trúc lập phương tâm mặt của bạc⁴⁴ không xuất hiện ở giản đồ XRD của mCS/CNC/Ag.

Phổ EDX và ảnh SEM

Thành phần và hàm lượng các nguyên tố trên bề mặt của màng mCS/CNC/Ag được phân tích bằng phổ EDX (Hình 6). Kết quả phổ EDX cho thấy sự hiện diện của các nguyên tố chính trong cấu trúc vật liệu là C, N, O và Ag và không có thêm nguyên tố nào khác. Điều này cho thấy mCS/CNC/Ag sau khi tổng hợp có độ tinh khiết cao và quá trình gắn kết Ag bằng phương pháp chiếu xạ UVC lên màng mCS/CNC đã thành công. Sau khi được ngâm tẩm trong dung dịch AgNO3 24 giờ ở điều kiện bóng tối, màng mCS/CNC CS đã hấp phụ các ion Ag⁺. Quá trình hấp phụ này xảy ra thông qua sự hình thành các liên kết phối trí giữa các cặp electron tự do trên các nhóm –OH, –NH₂ và ion Ag^{+45} . Sau đó các ion Ag^{+} đã tạo thành các hạt Ag khi được kích thích dưới bức xạ UVC. Quá trình này xảy ra cùng với hiện tượng màu sắc của màng đã thay đổi từ không màu sang màu xám đen.

Hình 7 là ảnh SEM được chụp tại hai bề mặt trên, dưới và bề mặt tiết diện cắt ngang của các màng mCS và mCS/CNC. Kết quả cho thấy các màng mCS và mCS/CNC có cấu trúc xốp, kích thước lỗ xốp 50– 200 mm. Hình thái của lỗ xốp ở hai phía bề mặt của màng có sự khác nhau rõ rệt, trong đó một bề mặt có số lượng lỗ xốp ít hơn và kích thước lỗ xốp cũng



Hình 5: Giản đồ XRD của CS dạng bột (CS), màng CS (mCS), mCS/CNC và mCS/CNC/Ag



nhỏ hơn so với bề mặt còn lại. Đây là bề mặt ở dưới đáy đĩa petri trong quá trình chế tạo. Nguyên nhân là do các phân tử polymer có xu hướng tụ lại bên dưới đáy đĩa, làm hạn chế quá trình hình thành lỗ xốp của màng (các lỗ xốp được hình thành nhờ vào quá trình loại bỏ dung môi). Như vậy, kết quả ảnh SEM đã cho thấy các màng mCS và mCS/CNC có cấu trúc bất đối xứng. Đối với các mẫu màng có thêm CNC, thì CNC được nhận thấy có dạng hình sợi ngắn phân bố không đều bên trên các bề mặt của màng. Hình thái của lỗ xốp quan sát được rõ nhất qua ảnh SEM chụp mặt cắt ngang của các mẫu màng. Kết quả ảnh SEM trên Hình 8 của màng mCS/CNC/Ag cho thấy màng không còn giữ được cấu trúc lỗ xốp như ban đầu. Hình thái mặt cắt ngang của màng quan sát thấy một số lỗ xốp đã bị phá vỡ. Điều này có thể là do hệ quả của toàn bộ quá trình ngâm màng trong dung dịch AgNO₃ trong suốt 24 giờ, tiếp đến là quá trình



Hình 7: Ảnh SEM tại các vị trí bề mặt của màng mCS và mCS/CNC



chiếu xạ UVC để tạo thành Ag gắn kết trong cấu trúc màng và cuối cùng là sấy đông khô. Ngoài ra, ảnh SEM cũng cho thấy bề mặt của màng mCS/CNC/Ag có độ tương phản và xuất hiện các pha sáng hơn so với các màng không có Ag. Theo nguyên lý hoạt động và sự tạo ảnh trong SEM, nguyên tử có nguyên tử số (Z) lớn sẽ xuất hiện các pha sáng hơn so với nguyên tử có Z nhỏ. Ag có Z lớn hơn so với C, O và N (có trong CS và CNC) nên đã làm xuất hiện các pha sáng hơn trên ảnh SEM của mCS/CNC/Ag. Kết quả này một lần nữa đã xác minh cho sự hiện diện của Ag trên màng.

Kết quả khử MB

Dựa trên công thức (1) khả năng khử MB của các loại vật liệu được xác định và kết quả được thể hiện trên

Hình 9. Kết quả trên Hình 9a cho thấy khi không có sự hiện diện NaBH₄, màng mCS/CNC/Ag gần như không có khả năng khử MB. Hiệu suất khử MB trong trường hợp này là 2,18%, còn thấp hơn cả khi chỉ sử dụng đơn thuần NaBH₄. Khi có sự hiện diện NaBH₄ trong dung dịch thì quá trình khử MB của các màng mCS/Ag và mCS/CNC/Ag diễn ra rất nhanh và đạt hiệu suất cao, chỉ trong thời gian 1 phút đầu tiên. Điều này chứng tỏ hoạt tính khử MB của mCS/Ag và mCS/CNC/Ag chỉ tốt khi có sự hỗ trợ của NaBH₄. Khả năng khử MB nhanh của các màng khi sự hiện diện NaBH₄ có thể được giải thích thông qua một cơ chế phản ứng gồm hai giai đoạn, như được đề nghị và minh họa trên Hình 10. Ban đầu, khi nhúng màng mCS/Ag hoặc mCS/CNC/Ag vào trong dung dịch MB



thì MB được hấp phụ trên màng hoặc trong các lỗ xốp nhờ tương tác tĩnh điện giữa các nhóm chức phân cực của CS hoặc CNC với MB. Tiếp đến, MB đã bị khử khi nhận electron từ Ag NPs với sự hỗ trợ của NaBH₄. Theo các tài liệu^{46,47}, khi ở dạng dung dịch, ion BH₄⁻ trong NaBH₄ là một tác nhân thân hạch, BH₄⁻ đã đồng thời bám trên bề mặt và chuyển electron sang Ag NPs. Ag NPs, đóng vai trò làm trung gian để chuyển electron đến chất nhận là MB và quá trình khử MB đã xảy ra.

Khả năng tái sử dụng của màng mCS/Ag và mCS/CNC/Ag được đánh giá thông qua khả năng khử MB ở ba lần tái sử dụng liên tiếp nhau. Các màng sau quá trình khảo sát đầu tiên đã được thu hồi và ngâm lần lượt trong nước và ethanol, với mỗi lần ngâm 30 phút. Tiếp đến, màng được sấy khô ở 60 °C trong 2 giờ và thực hiện lại quá trình xử lý MB trong điều kiện tương tư như ban đầu. Hiệu suất khử MB của màng mCS/Ag và mCS/CNC/Ag sau ba lần tái sử dụng được thể hiện trên Hình 11. Kết quả cho thấy sau bốn lần sử dụng liên tiếp, hiệu suất khử MB của màng mCS/CNC/Ag có giảm nhẹ sau lần sử dụng đầu tiên và gần như không thay đổi sau lần sử dụng thứ hai. Tuy nhiên, hiệu suất khử MB của màng mCS/Ag lại bị sụt giảm đáng kể ngay từ lần tái sử dụng đầu tiên và đến lần sử dụng thứ tư thì hiệu suất khử thu được chỉ là 15,06%, chỉ cao hơn khoảng 5% so với khi chỉ sử dụng NaBH4 (Hình 9a). Đồng thời sau quá trình tái sử dụng màng mCS/CNC thì trong dung dịch MB sau xử lý có xuất hiện các bã mùn kim loại. Nguyên nhân của hiện tượng này có thể là do sự gắn kết của Ag trong màng mCS/Ag yếu nên Ag dễ bị giải ly ra khỏi cấu trúc màng và đi vào dung dịch. Điều này dẫn đến hàm lượng Ag trong màng còn lại thấp, dẫn đến làm giảm hiệu suất khử MB. Khi có sự hiện diện

của CNC, Ag được liên kết tốt và giữ chặt trong cấu trúc và không bị giải ly ra khỏi màng mCS/CNC/Ag. Do đó hiệu suất khử MB của màng mCS/CNC/Ag sau các lần tái sử dụng vẫn cao và ổn định. Điều này hứa hẹn sẽ mang lại hiệu quả về mặt kinh tế khi đưa vật liệu ứng dụng vào thực tế.

KẾT LUẬN

Kết quả thực nghiệm cho thấy, CNC, với các nhóm chức -COOH trên bề mặt, đã được tổng hợp bằng cách thủy phân CMC thương mại trong hỗn hợp acid HCl và citric acid. Sự xuất hiện của các nhóm chức này trên bề mặt đã giúp cho CNC tạo được tương tác tốt với CS trong quá trình hình thành màng mCS/CNC có cấu trúc bất đối xứng. Từ đó làm cho độ kết tinh của màng tăng và cấu trúc lỗ xốp của màng nhỏ lại. Sau đó, Ag được gắn cố định lên màng mCS/CNC dưới bức xạ UVC. Màng biocomposite mCS/CNC/Ag tạo thành có hoạt tính xử lý MB rất nhanh trong thời gian chỉ một phút với hiệu suất cao (~ 95,5%) khi có sự hiện diện của tác nhân cho electron là NaBH₄. Ngoài ra, sự hiện diện của CNC cũng làm cho Ag được liên kết chặt chẽ và không bị giải ly ra khỏi màng mCS/CNC/Ag trong quá trình xử lý MB. Điều này giúp cho hoạt tính và hiệu suất của màng vẫn cao và ổn định sau bốn lần sử dụng. Những kết quả này hứa hẹn sẽ mang lại hiệu quả cao khi định hướng sử dụng vật liệu này trong lĩnh vực xử lý môi trường.

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 C2021-18-24. Nhóm tác giả xin chân thành cám ơn.



Hình 10: Cơ chế phản ứng khử MB của màng mCS/Ag và mCS/CNC/Ag khi có sự hiện diện của NaBH₄



DANH MỤC TỪ VIẾT TẮT

CNC Nano tinh thể cellulose CS Chitosan EDX Phổ tán sắc năng lượng tia X FT-IR Phổ hồng ngoại biến đổi Fourier SEM Kính hiển vi điện tử truyền qua XRD Nhiễu xạ tia X

CAM KẾT XUNG ĐỘT LỢI ÍCH

Nhóm tác giả cam kết không có xung đột lợi ích.

ĐÓNG GÓP CỦA CÁC TÁC GIẢ

Lê Thị Thu Phương, Bùi Kim Ngân, Văng Thị Diễm Hương, Nguyễn Thị Hà: thực nghiệm.

Vũ Năng An, Nguyễn Thái Ngọc Uyên: chuẩn bị bản thảo và chỉnh sửa/phản hồi phản biện, hoàn chỉnh bản thảo.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- Modi S, Fulekar MH. Synthesis and characterization of zinc oxide nanoparticles and zinc oxide/cellulose nanocrystals nanocomposite for photocatalytic degradation of methylene blue dye under solar light irradiation. Nanotechnology for Environmental Engineering. 2020;5(2):18;Available from: https: //doi.org/10.1007/s41204-020-00080-2.
- Oyewo OA, Elemike EE, Onwudiwe DC, Onyango MS. Metal oxide-cellulose nanocomposites for the removal of toxic metals and dyes from wastewater. International Journal of Biological Macromolecules. 2020;164:2477-96;Available from: https:

//doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.08.074.

- Karim Z, et al. Nanoporous membranes with cellulose nanocrystals as functional entity in chitosan: Removal of dyes from water. Carbohydrate Polymers. 2014;112:668-76;Available from: https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.06. 048.
- Le Thi Ngoc H, Vu Nang A, Le Tien K, Kornieieva K, Luu Anh T, Nguyen Van T, et al. Effect of annealing temperature on phase transitions and photo-Fenton catalytic activity of CoFe2O4 nanopowder. Journal of Physics and Chemistry of Solids. 2023;178:111366;Available from: https://doi.org/10. 2139/ssrn.4364017.
- Suresh R, Rajendran S, Kumar PS, Vo D-VN, Cornejo-Ponce L. Recent advancements of spinel ferrite based binary nanocomposite photocatalysts in wastewater treatment. Chemosphere. 2021;274:129734;Available from: https://doi.org/10. 1016/j.chemosphere.2024.143841.
- 6. Subramaniam S, Kumarasamy S, Narayanan M, Ranganathan M, Rathinavel T, Chinnathambi A, et al. Spectral and structure characterization of Ferula assafoetida fabricated silver nanoparticles and evaluation of its cytotoxic, and photocatalytic competence. Environmental Research. 2022;204:111987;Available from: https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.111987.
- Wan H, Li C, Mahmud S, Liu H. Kappa carrageenan reducedstabilized colloidal silver nanoparticles for the degradation of toxic azo compounds. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2021;616:126325;Available from: https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2021.126325.
- Behera M, Tiwari N, Banerjee S, Sheik AR, Kumar M, Pal M, et al. Ag/biochar nanocomposites demonstrate remarkable catalytic activity towards reduction of p-nitrophenol via restricted agglomeration and leaching characteristics. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2022;642:128616;Available from: https://doi.org/10. 1016/j.colsurfa.2022.128616.
- Princy KF, Gopinath A. Green synthesis of silver nanoparticles using polar seaweed Fucus gardeneri and its catalytic efficacy in the reduction of nitrophenol. Polar Science. 2021;30:100692;Available from: https://doi.org/10.1016/ j.polar.2021.100692.
- Henglein A. Colloidal Silver Nanoparticles: Photochemical Preparation and Interaction with O2, CCl4, and Some Metal lons. Chemistry of Materials. 1998;10(1):444-50;Available from: https://doi.org/10.1021/cm970613j.
- Ji T, Chen L, Mu L, Yuan R, Knoblauch M, Bao FS, et al. In-situ reduction of Ag nanoparticles on oxygenated mesoporous carbon fabric: Exceptional catalyst for nitroaromatics reduction. Applied Catalysis B: Environmental. 2016;182:306-15;Available from: https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.09. 024.
- Wang C, Li M, Li Q, Zhang K, Wang C, Xiao R, et al. Polyethyleneimine-mediated seed growth approach for synthesis of silver-shell silica-core nanocomposites and their application as a versatile SERS platform. RSC Advances. 2017;7(22):13138-48;Available from: https://doi.org/10.1039/ c6ra28629a.
- Yoon J, Lee D, Lee E, Yoon YS, Kim D-J. Ag/ZnO catalysts with different ZnO nanostructures for non-enzymatic detection of urea. Electroanalysis. 2019;31(1):17-21;Available from: https:// doi.org/10.1002/elan.201800595.
- Zhang W, Sun Y, Zhang L. Fabrication of high efficient silver nanoparticle catalyst supported on poly(glycidyl methacrylate)–polyacrylamide. Industrial & Engineering Chemistry Research. 2016;55(48):12398-406;Available from: https://doi.org/10.1021/acs.iecr.6b03393.
- Zhong L, Yang T, Wang J, Huang CZ. A study of the catalytic ability of in situ prepared AgNPs-PMAA-PVP electrospun nanofibers. New Journal of Chemistry. 2015;39(12):9518-24;Available from: https://doi.org/10.1039/c5nj01519g.
- Du M, Du Y, Feng Y, Yang K, Lv X, Jiang N, et al. Facile preparation of BiOBr/cellulose composites by in situ synthesis and

its enhanced photocatalytic activity under visible-light. Carbohydrate Polymers. 2018;195:393-400;Available from: https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.04.092.

- Zargar V. A Review on chitin and chitosan polymers: Structure, chemistry, solubility, derivatives, and applications. ChemBio-Eng Reviews. 2015;2(3):204-26;Available from: https://doi.org/ 10.1002/cben.201400025.
- Yanovska A, Husak Y, Korniienko V, Holubnycha V, Mishchenko O, Banasiuk R, et al. Development, characterization and antimicrobial properties of silver nanoparticles loaded chitosan-alginate sponges for biomedical application. Journal of Materials Research. 2021;36(16):3267-77;Available from: https://doi.org/10.1557/s43578-021-00358-4.
- Zhao X, Tian R, Zhou J, Liu Y. Multifunctional chitosan/grape seed extract/silver nanoparticle composite for food packaging application. International Journal of Biological Macromolecules. 2022;207:152-60;Available from: https://doi.org/ 10.1016/j.ijbiomac.2022.02.180.
- Dai X, Li S, Li S, Ke K, Pang J, Wu C, High antibacterial activity of chitosan films with covalent organic frameworks immobilized silver nanoparticles. International Journal of Biological Macromolecules. 2022;202:407-17;Available from: https: //doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.12.174.
- Mirajkar S, Rathod P, Pawar B, Penna S, Dalvi S. γ-Irradiated chitosan mediates enhanced synthesis and antimicrobial properties of chitosan-silver (Ag) nanocomposites. ACS Omega. 2021;6(50):34812-22;Available from: https://doi.org/10.1021/ acsomega.1c05358.
- 22. El-Sheshtawy HS, Hefni HHH, Aboutaleb WA, Elaasser MM, Mady MF, El-Shiekh HH. Green snthesis of chitosan bionanocomposites and investigation of their antimicrobial and antitumor effects. Iranian Journal of Science and Technology, Transactions A: Science. 2021;45(4):1247-61;Available from: https://doi.org/10.1007/s40995-021-01147-8.
- A. Nithya, H. L. JeevaKumari, K. Rokesh, K. Ruckmani, K. Jeganathan, Jothivenkatachalam K. A versatile effect of chitosan-silver nanocomposite for surface plasmonic photocatalytic and antibacterial activity. Journal of Photochemistry & Photobiology, B: Biology. 2015;153:412-22;Available from: https://doi.org/10.1016/j.jphotobiol.2015.10.020.
- 24. Abdelghaffar F. Biosorption of anionic dye using nanocomposite derived from chitosan and silver Nanoparticles synthesized via cellulosic banana peel bio-waste. Environmental Technology & Innovation. 2021;24:101852;Available from: https://doi.org/10.1016/j.eti.2021.101852.
- Ali H, Ismail AM. Recyclable and biodegradable Ag@Chitosan nanocomposite beads synthesized in one-step for catalytic Hydrogenation of 4-nitrophenol. Journal of Polymers and the Environment. 2022;Available from: https://doi.org/10.1007/ s10924-022-02441-1.
- Yang J, et al. Cellulose–Chitosan antibacterial composite films prepared from LiBr solution. Polymers. 2018;10(10):1058;Available from: https://doi.org/10.3390/ polym10101058.
- Zhao D, et al. Biomedical applications of chitosan and its derivative nanoparticles. Polymers. 2018;10(4):462;Available from: https://doi.org/10.3390/polym10040462.
- Malerba M, et al. Recent applications of chitin- and chitosanbased polymers in plants. Polymers. 2019;11(5):839;Available from: https://doi.org/10.3390/polym11050839.
- De Carvalho KCC, et al. Chapter 13 Polyhydroxyalkanoates and Their Nanobiocomposites With Cellulose Nanocrystals. In: Thomas S, Shanks R, Chandrasekharakurup S, editors. Design and Applications of Nanostructured Polymer Blends and Nanocomposite Systems. Boston: William Andrew Publishing. 2016; p. 261-85;Available from: https://doi.org/10.1016/b978-0-323-39408-6.00012-1.
- HPS AK, et al. A review on chitosan-cellulose blends and nanocellulose reinforced chitosan biocomposites: Properties and their applications. Carbohydrate Polymers. 2016;150:216-26;Available from: https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.05.

028.

- Zhao H, Zhang L, Zheng S, Chai S, Wei J, Zhong L. Bacteriostatic activity and cytotoxicity of bacterial cellulose-chitosan film loaded with in-situ synthesized silver nanoparticles. Carbohydrate Polymers. 2022;281:119017;Available from: https: //doi.org/10.1016/j.carbpol.2021.119017.
- 32. Yu H-Y, Zhang D-Z, Lu F-F, Yao J. New approach for singlestep extraction of carboxylated cellulose nanocrystals for their use as adsorbents and flocculants. ACS Sustainable Chemistry & Engineering. 2016;4(5):2632-43;Available from: https: //doi.org/10.1021/acssuschemeng.6b00126.s001.
- Yu H, Abdalkarim SYH, Zhang H, Wang C, Tam KC. Simple process to produce high-yield cellulose nanocrystals using recyclable citric/hydrochloric acids. ACS Sustainable Chemistry & Engineering. 2019;7(5):4912-23;Available from: https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b05526.
- 34. Pereira PHF, Ornaghi HL, Arantes V, Cioffi MOH. Effect of chemical treatment of pineapple crown fiber in the production, chemical composition, crystalline structure, thermal stability and thermal degradation kinetic properties of cellulosic materials. Carbohydrate Research. 2021;499:108227;Available from: https://doi.org/10.1016/j.carres.2020.108227.
- 35. Perumal AB, Nambiar RB, Sellamuthu PS, Sadiku ER, Li X, He Y. Extraction of cellulose nanocrystals from areca waste and its application in eco-friendly biocomposite film. Chemosphere. 2022;287:132084;Available from: https://doi.org/10. 1016/j.chemosphere.2021.132084.
- 36. Sankhla S, Sardar HH, Neogi S. Greener extraction of highly crystalline and thermally stable cellulose micro-fibers from sugarcane bagasse for cellulose nano-fibrils preparation. Carbohydrate Polymers. 2021;251:117030;Available from: https: //doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.117030.
- Yu H, Abdalkarim SYH, Zhang H, Wang C, Tam KC. Simple process to produce hgh-yield cellulose nanocrystals using recyclable citric/hydrochloric acids. ACS Sustainable Chemistry & Engineering. 2019;Available from: https://doi.org/10.1021/ acssuschemeng.8b05526.
- 38. Zhang H, Chen Y, Wang S, Ma L, Yu Y, Dai H, et al. Extraction and comparison of cellulose nanocrystals from lemon (Citrus limon) seeds using sulfuric acid hydrolysis and oxidation methods. Carbohydrate Polymers. 2020;238:116180;Available from: https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.116180.

- 39. Karim Z, Mathew AP, Grahn M, Mouzon J, Oksman K. Nanoporous membranes with cellulose nanocrystals as functional entity in chitosan: Removal of dyes from water. Carbohydrate Polymers. 2014;112:668-76;Available from: https: //doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.06.048.
- Mao H, Wei C, Gong Y, Wang S, Ding W. Mechanical and water-resistant properties of eco-friendly chitosan membrane reinforced with cellulose nanocrystals. Polymers. 2019;11(1):166;Available from: https: //doi.org/10.3390/polym11010166.
- Chena Q, et al. Preparation, Antibacterial, and antioxidant activities of silver/chitosan composites. Journal of Carbohydrate Chemistry. 2014;33(6):298-312;.
- Lin S, et al. Novel antimicrobial chitosan-cellulose composite films bioconjugated with silver nanoparticles. Industrial Crops and Products. 2015;70:395-403;Available from: https: //doi.org/10.1016/j.indcrop.2015.03.040.
- 43. Pongchaiphol S, Preechakun T, Raita M, Champreda V, Laosiripojana N. Characterization of cellulose–chitosan-based materials from different lignocellulosic residues prepared by the ethanosolv process and bleaching treatment with hydrogen peroxide. ACS Omega. 2021;6(35):22791-802;Available from: https://doi.org/10.1021/acsomega.1c03141.
- 44. Heidarpour F, et al. Nano silver-coated polypropylene water filter: I. Manufacture by electron beam gun using a modified balzers 760 machine. Digest Journal of Nanomaterials & Biostructures (DJNB). 2010;5(3):787-96;Available from: https: //doi.org/10.1007/s10098-010-0332-2.
- Chook ŠW, et al. Effective immobilization of silver nanoparticles on a regenerated cellulose-chitosan composite membrane and its antibacterial activity. New Journal of Chemistry. 2017;41(12):5061-5;Available from: https://doi.org/10. 1039/c7nj00319f.
- Jiang Z-J, Liu C-Y, Sun L-W. Catalytic properties of silver nanoparticles supported on silica spheres. The Journal of Physical Chemistry B. 2005;109(5):1730-5;.
- Zhang Y, Zhu P, Chen L, Li G, Zhou F, Lu D,. Hierarchical architectures of monodisperse porous Cu microspheres: synthesis, growth mechanism, high-efficiency and recyclable catalytic performance. Journal of Materials Chemistry A. 2014;2(30):11966-73;Available from: https://doi.org/10.1039/ c4ta01920b.

Open Access Full Text Article

Fabrication of a ternary biocomposite membrane based on chitosan, cellulose nanocrystals and Ag nanoparticles for water treatment

Vu Nang An^{1,2,*}, Le Thi Thu Phuong^{1,2}, Bui Kim Ngan^{1,2}, Vang Thi Diem Huong^{1,2}, Nguyen Thi Ha^{1,2}, Nguyen Thai Ngoc Uyen^{1,2}

ABSTRACT

The paper presented the preparation of a ternary biocomposite membranes based on chitosan (CS) with cellulose nanocrystals (CNC) and silver nanoparticles (Ag) with the aim for water treatment. The mCS/CNC/Ag membranes were fabricated using a two-stage process. Initially, mCS/CNC membranes were synthesized by the cryogenic gelation method. The mCS/CNC membrane morphology was studied by scanning electron microscopy (SEM). SEM results indicated that the mCS/CNC semi-permeable membrane had a porous structure with pore size of 50–200 μ m. The morphology of the pores on the two sides of the membrane's surface showed significantly different in which one surface of the membrane had less pores and a smaller pore size than the other. This proved that the obtained mCS/CNC membrane had an asymmetrical structure. Then, Ag nanoparticles (Ag NPs) were attached to the mCS/CNC membrane by UVC irradiation. The presence of Ag in the mCS/CNC membrane structure was confirmed through the results of X-ray diffraction (XRD), Fourier-transform infrared (FT-IR) spectroscopy and energy-dispersive X-ray (EDX) spectroscopy. The SEM image results showed that after the Ag NPs were formed, they were then inserted into the mCS/CNC membrane, breaking the pore structure to form the mCS/CNC/Ag membrane. The mCS/CNC/Ag biocomposite membrane had a high methylene blue removal efficiency (more than 90%) in 1 minute in the presence of NaBH₄. The presence of CNC improved the mechanical properties of the membrane and could help to reuse the membrane after processing.

Key words: Ag nanoparticles, cellulose nanocrystals, chitosan, cryogenic gelation method, semi-permeable membrane, water treatment

¹University of Science, VNU-HCM

²Vietnam National University Ho Chi Minh City

Correspondence

Vu Nang An, University of Science, VNU-HCM

Vietnam National University Ho Chi Minh City

Email: vnan@hcmus.edu.vn

History

- Received: 29-4-2022
- Revised: 20-8-2023
- Accepted: 20-12-2024
- Published Online: 31-12-2024

DOI : https://doi.org/10.32508/stdjns.v8i4.1187



Copyright

© VNUHCM Press. This is an openaccess article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution 4.0 International license.



Cite this article : An V N, Phuong L T T, Ngan B K, Huong V T D, Ha N T, Uyen N T N. **Fabrication of a ternary biocomposite membrane based on chitosan, cellulose nanocrystals and Ag nanoparticles for water treatment**. *Sci. Tech. Dev. J. - Nat. Sci.* 2024, 8(4):3112-3124.