

Tổng hợp hạt Oxide sắt từ trên bề mặt nano tinh thể Cellulose bằng phương pháp đồng kết tủa

Vũ Năng An*, Nguyễn Văn Hiền, Nguyễn Thái Ngọc Uyên, Hà Thúc Chí Nhân, Lê Văn Hiếu



Use your smartphone to scan this QR code and download this article

TÓM TẮT

Trong bài báo này, chúng tôi tiến hành tổng hợp nano tinh thể cellulose từ tính (MGCNCs) trong một bước bằng phương pháp đồng kết tủa tạo hạt oxide sắt từ (Fe_3O_4) trên bề mặt nano tinh thể cellulose (CNCs). Nano tinh thể cellulose được tổng hợp thông qua quá trình thủy phân cellulose bằng acid clohydric (HCl 6M, 25 mL/g cellulose) ở điều kiện tối ưu $90^\circ C$ trong 90 phút. Cellulose có lập từ thân cây dừa nước Việt Nam, đây là loại cây rất phổ biến ở Việt Nam. CNCs được khảo sát các tính chất như độ kết tinh, hình thái và độ bền nhiệt. Ảnh hiển vi điện tử truyền qua (TEM) cho thấy CNCs thu được có dạng sợi với chiều dài và đường kính trung bình lần lượt là 410 nm và 10 nm (tỷ lệ kích thước $L/D = 41$) và với độ kết tinh là 85,2% (xác định bằng phương pháp nhiễu xạ tia X, XRD). MGCNCs sau khi tổng hợp được khảo sát thông qua các phương pháp như phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FT-IR), nhiễu xạ tia X (XRD), phân tích nhiệt – khối lượng (TGA) và từ kế mẫu rung (VSM). Kết quả cho thấy Fe_3O_4 gắn trên bề mặt CNCs khoảng 51% theo khối lượng, MGCNCs có từ tính với độ bão hòa từ hóa ở khoảng 24 emu/g. Vật liệu tạo thành với mong muốn kết hợp giữa tính tương thích sinh học của CNCs cùng từ tính của Fe_3O_4 hứa hẹn khả năng ứng dụng của vật liệu trong lĩnh vực xử lý môi trường.

Từ khoá: nano tinh thể cellulose, hạt nano từ tính, quá trình đồng kết tủa

MỞ ĐẦU

Cellulose là một trong những loại polymer thiên nhiên phổ biến nhất trên thế giới. Nanocellulose cấu trúc tinh thể (CNCs) được tổng hợp thông qua quá trình thủy phân cellulose bằng acid, có cấu trúc tinh thể dạng sợi cứng chắc với đường kính từ 1 – 100 nanomet, và chiều dài khoảng vài trăm nanomet tùy thuộc vào nguồn nguyên liệu cellulose ban đầu. CNCs có rất nhiều ưu điểm như tính năng cơ lý tốt, tỷ lệ giữa chiều dài và đường kính lớn, kích thước nanomet, tương thích sinh học và có khả năng tái tạo nên được sử dụng rộng rãi làm pha gia cường cho vật liệu composite nhựa nhiệt dẻo. Một trong số những ứng dụng của nanocellulose đang thu hút được sự quan tâm là sử dụng làm chất mang cho các loại xúc tác. Xúc tác gắn trên giá mang nanocellulose sẽ giúp cho quá trình thu hồi và tái sử dụng dễ dàng. Hướng nghiên cứu này được tiếp cận dựa trên một số lý do như sau¹: (i) nanocellulose bền nhiệt, có diện tích bề mặt cao và khả năng chức hóa bề mặt thông qua những phản ứng hóa học, (ii) các nhóm chức trên bề mặt của nanocellulose, chủ yếu là hydroxyl và nhóm ester sulfate, là những nhóm có khả năng khử những ion của kim loại để tạo kim loại ở kích thước nanomet, hơn nữa cấu trúc kết tinh cao và tinh thù tính của nanocellulose cũng sẽ đóng vai trò hiệu quả trong quá trình xúc tác,

(iii) hệ huyền phù của nanocellulose trong nước rất bền, từ đó góp phần ổn định những xúc tác gắn trên bề mặt, và cuối cùng (iv) là nanocellulose có nguồn gốc sinh học, có khả năng phân hủy sinh học, không độc hại và có khả năng áp dụng trên quy mô công nghiệp¹⁻³.

Hiện nay, đã có khá nhiều các công bố sử dụng nanocellulose làm giá mang để tổng hợp các hạt nano kim loại như Au, Pt, Ag, Pd, Fe...⁴⁻⁷ bằng các phương pháp hóa học xanh, với những tiềm năng ứng dụng trong lĩnh vực vật liệu nanocomposite hiệu năng cao và xúc tác sinh học để làm sạch môi trường. Cách tiếp cận này không những giúp cải thiện khả năng phân tán và bền hóa học của các hạt nano kim loại hay nano oxide kim loại mà còn giải quyết xu hướng tập hợp lại tạo vật liệu khối trong dung dịch, do các hạt nano này không bền nhiệt động học.

Trên quan điểm đó, tổng hợp các hạt oxide sắt trên giá mang là các polymer sinh học là một phương pháp không những thân thiện môi trường mà còn thể hiện những tính chất nổi bật như tính chất điện, từ và quang hướng đến các ứng dụng tiềm năng như cảm biến, y sinh, dịch chuyển sóng điện từ, dẫn truyền thuốc cũng như làm xúc tác phân hủy các chất ô nhiễm độc hại. Tuy nhiên, mới chỉ có ít các công bố trên việc chế tạo các hạt oxide sắt trên nền nanocellulose. Chen và các cộng sự⁸ đã tổng hợp Fe_3O_4 cố

Trường Đại học Khoa học Tự Nhiên, ĐHQG-HCM

Liên hệ

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

Email: vnana@hcmus.edu.vn

Lịch sử

- Ngày nhận: 21-12-2018
- Ngày chấp nhận: 21-5-2019
- Ngày đăng: 21-12-2019

DOI: 10.32508/stdjns.v3i4.660



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.



Trích dẫn bài báo này: An V N, Văn Hiền N, Ngọc Uyên N T, Chí Nhân H T, Hiếu L V. Tổng hợp hạt Oxide sắt từ trên bề mặt nano tinh thể Cellulose bằng phương pháp đồng kết tủa. *Sci. Tech. Dev. J. - Nat. Sci.*; 3(4):271-278.

định trên SiO₂ gắn trên CNCs. Vật liệu sau đó được ghép với β-cyclodextrin nhằm sử dụng để hấp phụ được chất. Nanocomposite thu được có cấu trúc lõi – vỏ với độ từ hóa và độ bền nhiệt cao, ngoài ra còn có dung lượng hấp phụ lớn.

Trong nghiên cứu này, chúng tôi tiến hành tổng hợp hạt oxide sắt từ (Fe₃O₄) trên bề mặt nano tinh thể cellulose (CNCs) bằng phương pháp đồng kết tủa, sử dụng muối sắt và CNCs được tổng hợp từ bẹ dừa nước Việt Nam. Vật liệu tạo thành với mong muốn kết hợp giữa tính tương thích sinh học của CNCs cùng từ tính của Fe₃O₄ hứa hẹn khả năng ứng dụng của vật liệu trong lĩnh vực xử lý môi trường.

VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP

Vật liệu

Nguồn nguyên liệu bẹ cây dừa nước được thu gom từ khu vực đầm lầy nhiễm mặn huyện Cần Giờ - Tp. Hồ Chí Minh. NaOH, HCOOH, H₂O₂, HCl, NH₃, cùng hai tiền chất của Fe là FeCl₂.4H₂O và FeCl₃.6H₂O đều là dạng thương mại, có xuất xứ từ Trung Quốc và được sử dụng mà không qua bất kỳ quá trình tinh chế nào.

Phương pháp nghiên cứu

Phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FT - IR): phổ được ghi trên máy quang phổ TENSOR 27 (Bruker, Đức). Các mẫu phân tích được nghiền mịn và sấy 24 giờ ở 80 °C gồm mẫu dừa nước thô, mẫu tẩy trắng, mẫu CNCs, mẫu sau khi ghép oxide sắt từ lên CNCs và mẫu oxide sắt từ. Mẫu phân tích được ép viên với KBr, sau đó quét từ số sóng 4000 cm⁻¹ đến 400 cm⁻¹.

Phân tích nhiệt – khối lượng (TGA) nhằm mục đích đánh giá sự thay đổi tính chất nhiệt của vật liệu sau các quá trình xử lý. Các mẫu bột phân tích TGA được ghi trên máy TGA Q500 của Mỹ, mẫu được quét từ 30°C đến 800 °C trong môi trường khí nitơ, tốc độ quét là 10°C/phút.

Mẫu khô dạng bột được phân tích nhiễu xạ tia X (D2 PHASER, Bruker) với góc quét 2θ từ 10° đến 80° với bước chuyển 0,02°/ phút. Độ kết tinh của mẫu được tính theo công thức⁹

$$C_1 (\%) = 1 - \frac{I_{am}}{I_{002}} \cdot 100 \quad (1)$$

Trong đó, I₀₀₂ là cường độ của mũi cao nhất tại 2θ = 22,5°, I_{am} là cường độ của mũi nhiễu xạ thấp nhất tại 2θ = 18°.

Hình thái học của mẫu được xác định qua ảnh hiển vi điện tử truyền qua (TEM). Trước khi quan sát, mẫu CNCs được phân tán trong nước (0,01 mg/mL) bằng siêu âm trong 30 phút, sau đó một giọt của hệ huyền phù này được đưa lên lưới đồng và phủ lên một lớp

carbon mỏng, tiếp đến mẫu được sấy khô trước khi phân tích.

Từ kế mẫu rung (VSM): Đường cong từ hóa được ghi trên máy đo từ kế mẫu rung System ID: EV11, SN: 20100622. Các mẫu đo là mẫu sau khi ghép oxide sắt từ lên CNCs và mẫu oxide sắt từ.

Cô lập cellulose từ thân cây dừa nước và thủy phân tạo CNCs

Tiền xử lý

Bẹ dừa nước được loại phần vỏ và chẻ ra thành từng đoạn khoảng 30 cm dày khoảng 1 cm, sau đó được cân trên máy cân hai trục. Sau khi cân, sản phẩm được phơi khô và tách ra thành sợi. Tiếp đến, sợi dừa phơi khô được mang đi xay nhuyễn, khuấy đều trong nước sôi, để nguội lọc rồi phơi khô.

Xử lý HCOOH acid

Sợi sau khi rửa nước sôi, được khuấy trộn đều trong HCOOH 90% ở 100°C, trong 2 giờ (tỉ lệ 1/15 giữa khối lượng sợi và thể tích HCOOH 90%), sau đó lọc và rửa bằng HCOOH nguyên chất, rửa lại nhiều lần bằng nước nóng. Sấy mẫu và cân.

Xử lý peroxyformic acid (PFA)

Sợi sau xử lý acid tiếp tục được khuấy hoàn lưu với dung dịch PFA (90% HCOOH, 4% H₂O₂, 6% H₂O) ở 80°C trong 2 giờ rồi lọc, rửa lại lần lượt với formic acid 80% và nước cất.

Tẩy trắng

Sợi sau khi xử lý PFA được tạo dung dịch huyền phù với nước cất (3%), sau đó cho NaOH 1M vào dung dịch sợi điều chỉnh đến pH = 11, thêm H₂O₂ vào (khối lượng chiếm 40% khối lượng sợi). Khuấy đều hỗn hợp trên ở 80°C trong 1 giờ. Sau đó lọc và rửa hệ bằng nước cất, sấy và cân mẫu thu được. Sản phẩm thu được sau quá trình này chính là cellulose tinh khiết.

Thủy phân acid

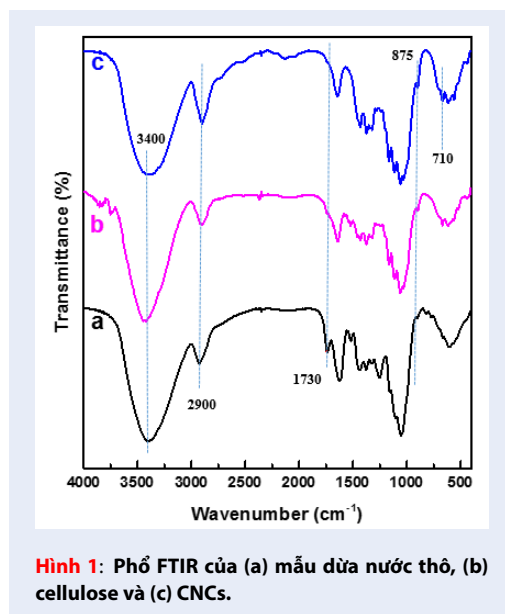
Sợi cellulose được khuấy hoàn lưu liên tục trong dung dịch acid clohydric 6M (tỷ lệ khối lượng sợi:thể tích acid là 1:25) ở 90°C trong 90 phút. Huyền phù sau khi thủy phân được tiến hành ly tâm trong nước cất với tốc độ 4000 vòng/phút trong 10 phút. Bước ly tâm này được thực hiện nhiều lần đến khi dung dịch trung hòa có pH = 7. Sau đó, ly tâm tiếp 2 lần bằng acetone. Kết quả thu được mẫu nanocellulose (CNCs) dạng bột trắng sau khi sấy khô ở khoảng 50°C.

Ghép oxit sắt từ lên CNCs

1,8 gam CNCs được cho phân tán trong 206 gam dung dịch NaOH 1%, sau đó 1,285 gam $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ và 3,163 gam $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ được cho vào dung dịch trên. Phản ứng được khuấy liên tục trong 4 giờ ở 90°C . Sau đó nhiệt độ hệ phản ứng được giảm xuống 85°C rồi cho thêm 7,5 mL NH_4OH và tiếp tục phản ứng thêm 4 giờ¹⁰. Sản phẩm được ly tâm bằng nước cho đến khi pH = 7 rồi ly tâm tiếp bằng ethanol để loại bỏ tạp chất và tác chất còn dư. Sản phẩm rắn được sấy ở 50°C cho đến khi khô hoàn toàn, ta thu được nanocellulose đã ghép oxide sắt từ (MGCNCs). Song song với quá trình này, một mẫu oxide sắt từ cũng đã được tổng hợp ở cùng các điều kiện như trên để làm mẫu đối chứng.

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Phân tích phổ FTIR tinh thể nanocellulose



Hình 1: Phổ FTIR của (a) mẫu dứa nước thô, (b) cellulose và (c) CNCs.

Phân tích FTIR cho biết thông tin về cấu trúc hóa học bằng cách xác định dao động của các nhóm chức hóa học có trong mẫu. Kết quả FTIR của các mẫu (**Hình 1**) cho thấy: có hai vùng hấp thụ chính ở số sóng thấp trong khoảng 700 – 1800 cm^{-1} và ở các số sóng cao hơn tương ứng với khoảng 2700 – 3500 cm^{-1} . Mũi hấp thụ tại số sóng 3400 cm^{-1} liên quan đến dao động kéo giãn của nhóm OH và mũi hấp thụ tại 2900 cm^{-1} đặc trưng cho liên kết C – H¹¹. Lignin có mũi hấp thụ đặc trưng trong khoảng 1500 – 1600 cm^{-1} tương ứng với những dao động của liên kết vòng thơm. Ngoài ra, mũi phổ tại 1730 cm^{-1} quan sát được đối với mẫu dứa nước thô cho thấy sự hiện diện của nhóm acetyl

hoặc nhóm ester có trong thành phần hemicellulose hoặc nhóm carboxyl của ferulic acid và *p*-coumeric acid trong thành phần lignin¹¹.

So sánh giữa mẫu dứa nước thô và mẫu cellulose, thấy có sự khác biệt rõ giữa các tín hiệu của các mũi phổ: mất hoàn toàn tín hiệu tại 1730 cm^{-1} , mũi tại 875 cm^{-1} xuất hiện rõ trong mẫu nanocellulose là dao động kéo giãn C – O – C của vòng pyranose và liên kết β -glycosidse¹².

Từ kết quả trên có thể kết luận là không có lignin còn lại trong cellulose thu được. Điều này xuất phát từ sự mất đi các mũi hấp thụ liên quan đến dao động vòng thơm (1500 – 1600 cm^{-1}) và mũi hấp thụ tại 1730 cm^{-1} . Quá trình thủy phân acid đã loại bỏ các cellulose vô định hình. Do đó, nhiều liên kết C–OH, C–O–C và C–C trên cấu trúc tinh thể đã tương tác với nhau, chính sự tương tác này làm xuất hiện những mũi hấp thụ tại 710 cm^{-1} và vai yếu tại 750 cm^{-1} ¹².

Kết quả phân tích nhiệt - khối lượng (TGA)

Nhiều nghiên cứu liên quan đến sự phân hủy của vật liệu lignocellulose đã được báo cáo. Hemicellulose, cellulose và lignin phân hủy tại các nhiệt độ khác nhau do sự khác biệt về cấu trúc hóa học giữa chúng. Thí dụ, Wang và cộng sự¹³ cho thấy trong phân tích nhiệt, cellulose phân hủy bắt đầu ở 315°C và kéo dài tới 400°C . Nhiệt độ phân hủy cực đại xảy ra tại 355°C . Tại 400°C gần như tất cả cellulose bị phân hủy, và hàm lượng tro còn lại tương đối nhỏ (6,5% theo khối lượng)¹⁴. Hemicellulose bắt đầu phân hủy ở 220°C và quá trình này tiếp tục lên đến 315°C , nhiệt độ cực đại của quá trình phân hủy ở 268°C , lượng tro còn lại ở 700°C khoảng 20%. Cuối cùng, thấy rằng quá trình phân hủy lignin xảy ra ở một khoảng nhiệt độ rộng, bắt đầu từ dưới 200°C và kéo dài đến trên 700°C . Hàm lượng tro còn lại từ quá trình nhiệt phân lignin là cao nhất (46 wt%).

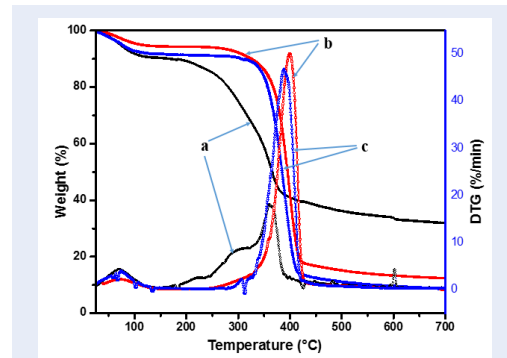
Kết quả TGA và DTG (**Hình 2**) cho thấy các mẫu đều có sự hao hụt khối lượng nhỏ được tìm thấy trong khoảng 25 – 150°C do sự bay hơi độ ẩm của vật liệu hoặc những hợp chất có trọng lượng phân tử thấp còn lại từ các bước trong quá trình cô lập^{15,16}. Quá trình phân hủy sợi dứa nước chưa xử lý xảy ra trong một vùng nhiệt độ rộng cho thấy sự hiện diện của nhiều thành phần khác nhau trong sợi dứa nước.

Kết quả thực nghiệm là hoàn toàn phù hợp với các nghiên cứu trước đây, với mẫu thô ban đầu lượng tro còn lại 30,92%.

Sau quá trình tách chiết và thủy phân, mẫu cellulose bền nhiệt nhất do đã loại bỏ được hoàn toàn lignin và hemicellulose trong sợi dứa nước (chứng minh ở kết quả FTIR), nhiệt độ bắt đầu phân hủy của mẫu

Bảng 1: Nhiệt độ bắt đầu phân hủy (T_o), nhiệt độ phân hủy cực đại (T_{max}) và độ mất khối lượng (WL) của các mẫu xác định thông qua kết quả TGA

Mẫu	Giai đoạn 1			Giai đoạn 2			Lượng tro còn lại tại 700°C
	T_o (°C)	T_{max} (°C)	WL (%)	T_o (°C)	T_{max} (°C)	WL (%)	
Mẫu thô	40	66,93	9,58	265,25	361,64	59,46	30,92
Cellulose	50	73,00	5,64	360,42	399,62	82,45	11,90
CNCs	50	72,00	8,82	348,00	387,47	83,58	7,58



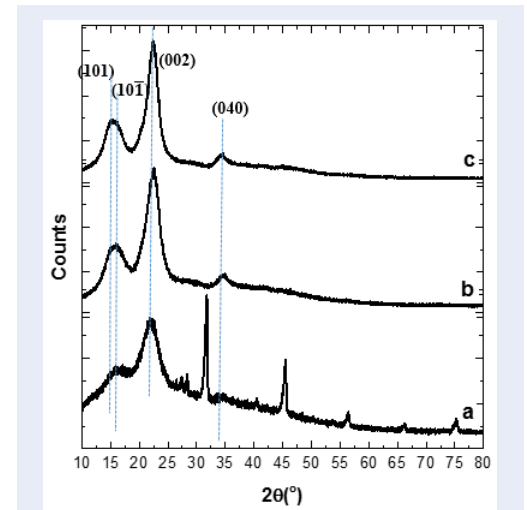
Hình 2: Giảm đồ TGA và DTG của các mẫu (a) dứa nước thô, (b) cellulose và (c) CNCs.

rất cao 360,42°C, đồng thời lượng tro còn lại giảm đi rất nhiều còn 11,9% (Bảng 1). Kết quả khảo sát phân tích nhiệt - khối lượng của mẫu CNCs có hai giai đoạn phân hủy, bao gồm cả quá trình bay hơi nước. Giai đoạn kế tiếp sau sự mất hơi nước là quá trình giảm cấp của nano cellulose đã xảy ra, nhiệt độ phân hủy của mẫu CNCs thấp hơn mẫu cellulose có thể là do kích thước của sợi. Kích thước nhỏ làm cho diện tích bề mặt tiếp xúc với nhiệt của sợi lớn so với kích thước của sợi cellulose nên nhiệt độ phân hủy thấp hơn các mẫu trước thủy phân¹⁷.

Phân tích cấu trúc tinh thể bằng giảm đồ nhiễu xạ tia X (XRD)

Theo lý thuyết, giảm đồ XRD của cellulose tinh khiết sẽ bao gồm bốn mũi kết tinh tại các vị trí 2θ lần lượt là 14,4°, 16,5°, 22,6° và 34,9°, ứng với các mặt phẳng (101), (101) (002) và (040)¹⁸. Kết quả nhiễu xạ tia X của các mẫu dứa nước thô, cellulose và CNCs được thể hiện trong Hình 3. Đỉnh cao ở $2\theta = 22,5^\circ$ là sắc nét nhất ở CNCs, cho thấy mức độ kết tinh cao hơn trong cấu trúc của mẫu này so với các mẫu còn lại. Các quá trình tiền xử lý mẫu, xử lý HCOOH, xử lý PFA và tẩy trắng đã loại bỏ hiệu quả các thành phần

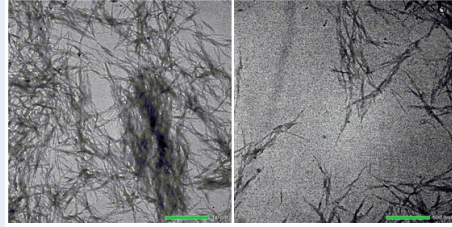
hemicellulose, lignin và pectin, chỉ còn lại thành phần cellulose tinh khiết với các vùng vô định hình và kết tinh tồn tại đan xen nhau. Hơn nữa quá trình thủy phân làm cắt đứt các liên kết β -glycoside bởi các ion hydronium của acid mạnh, các ion này tấn công vào vùng vô định hình trên sợi đồng thời loại bỏ các vùng này và giữ lại những vùng có độ kết tinh cao. Kết quả là độ kết tinh của sợi tăng từ mẫu dứa nước thô đến mẫu cellulose và CNCs. Theo công thức (1) độ kết tinh của các mẫu được xác định là 57,1% đối với mẫu dứa nước thô, 78,9% đối với cellulose và 85,2% đối với CNCs.



Hình 3: Giảm đồ XRD các mẫu (a) dứa nước thô, (b) cellulose, và (c) CNCs

Phân tích ảnh hiển vi điện tử truyền qua (TEM)

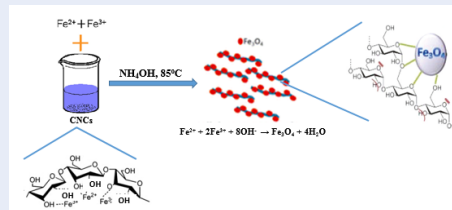
Kết quả ảnh hiển vi điện tử truyền qua của cellulose sau khi được thủy phân bằng acid chlohydric 6M (Hình 4) thu được CNCs có dạng sợi với chiều dài và đường kính trung bình lần lượt là 410 nm và 10 nm, tỷ lệ giữa chiều dài và đường kính là 41.



Hình 4: Ảnh TEM của huyền phù CNCs ở các thang đo khác nhau (a) 1,0 μm và (b) 500,0 nm.

Thành phần, cấu trúc và tính chất của vật liệu MGCNCs

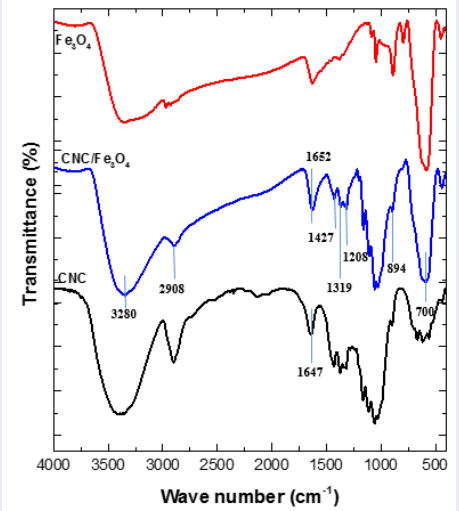
Thành phần hóa học của mẫu oxide sắt từ ghép lên nanocellulose (MGCNCs) được xác định bằng phổ FTIR (Hình 6). CNCs với bề mặt tích điện âm gây ra bởi số lượng lớn các nhóm chức hydroxyl trên bề mặt. Khi thêm CNCs vào dung dịch muối sắt (có chứa Fe^{2+} và Fe^{3+}), những cation này sẽ tương tác tĩnh điện với các nhóm hydroxyl của CNCs và tạo thành dung dịch phân tán đồng đều của CNCs – Fe^{2+}/Fe^{3+} . Tiếp đến quá trình đồng kết tủa xảy ra, sản phẩm Fe_3O_4 sinh ra sẽ tương tác với các nhóm hydroxyl và gắn lên bề mặt CNCs. Cơ chế ghép oxide sắt từ lên nanocellulose thông qua phản ứng đồng kết tủa được mô tả trên Hình 5.



Hình 5: Cơ chế ghép oxide sắt từ lên nanocellulose bằng phương pháp đồng kết tủa.

Kết quả FTIR cho thấy mẫu MGCNCs xuất hiện các mũi hấp thụ đặc trưng của cellulose tại các số sóng 2908, 1427, 1319, 1208, và 894 cm^{-1} tương ứng với dao động kéo dãn $-CH_2$, dao động biến dạng $-CH_2$, dao động lắc $-CH_2$, dao động biến dạng C – OH trong mặt phẳng C-6 và dao động biến dạng bất đối xứng của $-C-O-C$ của liên kết β -glucosidic¹⁹. Những mũi hấp thụ này có cường độ thấp do sự hiện diện của các hạt Fe_3O_4 cố định trên bề mặt CNCs. Cường độ của mũi hấp thụ đặc trưng cho nhóm hydroxyl tự do của CNCs tại 3280 cm^{-1} giảm, đồng thời cũng quan sát thấy mũi tại 1647 cm^{-1} của CNCs bị dịch chuyển về 1652 cm^{-1} trong MGCNCs. Điều này

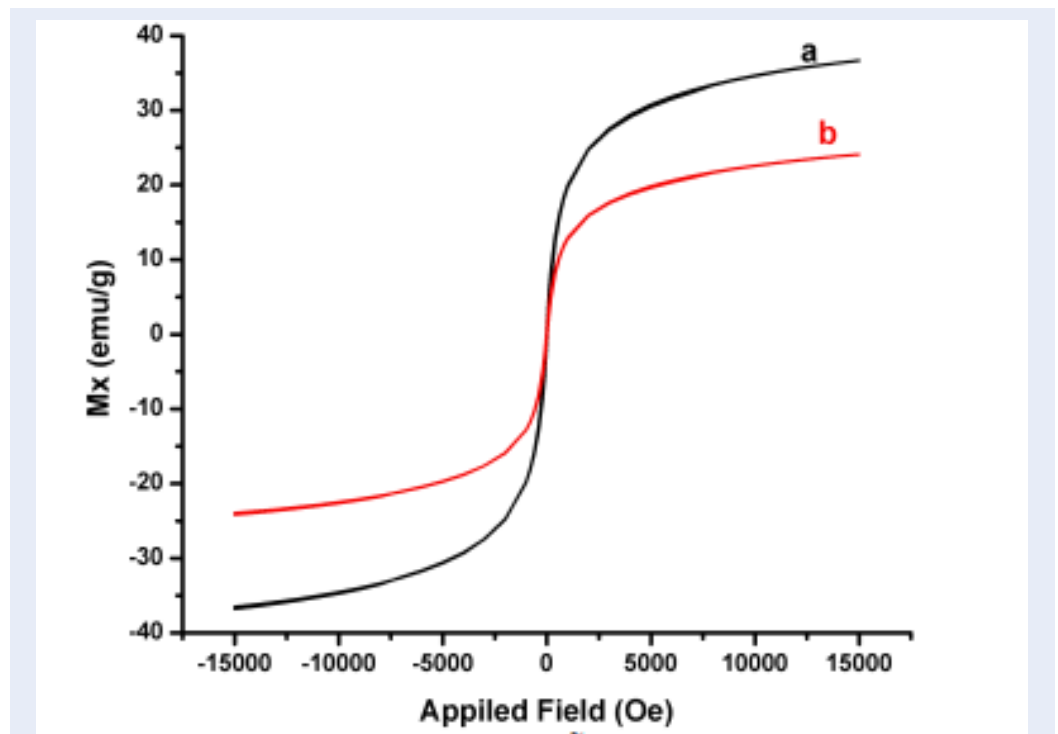
có thể là do sự tạo thành Fe_3O_4 sau quá trình đồng kết tủa trên bề mặt hydroxyl của CNCs đã hạn chế sự dao động của các nhóm hydroxyl của CNCs¹⁰. Ngoài ra, đối chiếu với phổ FTIR của Fe_3O_4 , phổ FTIR của MGCNCs có sự xuất hiện hai mũi hấp thụ mới tại 620 cm^{-1} và 700 cm^{-1} tương ứng với dao động kéo dãn và biến dạng của Fe – O. Điều này một lần nữa xác định sự tạo thành của Fe_3O_4 trên CNCs²⁰.



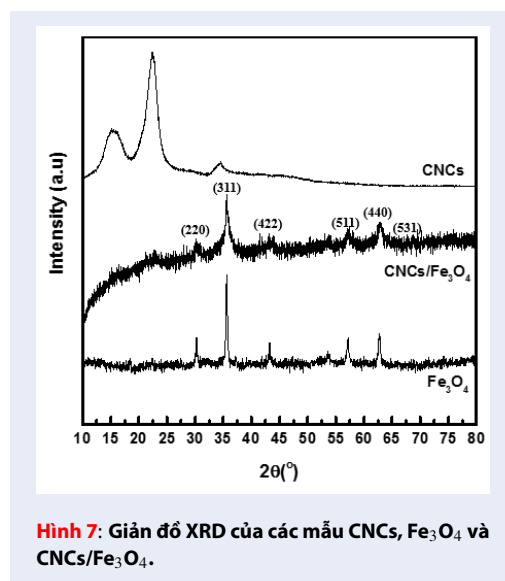
Hình 6: Phổ FTIR của các mẫu CNCs, Fe_3O_4 và CNCs/ Fe_3O_4 .

Giản đồ XRD của mẫu MGCNCs (Hình 7) cho thấy sự hiện diện của một số mũi tại các giá trị 2θ lần lượt là 33,1°, 35,6°, 49,5°, 54,1°, 62,4°, và 64,0°, tương ứng với các mặt mạng (220), (311), (422), (511), (440), và (531) trong cấu trúc của Fe_3O_4 ²¹. Tuy nhiên không quan sát thấy các mũi đặc trưng cho tinh thể của CNCs. Điều này có thể được giải thích là do sự khác nhau của yếu tố tán xạ nguyên tử cũng như quá trình đồng kết tủa trong môi trường kiềm ở 90°C đã làm giảm độ kết tinh của CNCs, do đó làm giảm cường độ các mũi nhiễu xạ trong MGCNCs¹⁰.

Giản đồ TGA của MGCNCs trong môi trường N_2 cũng xảy ra hai giai đoạn mất khối lượng tương tự như CNCs (Hình 8). MGCNCs có độ bền nhiệt cao hơn do sự gắn kết của các hạt Fe_3O_4 thông qua tương tác với các nhóm hydroxyl trên bề mặt CNCs. Sự có mặt của Fe_3O_4 làm cho mẫu MGCNCs ổn định nhiệt khi nhiệt độ lên tới 400°C trong môi trường khí trơ. Hàm lượng Fe_3O_4 kết tụ trên bề mặt CNCs có thể được tính dựa trên sự mất khối lượng của cả hai mẫu CNCs và MGCNCs tại 500°C¹⁰. Kết quả cho thấy, sau quá trình đồng kết tủa hàm lượng Fe_3O_4 gắn kết trên CNCs là khoảng 51% theo khối lượng.



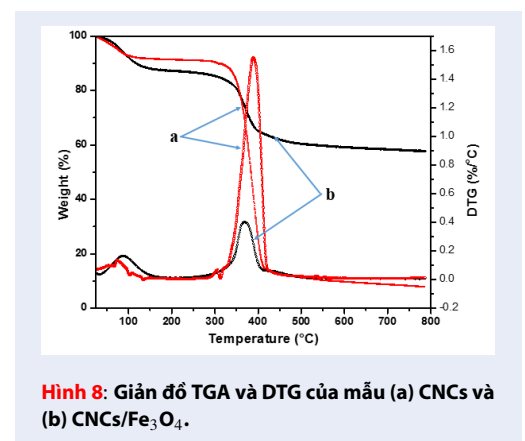
Hình 9: Đường cong từ hóa của mẫu (a) Fe_3O_4 và (b) $\text{CNCs}/\text{Fe}_3\text{O}_4$



Hình 7: Giảm đồ XRD của các mẫu CNCs, Fe_3O_4 và $\text{CNCs}/\text{Fe}_3\text{O}_4$.

Tính chất từ của vật liệu MGCNCs

Đường cong VSM của Fe_3O_4 và MGCNCs được thể hiện trên Hình 9. Sự xuất hiện đường cong từ hóa chứng tỏ mẫu $\text{CNCs}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ có từ tính với độ bão hòa từ hóa ở khoảng 24 emu/g. So với oxide sắt từ khoảng 36 emu/g thì độ bão hòa từ hóa của $\text{CNCs}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ có



Hình 8: Giảm đồ TGA và DTG của mẫu (a) CNCs và (b) $\text{CNCs}/\text{Fe}_3\text{O}_4$.

thấp hơn, do khi oxide sắt từ được ghép lên CNCs thì từ tính có giảm, tuy nhiên thì từ tính vẫn khá cao.

KẾT LUẬN

Từ nguồn nguyên liệu là bẹ lá dừa nước, trải qua các quy trình xử lý hóa học khác nhau, chúng tôi đã có lập được các tinh thể cellulose, từ đó làm cơ sở cho việc tổng hợp hạt oxide Fe_3O_4 . Vật liệu tinh thể cellulose từ tính được tổng hợp thành công thông qua phương pháp đồng kết tủa một giai đoạn đơn giản, trong đó hàm lượng Fe_3O_4 gắn lên bề mặt CNCs là

khoảng 51%. MGCNCs được khảo sát thông qua các phương pháp XRD, FTIR, TGA và VSM. Kết quả VSM cho thấy mẫu MGCNCs có độ bão hòa từ hóa thấp hơn Fe_3O_4 . Phổ FTIR xác nhận sự tương tác giữa Fe_3O_4 với các nhóm chức hydroxyl trên bề mặt của CNCs. Vật liệu tạo thành với mong muốn kết hợp giữa tính tương thích sinh học của CNCs cùng từ tính của Fe_3O_4 hứa hẹn khả năng ứng dụng của vật liệu trong lãnh 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 “T2018-30”. Nhóm tác giả xin chân thành cảm ơn.

DANH MỤC TỪ VIẾT TẮT

CNCs: nano tinh thể cellulose
FT-IR: phổ hồng ngoại biến đổi Fourier
MGCNCs: nano tinh thể cellulose từ tính
TEM: Ảnh hiển vi điện tử truyền qua
TGA: phân tích nhiệt – khối lượng
VSM: từ kế mẫu rung
XRD: nhiễu xạ tia X

XUNG ĐỘT LỢI ÍCH

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

ĐÓNG GÓP CỦA TÁC GIẢ

Vũ Năng An, Nguyễn Văn Hiến: thực nghiệm
Vũ Năng An, Nguyễn Thái Ngọc Uyên, Hà Thúc Chí Nhân, Lê Văn Hiếu: chuẩn bị bản thảo và chỉnh sửa/phản hồi phản biện, hoàn chỉnh bản thảo.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Kaushik M, Moores A. nanocelluloses as versatile supports for metal nanoparticles and their applications in catalysis. *Green Chemistry*. 2016;18(3):622–659.
2. Wang S, Lu A, Zhang L. Recent advances in regenerated cellulose materials. *Progress in Polymer Science*. 2016;53:169–206.
3. Grishkewich N, Mohammed N, Tang J, Tam KC. Recent advances in the application of cellulose nanocrystals. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*. 2017;29:32–45.
4. Wu X, Lu C, Zhou Z, Yuan G, Xiong R, Zhang X. Green synthesis and formation mechanism of cellulose nanocrystal-supported gold nanoparticles with enhanced catalytic performance. *Environmental Science: Nano*. 2014;1(1):71–80.
5. Rezayat M, Blundell RK, Camp JE, Walsh DA, Thielemans W. Green one-step synthesis of catalytically active palladium nanoparticles supported on cellulose nanocrystals. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. 2014;2(5):1241–50.
6. Shin Y, Bae IT, Arey BW, Exarhos GJ. Facile stabilization of gold-silver alloy nanoparticles on cellulose nanocrystal. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2008;112(13):4844–4852.
7. Dhar P, Kumar A, Katiyar V. Fabrication of cellulose nanocrystal supported stable Fe (0) nanoparticles: a sustainable catalyst for dye reduction, organic conversion and chemo-magnetic propulsion. *Cellulose*. 2015;22(6):3755–71.
8. Chen L, Berry RM, Tam KC. Synthesis of β -Cyclodextrin-modified cellulose nanocrystals (CNCs)@ Fe_3O_4 @ SiO_2 superparamagnetic nanorods. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. 2014;2(4):951–959.
9. Segal L, Creely JJ, Martin AE, Conrad CM. An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the x-ray diffractometer. *Textile Research Journal*. 1959;29(10):786–94.
10. Dhar P, Kumar A, Katiyar V. Magnetic cellulose nanocrystal based anisotropic polylactic acid nanocomposite films: influence on electrical, magnetic, thermal, and mechanical properties. *ACS applied Materials & Interfaces*. 2016;8(28):18393–409.
11. Lu P, Hsieh YL. Preparation and properties of cellulose nanocrystals: Rods, spheres, and network. *Carbohydrate Polymers*. 2010;82(2):329–365.
12. Oh SY, Yoo DJ, Shin Y, Kim HC, Kim HY, Chung YS. Crystalline structure analysis of cellulose treated with sodium hydroxide and carbon dioxide by means of X-ray diffraction and FTIR spectroscopy. *Carbohydrate Research*. 2005;340(15):2376–91.
13. Wang N, Ding E, Cheng R. Thermal degradation behaviors of spherical cellulose nanocrystals with sulfate groups. *Polymer*. 2007;48(12):3486–93.
14. Lavoine N, Desloges I, Dufresne A, Bras J. Microfibrillated cellulose-Its barrier properties and applications in cellulosic materials: A review. *Carbohydrate Polymers*. 2012;90(2):735–64.
15. Coelho CC, Michelin M, Cerqueira MA, Goncalves C, Tonon RV, Pastrana LM. Cellulose nanocrystals from grape pomace: Production, properties and cytotoxicity assessment. *Carbohydrate Polymers*. 2018;192:327–363.
16. Negi S, Negi YS. Studies on cellulose nanocrystals isolated from groundnut shells. *Carbohydrate Polymers*. 2017;157:1041–1050.
17. Leszczyska A, Radzik P, Harana K, Pielichowski K. Thermal stability of cellulose nanocrystals prepared by succinic anhydride assisted hydrolysis. *Thermochimica Acta*. 2018;663:145–56.
18. Habibi Y, Lucia LA, Rojas OJ. Cellulose nanocrystals: chemistry, self-assembly, and applications. *Chemical Reviews*. 2010;110(6):3479–500.
19. Jiao Y, Wan C, Bao W, Gao H, Liang D, Li J. Facile hydrothermal synthesis of Fe_3O_4 @ cellulose aerogel nanocomposite and its application in Fenton-like degradation of Rhodamine B. *Carbohydrate Polymers*. 2018;189:371–379.
20. Zarei S, Niad M, Raanaei H. The removal of mercury ion pollution by using Fe_3O_4 -nanocellulose: Synthesis, characterizations and DFT studies. *Journal of hazardous materials*. 2018;344:258–73.
21. Nypel T, Rodriguez-Abreu C, Rivas J, Dickey MD, Rojas OJ. Magneto-responsive hybrid materials based on cellulose nanocrystals. *Cellulose*. 2014;21(4):2557–66.

Preparation of magnetic iron Oxide coated on the surface of Cellulose nanocrystals by in-situ coprecipitation process

Vu Nang An*, Nguyen Van Hien, Nguyen Thai Ngoc Uyên, Ha Thuc Chi Nhan, Le Van Hieu



Use your smartphone to scan this QR code and download this article

ABSTRACT

This study reported a single-step method for the fabrication of magnetic cellulose nanocrystals (MGCNCs) by coprecipitation iron oxide nanoparticle onto cellulose nanocrystals (CNCs). Cellulose nanocrystals (CNCs) were derived by hydrochloric acid hydrolysis (HCl 6 M, 25 mL/g cellulose) in the optimum condition at 90 °C for 90 min. Pure cellulose was isolated from *Nypa fruticans* branches, a popular tree in Vietnam. The structure and morphology of CNCs were characterized by crystallinity index, morphology and thermal stability. TEM images showed that the average fiber length of the nanocrystals was 410 nm with a diameter of 10 nm (aspect ratio of 41) and the crystallinity index of 85.2 % (by XRD). The as-prepared MGCNCs were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), wide-angle X-ray diffraction measurement (XRD), thermal gravity analysis (TGA) and vibrating sample magnetometry (VSM). The results showed that the magnetic cellulose nanocrystals absorbed about 51 % w/w on CNCs surfaces with magnetic properties and the saturation magnetization of about 24 emu/g. Possessing the biocompatibility as well as paramagnetism, the magnetic cellulose nanocrystals were promising materials for environmental treatment.

Key words: magnetic cellulose nanocrystals, magnetic nanoparticles, coprecipitation

University of Science, VNU-HCM

Correspondence

Vu Nang An, University of Science, VNU-HCM

Email: vnan@hcmus.edu.vn

History

- Received: 21-12-2018
- Accepted: 21-5-2019
- Published: 21-12-2019

DOI : 10.32508/stdjns.v3i4.660



Copyright

© VNU-HCM Press. This is an open-access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution 4.0 International license.



Cite this article : Nang An V, Van Hien N, Thai Ngoc Uyên N, Thuc Chi Nhan H, Van Hieu L. **Preparation of magnetic iron Oxide coated on the surface of Cellulose nanocrystals by in-situ coprecipitation process.** *Sci. Tech. Dev. J. - Nat. Sci.*; 3(4):271-278.