

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}



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

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 điện tử quét (SEM). Kết quả SEM cho thấy màng bán thấm mCS/CNC có cấu trúc xốp, kích thước lỗ xốp từ 50–200 nm. Hình thái của lỗ xốp ở 2 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 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 hiện diện 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 thiện 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

¹Trường 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: vnana@hcmus.edu.vn

Lịch sử

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

DOI:



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 loại kim loại nặng, 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, thuốc 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, măng 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 nhuộm khác ra khỏi nguồn nước sinh hoạt 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.* 2025; ():1-12.

48 phát triển⁶⁻⁹. Chất xúc tác Ag NPs có hoạt tính cao,
 49 có tính chọn lọc, tính ổn định cũng như chi phí tổng
 50 hợp Ag NPs thấp so với các hạt nano kim loại quý khác
 51 như Au, Pt, Pd, ... Đặc biệt, Ag NPs có diện tích bề
 52 mặt lớn, bề mặt giàu điện tích nên dễ dàng tham gia
 53 vào quá trình khử màu thuốc nhuộm. Tuy nhiên, do
 54 có tương tác Van der Waals cùng năng lượng bề mặt
 55 cao nên Ag NPs dễ bị kết tụ thành các khối có kích
 56 thước lớn. Điều này đã hạn chế phạm vi ứng dụng và
 57 làm giảm đáng kể hoạt tính xúc tác của chúng¹⁰. Một
 58 thách thức khác là quá trình tách xúc tác Ag NPs ra
 59 khỏi dung dịch sau phản ứng khá khó khăn, đòi hỏi
 60 các kỹ thuật ly tâm hoặc lắng lọc ở giai đoạn hậu xử
 61 lý phức tạp, tốn kém. Đây là một trở ngại lớn về mặt
 62 kinh tế khi ứng dụng xúc tác Ag NPs ở quy mô lớn.
 63 Chính vì vậy, để khắc phục các nhược điểm trên,
 64 nhiều nhà khoa học đã đề nghị phát triển các phương
 65 pháp giúp gắn kết Ag NPs trên các loại giá mang khác
 66 nhau. Đây là một cách tiếp cận đang rất được quan
 67 tâm, đầy hứa hẹn trong việc chế tạo ra các hạt vật
 68 liệu tổ hợp ở cấp độ phân tán vi dị thể. Phương pháp
 69 này không những giúp giữ được độ ổn định, khả năng
 70 phân tán mà còn có thể gia tăng được hoạt tính xúc
 71 tác của Ag NPs. Xuất phát từ định hướng này, khá
 72 nhiều các nghiên cứu đã được công bố về việc tổng
 73 hợp Ag NPs trên các loại giá mang khác nhau như vật
 74 liệu carbon¹¹, silica¹², kẽm oxide¹³, polyacrylamide
 75 (PAM)¹⁴, poly(methyl acrylate) (PMAA) -poly (vinyl
 76 pyrrolidone) (PVP)¹⁵, ... Đặc biệt, khi sử dụng giá
 77 mang là các loại polymer sinh học, các loại vật liệu
 78 này còn có thêm một số tính chất mới như khả năng
 79 tái sử dụng, tăng hoạt tính xúc tác, khả năng hấp phụ
 80 cao cùng với chi phí thấp¹⁶.
 81 Chitosan (CS) là dẫn xuất của chitin, thành phần
 82 chính có trong vỏ của các loại động vật giáp xác.
 83 Đây là một polysaccharide mạch thẳng, được tổng
 84 hợp trong môi trường kiềm từ phản ứng deacetyl
 85 hóa chitin, biến đổi nhóm *N*-acetyl (CH₃CO-) thành
 86 nhóm amine (-NH₂) ở vị trí C2¹⁷. Ưu điểm của CS
 87 là có tính kháng khuẩn tự nhiên, không độc hại và
 88 có thể phân hủy sinh học. Cho đến nay đã có khá
 89 nhiều các nghiên cứu về việc tổng hợp Ag NPs trên
 90 giá mang CS dạng màng hướng đến ứng dụng làm
 91 màng băng vết thương¹⁸, bao bì bảo quản nông sản¹⁹
 92 hay màng kháng khuẩn²⁰⁻²². Đã có một số công bố
 93 về màng composite trên cơ sở CS và Ag NPs ứng
 94 dụng làm xúc tác trong phản ứng khử thuốc nhuộm
 95 và kháng khuẩn²³ và gần đây nhất là làm vật liệu
 96 hấp phụ các loại phẩm nhuộm anion²⁴ hay làm xúc
 97 tác cho quá trình khử các hợp chất nitrophenol độc
 98 hại²⁵. Tuy nhiên, tính chất cơ lý cùng độ bền nhiệt
 99 kém của CS đã hạn chế phạm vi ứng dụng của loại
 100 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 dụng 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 μm được mua từ hãng Sigma-Aldrich.
 Sodium hydroxide (NaOH, 96%), sodium borohy-
 dride (NaBH₄, 98%), citric acid (C₆H₈O₇, 99%), hy-
 drochloric 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 $M_n \sim 74.000 \text{ g.mol}^{-1}$ 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

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

155 Phương pháp nghiên cứu

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

173 Chế tạo nano tinh thể cellulose (CNC) từ cel- 174 lulose vi tinh thể (CMC)

175 Nano tinh thể cellulose (CNC) được chế tạo bằng cách
176 thủy phân cellulose vi tinh thể (CMC) trong hỗn hợp
177 $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ và HCl dựa trên nghiên cứu của Yu cùng
178 các cộng sự^{32,33}. Quy trình được thực hiện như sau:
179 CMC (8,0 gam) được thêm vào dung dịch hỗn hợp
180 $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7/\text{HCl}$ (400 mL, tỉ lệ thể tích 9:1; nồng độ
181 $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ là 3 M và HCl là 6 M). Huyền phù được
182 khuấy cơ liên tục bằng máy khuấy đĩa IKA RW 20
183 digital với tốc độ 300 vòng/phút ở 80°C trong 6
184 giờ. Huyền phù được làm nguội nhanh đến nhiệt độ
185 phòng, sau đó sản phẩm phản ứng được rửa lại nhiều
186 lần với nước khử ion bằng cách ly tâm với tốc độ 5.000
187 vòng/phút trong 20 phút. Các mẫu sau ly tâm được
188 sấy khô trong tủ sấy ở 80°C cho đến khi khô, thu được
189 CNC dạng bột.

190 Chế tạo màng mCS/CNC

191 Màng mCS/CNC được tổng hợp bằng phương pháp
192 gel hóa đông lạnh. Giai đoạn đầu tiên là điều chế dung
193 dịch CS 3% (wt%) và huyền phù CNC trong dung dịch
194 acetic acid 1% (v/v). Dung dịch CS 3% (wt%) được
195 điều chế bằng cách cho CS dạng bột vào dung dịch
196 acetic acid 1% (v/v) và khuấy từ ở nhiệt độ phòng cho
197 đến khi CS tan gần như hoàn toàn, sau đó hỗn hợp
198 CS được lọc để loại bỏ chitin cùng CS không tan và
199 thu được dung dịch CS. Đồng thời với quá trình này
200 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 huyền 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 AgNO_3 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
 $= 254\text{ nm}$) 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
 1 cm^2 được nhúng vào một cốc thủy tinh có chứa
sản hỗn hợp gồm 3 mL dung dịch NaBH_4 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 $300-800\text{ nm}$,
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):

$$\text{Khả năng khử} = \frac{C_t}{C_0} \quad (1)$$

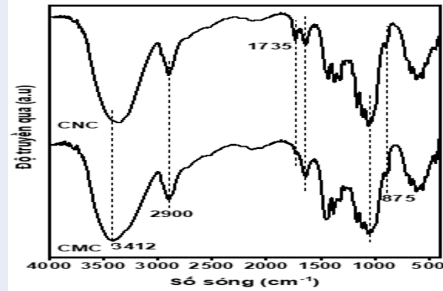
Trong đó C_t và C_0 lần lượt là nồng độ tại thời điểm t và
nồng độ ban đầu của MB. Một hệ tương tự cũng được
thực hiện để khảo sát khả năng khử MB khi không có
sự hiện diện của NaBH_4 .

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



Hình 1: Phổ FT-IR của CMC và CNC

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(sp^3)-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 -(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.

2.82 **Giản đồ XRD**

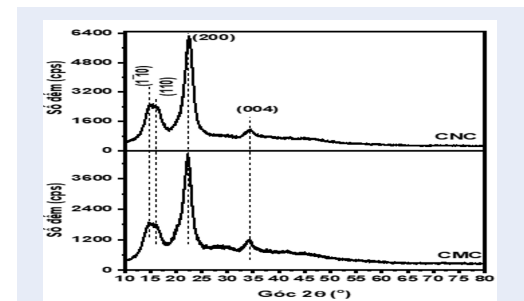
283 Hình 3 là giản đồ XRD của CMC và CNC. Kết quả
284 cho thấy cả CMC và CNC đều có các đỉnh nhiễu xạ
285 quan sát được ở $2\theta = 15,5^\circ; 16,5^\circ; 22,5^\circ; 34,5^\circ$ tương
286 ứng với các mặt mạng tinh thể $(1\bar{1}0)$, (101), (200) và
287 (004)³⁶. Độ kết tinh (CrI) của cả CMC và CNC được

xác định từ giản đồ XRD dựa vào công thức bán thực
288 nghiệm của Segal (2)^{35,36,38};
289

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

Trong đó I₂₀₀ là cường độ cực đại của mặt mạng (200)
290 đặc trưng cho cả phần tinh thể và vô định hình, I_{am} là
291 cường độ tối thiểu tại 2θ khoảng 18° , ở giữa hai mặt
292 mạng (200) và (110), đặc trưng cho phần vô định hình
293 của mẫu.
294

Qua đó, giá trị CrI tương đối của hai mẫu CMC và
295 CNC lần lượt là 77,95 % và 81,70 %. CMC với bản
296 chất là một polymer bán tinh thể, với các vùng vô định
297 hình và tinh thể đan xen nhau. Quá trình thủy phân
298 làm cắt đứt các liên kết β -glycoside bởi các ion hy-
299 dronium của acid, các ion này tác kích hóa học vào
300 vùng vô định hình trên CMC đồng thời loại bỏ các
301 vùng này, chỉ để lại những vùng tinh thể. Kết quả là
302 hàm lượng tinh thể tăng từ 77,95 % với mẫu CMC lên
303 81,70 % với mẫu CNC đã qua thủy phân.

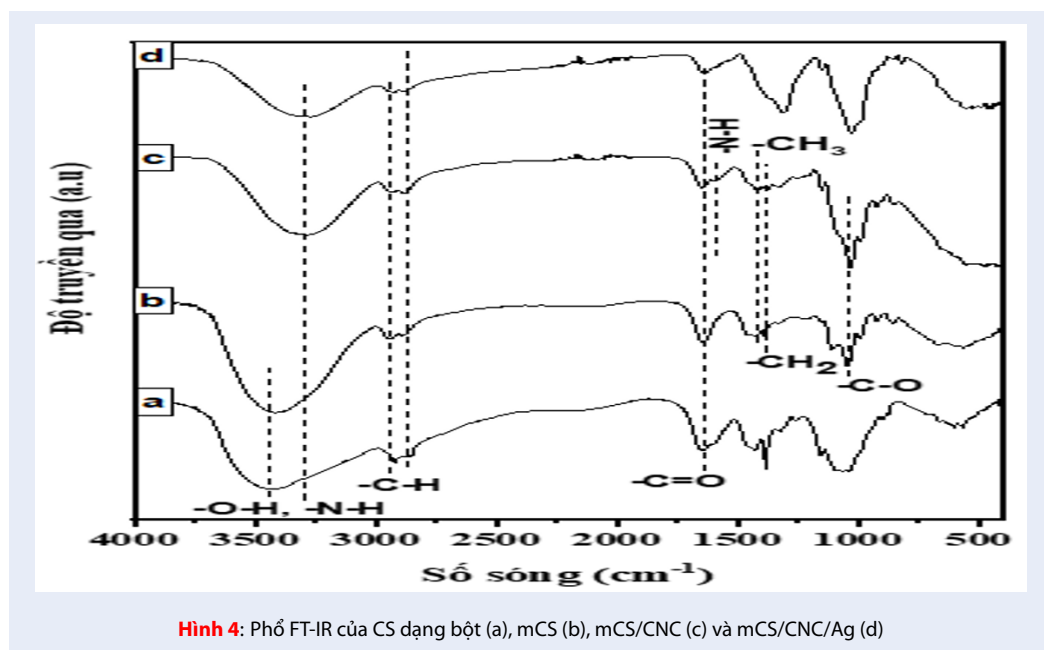
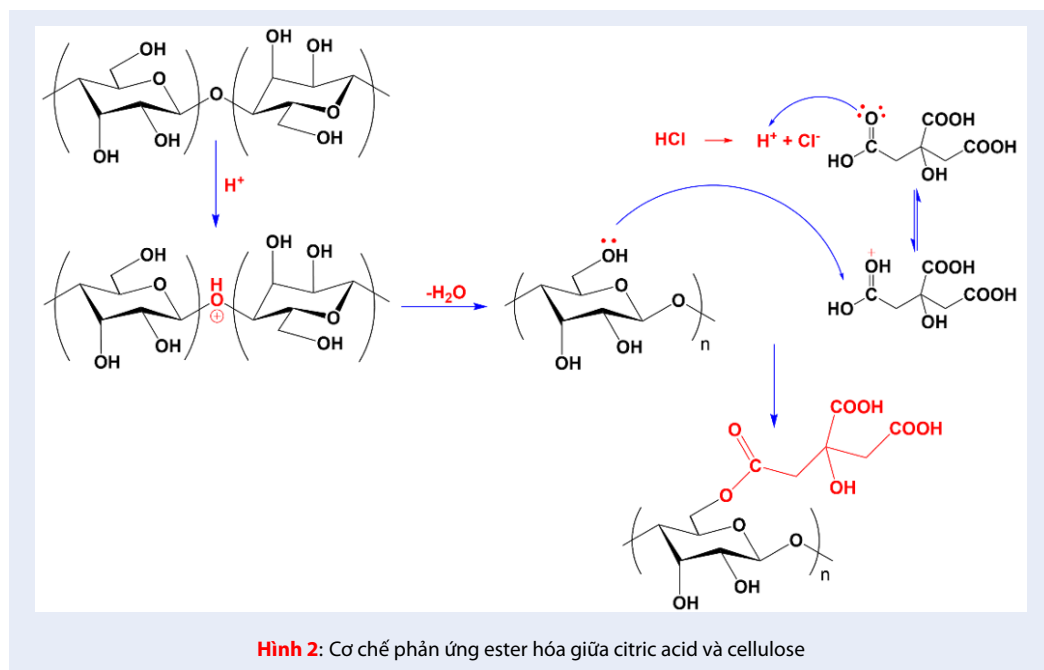


Hình 3: Giản đồ XRD của CMC và CNC

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
308 đặc trưng của các liên kết trong cấu trúc màng CS và
309 mCS/CNC. Mũi hấp thu dạng bầu ở 3250–3500 cm^{-1}
310 là các dao động kéo giãn của nối O-H và kéo giãn liên
311 kết N-H bị chồng lấp lên nhau. Hai mũi hấp thu tại
312 2940 cm^{-1} và 2887 cm^{-1} là dao động kéo giãn đối
313 xứng và bất đối xứng giãn của nối C-H. Dao động
314 kéo của nối C=O trong amide và dao động biến dạng
315 của nối N-H của C-S lần lượt tại 1646 cm^{-1} và 1577
316 cm^{-1} . Mũi hấp thu tại số sóng 1425 cm^{-1} là dao động
317 biến dạng của -CH₃ trong N-acetyl glucosamine. Các
318 mũi hấp thu tại 1384 cm^{-1} và 1040 cm^{-1} là dao động
319 biến dạng của -CH₂ và dao động kéo giãn của nối
320 C-O. Kết quả FT-IR cho thấy không có sự khác biệt
321



đáng 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 thụ bức xạ IR trở nên khó hơn, dẫn đến cường độ mũi trên phổ FT-IR giảm. Mũi hấp thụ đặc trưng của CS có sự dịch chuyển từ 1648 cm⁻¹ sang số sóng thấp hơn 1632 cm⁻¹ và cường độ giảm⁴¹, cho thấy có sự xuất hiện của Ag trong cấu trúc của màng.

3.36 **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 $2\theta = 19,5^\circ$ 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):

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

Trong đó I_{110} đỉnh nhiễu xạ cực đại ở $19,5^\circ$, I_{am} là cường độ nhiễu xạ của pha vô định hình ở $2\theta = 13,5^\circ$. Theo công thức trên, độ kết tinh của CS bột 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 bột⁴². Giản đồ XRD của màng mCS/CNC có sự hiện diện đỉnh nhiễu xạ đặc trưng của CS ở $2\theta = 20,5^\circ$. 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 Pongchaiphon cùng các cộng sự⁴³. Các tác giả cũng

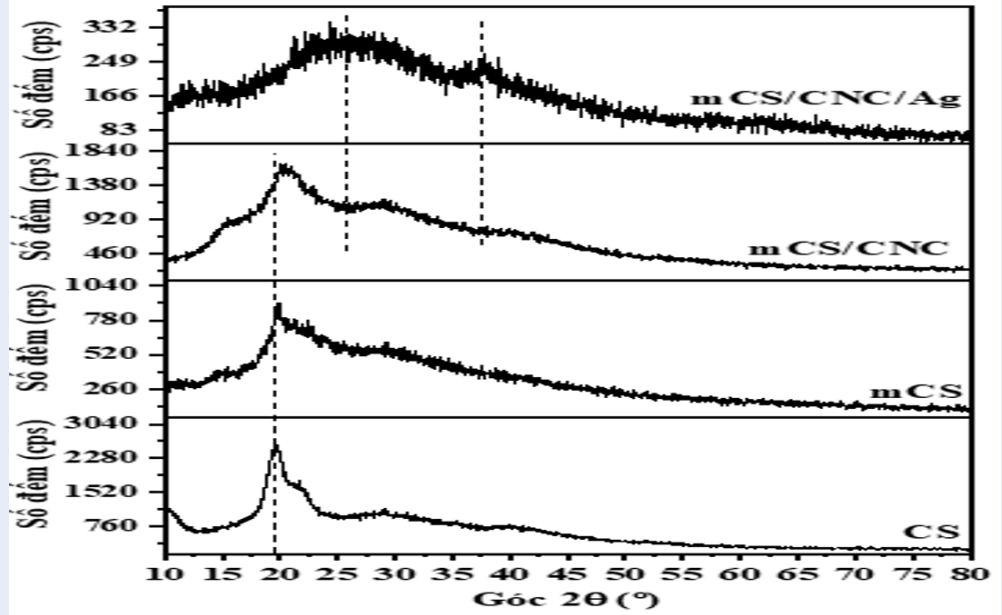
sử dụng phương pháp đổ khuôn dung dịch để chế tạo màng CS/CNC với CNC được chế tạo từ các nguồn nguyên liệu khác nhau. Kết quả cho thấy sự tương tác tốt giữa CS và CNC có ảnh hưởng quan trọng đến cấu trúc tinh thể của màng. Sự tương tác này không chỉ giúp CNC phân tán tốt trong dung dịch CS hòa tan, 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 độ 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 $77,5^\circ$ 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.

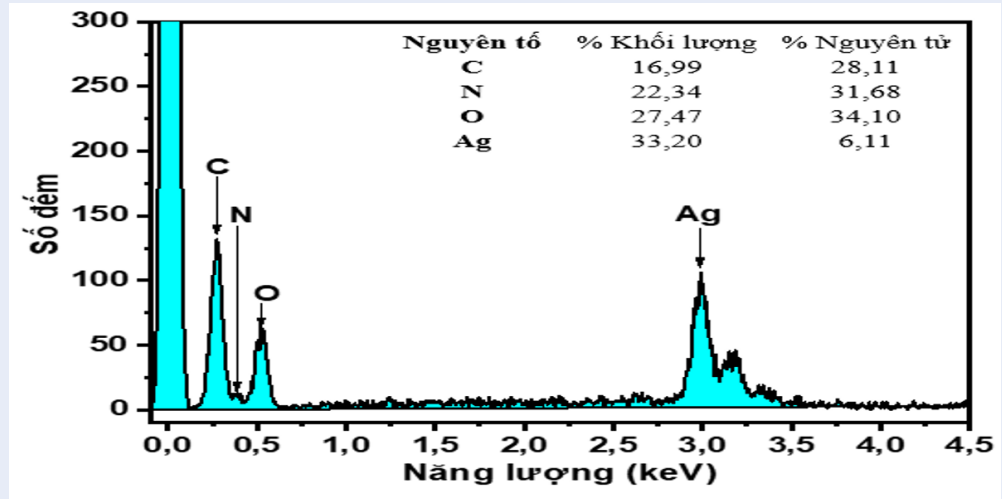
3.37 **Phổ EDX và ảnh SEM**

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 nm. 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



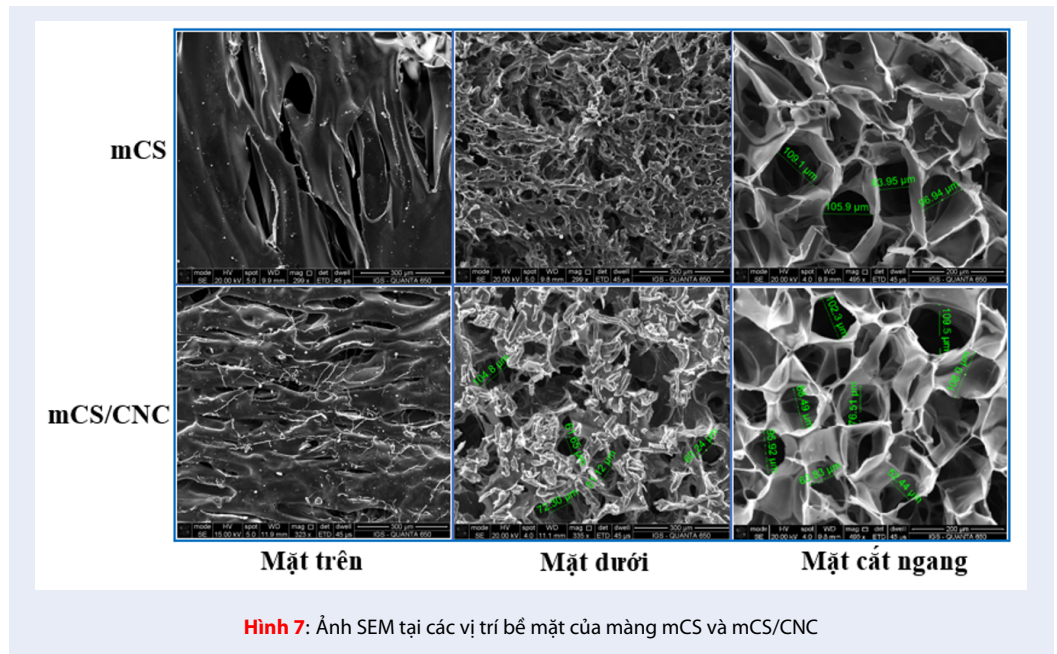
Hình 5: Giải đồ XRD của CS dạng bột (CS), màng CS (mCS), mCS/CNC và mCS/CNC/Ag



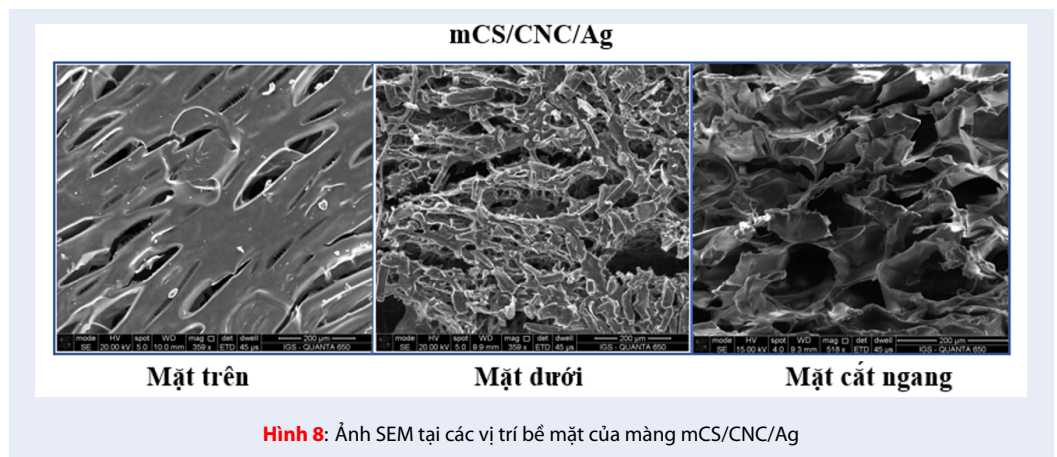
Hình 6: Phổ EDX của màng mCS/CNC/Ag

422 nhỏ hơn so với bề mặt còn lại. Đây là bề mặt ở dưới
 423 đáy đĩa petri trong quá trình chế tạo. Nguyên nhân
 424 là do các phân tử polymer có xu hướng tụ lại bên
 425 dưới đáy đĩa, làm hạn chế quá trình hình thành lỗ xốp
 426 của màng (các lỗ xốp được hình thành nhờ vào quá
 427 trình loại bỏ dung môi). Như vậy, kết quả ảnh SEM
 428 đã cho thấy các màng mCS và mCS/CNC có cấu trúc
 429 bất đối xứng. Đối với các mẫu màng có thêm CNC,
 430 thì CNC được nhận thấy có dạng hình sợi ngắn phân

bố không đều bên trên các bề mặt của màng. Hình 431
 thái của lỗ xốp quan sát được rõ nhất qua ảnh SEM 432
 chụp mặt cắt ngang của các mẫu màng. Kết quả ảnh 433
 SEM trên Hình 8 của màng mCS/CNC/Ag cho thấy 434
 màng không còn giữ được cấu trúc lỗ xốp như ban 435
 đầu. Hình thái mặt cắt ngang của màng quan sát thấy 436
 một số lỗ xốp đã bị phá vỡ. Điều này có thể là do 437
 hệ quả của toàn bộ quá trình ngâm màng trong dung 438
 dịch AgNO₃ trong suốt 24 giờ, tiếp đến là quá trình 439



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



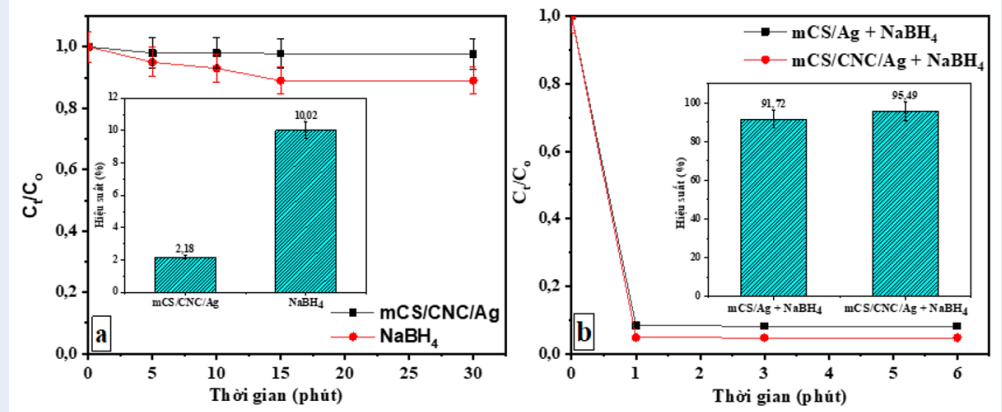
Hình 8: Ảnh SEM tại các vị trí bề mặt của màng mCS/CNC/Ag

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

451 **Kết quả khử MB**

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

454 Hình 9. Kết quả trên Hình 9a cho thấy khi không có
 455 sự hiện diện NaBH_4 , màng mCS/CNC/Ag gần như
 456 không có khả năng khử MB. Hiệu suất khử MB trong
 457 trường hợp này là 2,18%, còn thấp hơn cả khi chỉ sử
 458 dụng đơn thuần NaBH_4 . Khi có sự hiện diện NaBH_4
 459 trong dung dịch thì quá trình khử MB của các màng
 460 mCS/Ag và mCS/CNC/Ag diễn ra rất nhanh và đạt
 461 hiệu suất cao, chỉ trong thời gian 1 phút đầu tiên.
 462 Điều này chứng tỏ hoạt tính khử MB của mCS/Ag và
 463 mCS/CNC/Ag chỉ tốt khi có sự hỗ trợ của NaBH_4 .
 464 Khả năng khử MB nhanh của các màng khi sự hiện
 465 diện NaBH_4 có thể được giải thích thông qua một cơ
 466 chế phản ứng gồm hai giai đoạn, như được đề nghị
 467 và minh họa trên Hình 10. Ban đầu, khi nhúng màng
 468 mCS/Ag hoặc mCS/CNC/Ag vào trong dung dịch MB



Hình 9: Khả năng khử MB theo thời gian cùng hiệu suất (hình nhỏ) của các vật liệu khác nhau

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

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

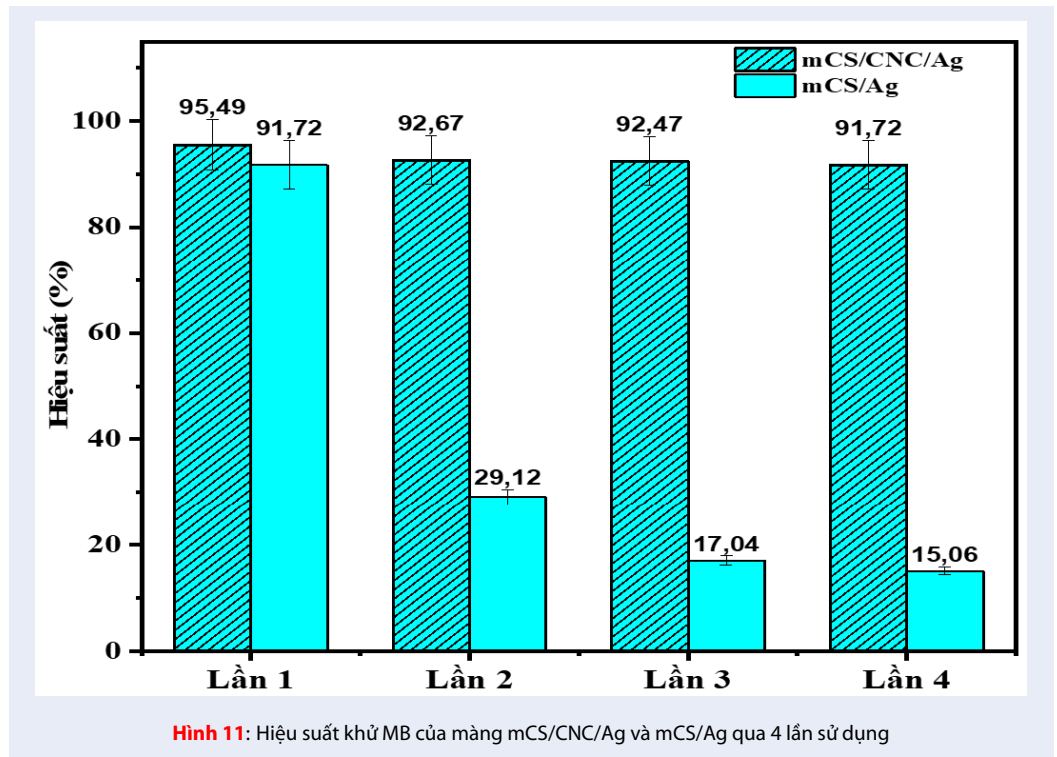
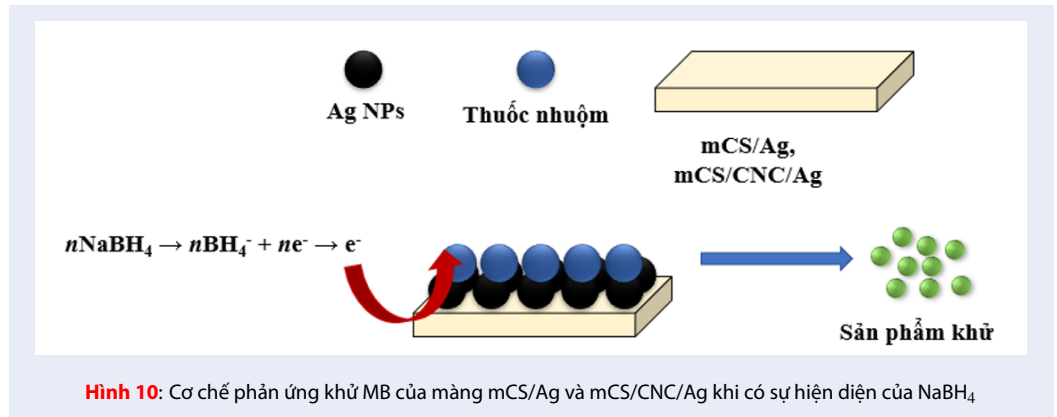
504 của CNC, Ag được liên kết tốt và giữ chặt trong cấu
 505 trúc và không bị giải ly ra khỏi màng mCS/CNC/Ag.
 506 Do đó hiệu suất khử MB của màng mCS/CNC/Ag sau
 507 các lần tái sử dụng vẫn cao và ổn định. Điều này hứa
 508 hẹn sẽ mang lại hiệu quả về mặt kinh tế khi đưa vật
 509 liệu ứng dụng vào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

KẾT LUẬN

510
 511 Kết quả thực nghiệm cho thấy, CNC, với các nhóm
 512 chức -COOH trên bề mặt, đã được tổng hợp bằng
 513 cách thủy phân CMC thương mại trong hỗn hợp
 514 acid HCl và citric acid. Sự xuất hiện của các nhóm
 515 chức này trên bề mặt đã giúp cho CNC tạo được
 516 tương tác tốt với CS trong quá trình hình thành màng
 517 mCS/CNC có cấu trúc bất đối xứng. Từ đó làm cho
 518 độ kết tinh của màng tăng và cấu trúc lỗ xốp của
 519 màng nhỏ lại. Sau đó, Ag được gắn cố định lên màng
 520 mCS/CNC dưới bức xạ UVC. Màng biocomposite
 521 mCS/CNC/Ag tạo thành có hoạt tính xử lý MB rất
 522 nhanh trong thời gian chỉ một phút với hiệu suất cao
 523 (~ 95,5%) khi có sự hiện diện của tác nhân cho elec-
 524 tron là NaBH₄. Ngoài ra, sự hiện diện của CNC cũng
 525 làm cho Ag được liên kết chặt chẽ và không bị giải ly ra
 526 khỏi màng mCS/CNC/Ag trong quá trình xử lý MB.
 527 Điều này giúp cho hoạt tính và hiệu suất của màng
 528 vẫn cao và ổn định sau bốn lần sử dụng. Những kết
 529 quả này hứa hẹn sẽ mang lại hiệu quả cao khi định
 530 hướng sử dụng vật liệu này trong lĩnh vực xử lý môi
 531 trường.

LỜI CẢM ƠN

532
 533 Nghiên cứu được tài trợ bởi Đại học Quốc gia Thành
 534 phố Hồ Chí Minh (ĐHQG-HCM) trong khuôn khổ
 535 Đề tài mã số C2021-18-24. Nhóm tác giả xin chân
 536 thành cảm ơn.



537 DANH MỤC TỪ VIẾT TẮT

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

544 CAM KẾT XUNG ĐỘT LỢI ÍCH

545 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. 547 548
- Vũ Năng An, Nguyễn Thái Ngọc Uyên: chuẩn bị bản thảo và chỉnh sửa/phản hồi phản biện, hoàn chỉnh bản thảo. 549 550 551

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. 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>. 553 554 555 556 557 558

- 559 2. Oyewo OA, Elemike EE, Onwudiwe DC, Onyango MS. Metal
560 oxide-cellulose nanocomposites for the removal of toxic met-
561 als and dyes from wastewater. *International Journal of Biologi-
562 cal Macromolecules*. 2020;164:2477-96;Available from: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.08.074>.
- 563 3. Karim Z, et al. Nanoporous membranes with cellulose
564 nanocrystals as functional entity in chitosan: Removal
565 of dyes from water. *Carbohydrate Polymers*. 2014;112:668-
566 76;Available from: [https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.06.](https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.06.048)
567 048.
- 568 4. Le Thi Ngoc H, Vu Nang A, Le Tien K, Kornieieva K, Luu
569 Anh T, Nguyen Van T, et al. Effect of annealing tempera-
570 ture on phase transitions and photo-Fenton catalytic activity
571 of CoFe₂O₄ nanopowder. *Journal of Physics and Chemistry
572 of Solids*. 2023;178:111366;Available from: [https://doi.org/10.](https://doi.org/10.2139/ssrn.4364017)
573 2139/ssrn.4364017.
- 574 5. Suresh R, Rajendran S, Kumar PS, Vo D-VN, Cornejo-Ponce L.
575 Recent advancements of spinel ferrite based binary nanocom-
576 posite photocatalysts in wastewater treatment. *Chemo-
577 sphere*. 2021;274:129734;Available from: [https://doi.org/10.](https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2024.143841)
578 1016/j.chemosphere.2024.143841.
- 579 6. Subramaniam S, Kumarasamy S, Narayanan M, Ran-
580 ganathan M, Rathinavel T, Chinnathambi A, et al.
581 Spectral and structure characterization of Ferula as-
582 safoetida fabricated silver nanoparticles and evaluation
583 of its cytotoxic, and photocatalytic competence. *Envi-
584 ronmental Research*. 2022;204:111987;Available from:
585 <https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.111987>.
- 586 7. Wan H, Li C, Mahmud S, Liu H. Kappa carrageenan reduced-
587 stabilized colloidal silver nanoparticles for the degradation
588 of toxic azo compounds. *Colloids and Surfaces A: Physic-
589 ochemical and Engineering Aspects*. 2021;616:126325;Avail-
590 able from: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2021.126325>.
- 591 8. Behera M, Tiwari N, Banerjee S, Sheik AR, Kumar M, Pal
592 M, et al. Ag/biochar nanocomposites demonstrate remark-
593 able catalytic activity towards reduction of p-nitrophenol
594 via restricted agglomeration and leaching characteristics.
595 *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering
596 Aspects*. 2022;642:128616;Available from: [https://doi.org/10.](https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2022.128616)
597 1016/j.colsurfa.2022.128616.
- 598 9. Princy KF, Gopinath A. Green synthesis of silver nanopar-
599 ticles using polar seaweed *Fucus gardeneri* and its cat-
600 alytic efficacy in the reduction of nitrophenol. *Polar Sci-
601 ence*. 2021;30:100692;Available from: [https://doi.org/10.1016/](https://doi.org/10.1016/j.polar.2021.100692)
602 j.polar.2021.100692.
- 603 10. Henglein A. Colloidal Silver Nanoparticles: Photochemical
604 Preparation and Interaction with O₂, CCl₄, and Some Metal
605 Ions. *Chemistry of Materials*. 1998;10(1):444-50;Available
606 from: <https://doi.org/10.1021/cm970613j>.
- 607 11. Ji T, Chen L, Mu L, Yuan R, Knoblauch M, Bao FS, et al.
608 In-situ reduction of Ag nanoparticles on oxygenated meso-
609 porous carbon fabric: Exceptional catalyst for nitroaromatics
610 reduction. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2016;182:306-
611 15;Available from: [https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.09.](https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.09.024)
612 024.
- 613 12. Wang C, Li M, Li Q, Zhang K, Wang C, Xiao R, et al.
614 Polyethyleneimine-mediated seed growth approach for syn-
615 thesis of silver-shell silica-core nanocomposites and their
616 application as a versatile SERS platform. *RSC Advances*.
617 2017;7(22):13138-48;Available from: [https://doi.org/10.1039/](https://doi.org/10.1039/c6ra28629a)
618 c6ra28629a.
- 619 13. Yoon J, Lee D, Lee E, Yoon YS, Kim D-J. Ag/ZnO catalysts with
620 different ZnO nanostructures for non-enzymatic detection of
621 urea. *Electroanalysis*. 2019;31(1):17-21;Available from: [https://](https://doi.org/10.1002/elan.201800595)
622 doi.org/10.1002/elan.201800595.
- 623 14. Zhang W, Sun Y, Zhang L. Fabrication of high efficient
624 silver nanoparticle catalyst supported on poly(glycidyl
625 methacrylate)-polyacrylamide. *Industrial & Engineering
626 Chemistry Research*. 2016;55(48):12398-406;Available from:
627 <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.6b03393>.
- 628 15. Zhong L, Yang T, Wang J, Huang CZ. A study of the catalytic
629 ability of in situ prepared AgNPs-PMAA-PVP electrospun
630 nanofibers. *New Journal of Chemistry*. 2015;39(12):9518-
631 24;Available from: <https://doi.org/10.1039/c5nj01519g>.
- 632 16. Du M, Du Y, Feng Y, Yang K, Lv X, Jiang N, et al. Facile prepa-
633 ration of BiOBr/cellulose composites by in situ synthesis and
634 its enhanced photocatalytic activity under visible-light. *Car-
635 bohydrate Polymers*. 2018;195:393-400;Available from: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.04.092>.
- 636 17. Zargar V. A Review on chitin and chitosan polymers: Structure,
637 chemistry, solubility, derivatives, and applications. *ChemBio-
638 Eng Reviews*. 2015;2(3):204-26;Available from: [https://doi.org/](https://doi.org/10.1002/cben.201400025)
639 10.1002/cben.201400025.
- 640 18. Yanovska A, Husak Y, Kornienko V, Holubnycha V,
641 Mishchenko O, Banasiuk R, et al. Development, charac-
642 terization and antimicrobial properties of silver nanoparticles
643 loaded chitosan-alginate sponges for biomedical application.
644 *Journal of Materials Research*. 2021;36(16):3267-77;Available
645 from: <https://doi.org/10.1557/s43578-021-00358-4>.
- 646 19. Zhao X, Tian R, Zhou J, Liu Y. Multifunctional chitosan/grape
647 seed extract/silver nanoparticle composite for food packag-
648 ing application. *International Journal of Biological Macro-
649 molecules*. 2022;207:152-60;Available from: [https://doi.org/](https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2022.02.180)
650 10.1016/j.ijbiomac.2022.02.180.
- 651 20. Dai X, Li S, Li S, Ke K, Pang J, Wu C. High antibacterial activ-
652 ity of chitosan films with covalent organic frameworks immo-
653 bilized silver nanoparticles. *International Journal of Biologi-
654 cal Macromolecules*. 2022;202:407-17;Available from: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.12.174>.
- 655 21. Mirajkar S, Rathod P, Pawar B, Penna S, Dalvi S. γ -Irradiated chi-
656 tosan mediates enhanced synthesis and antimicrobial prop-
657 erties of chitosan-silver (Ag) nanocomposites. *ACS Omega*.
658 2021;6(50):34812-22;Available from: [https://doi.org/10.1021/](https://doi.org/10.1021/acsomega.1c05358)
659 acsomega.1c05358.
- 660 22. El-Sheshtawy HS, Hefni HHH, Aboutaleb WA, Elaasser MM,
661 Mady MF, El-Shiekh HH. Green synthesis of chitosan bio-
662 nanocomposites and investigation of their antimicrobial and
663 antitumor effects. *Iranian Journal of Science and Technology,
664 Transactions A: Science*. 2021;45(4):1247-61;Available from:
665 <https://doi.org/10.1007/s40995-021-01147-8>.
- 666 23. A. Nithya, H. L. JeevaKumari, K. Rakesh, K. Ruckmani, K.
667 Jeganathan, Jothivenkatachalam K. A versatile effect of
668 chitosan-silver nanocomposite for surface plasmonic photo-
669 catalytic and antibacterial activity. *Journal of Photochemistry
670 & Photobiology, B: Biology*. 2015;153:412-22;Available from:
671 <https://doi.org/10.1016/j.jphotobiol.2015.10.020>.
- 672 24. Abdelghaffar F. Biosorption of anionic dye using nanocom-
673 posite derived from chitosan and silver Nanoparticles syn-
674 thesized via cellulosic banana peel bio-waste. *Environmental
675 Technology & Innovation*. 2021;24:101852;Available from:
676 <https://doi.org/10.1016/j.eti.2021.101852>.
- 677 25. Ali H, Ismail AM. Recyclable and biodegradable Ag@Chitosan
678 nanocomposite beads synthesized in one-step for catalytic
679 Hydrogenation of 4-nitrophenol. *Journal of Polymers and the
680 Environment*. 2022;Available from: [https://doi.org/10.1007/](https://doi.org/10.1007/s10924-022-02441-1)
681 s10924-022-02441-1.
- 682 26. Yang J, et al. Cellulose-Chitosan antibacterial com-
683 posite films prepared from LiBr solution. *Polymers*.
684 2018;10(10):1058;Available from: [https://doi.org/10.3390/](https://doi.org/10.3390/polym10101058)
685 polym10101058.
- 686 27. Zhao D, et al. Biomedical applications of chitosan and its
687 derivative nanoparticles. *Polymers*. 2018;10(4):462;Available
688 from: <https://doi.org/10.3390/polym10040462>.
- 689 28. Malerba M, et al. Recent applications of chitin- and chitosan-
690 based polymers in plants. *Polymers*. 2019;11(5):839;Available
691 from: <https://doi.org/10.3390/polym11050839>.
- 692 29. De Carvalho KCC, et al. Chapter 13 - Polyhydroxyalkanoates
693 and Their Nanobiocomposites With Cellulose Nanocrystals.
694 In: Thomas S, Shanks R, Chandrasekharakurup S, editors. *De-
695 sign and Applications of Nanostructured Polymer Blends and
696 Nanocomposite Systems*. Boston: William Andrew Publishing.
697 698 699

- 2016; p. 261-85; Available from: <https://doi.org/10.1016/b978-0-323-39408-6.00012-1>.
30. 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>.
31. 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 single-step 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>.
33. 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>.
37. 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; 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>.
40. 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>.
41. Chena Q, et al. Preparation, Antibacterial, and antioxidant activities of silver/chitosan composites. *Journal of Carbohydrate Chemistry*. 2014;33(6):298-312;.
42. 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>.
45. Chook SW, 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>.
46. 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;.
47. 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>.

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}



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

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 μm . 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 NaBH_4 . 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:

DOI :



Copyright

© VNUHCM Press. This is an open-access 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.* 2025; ():1-1.