

Nghiên cứu quá trình hấp phụ curcumin của vật liệu nano khung hữu cơ kim loại tâm sắt

Nguyễn Thị Thu Trang^{1,2}, Đặng Thị Ý¹, Nguyễn Hồ Thùy Linh^{1,2}, Tạ Thị Kiều Hạnh^{1,2}, Phan Bách Thắng¹, Đoàn Lê Hoàng Tân^{1,*}



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

TÓM TẮT

Vật liệu nano khung hữu cơ kim loại (nano metal-organic framework, NMOF) có đặc tính độ xốp lớn và khả năng tương thích sinh học ngày càng được nghiên cứu nhiều trong lĩnh vực y sinh, đặc biệt là chất mang dược chất. Curcumin từ củ nghệ là hoạt chất được sử dụng nhiều trong đông y và có khả năng hỗ trợ điều trị ung thư. Trong quá trình tổng hợp vật liệu MOF, việc sử dụng chất hoạt động bề mặt giúp kiểm soát được hình thái, quá trình hình thành và phát triển tinh thể, cũng như kích thước hạt của vật liệu. Trong nghiên cứu này, vật liệu nano MIL-100 (Fe) đã được tổng hợp thành công ở nhiệt độ phòng với sự có mặt của chất hoạt động bề mặt polyvinylpyrrolidone (PVP) để kiểm soát kích thước hạt nano khoảng 50 nm. Vật liệu sau khi tổng hợp được phân tích bằng cách sử dụng các kỹ thuật phân tích tính chất đặc trưng bao gồm nhiễu xạ tia X dạng bột (PXRD), quang phổ hồng ngoại (FT-IR), phân tích nhiệt trọng lượng vi sai (TGA) và hấp phụ đẳng nhiệt nitrogen ở 77 K. Kết quả phân tích tính chất cho thấy vật liệu nano MIL-100 (Fe) có độ kết tinh cao, diện tích bề mặt lớn và độ bền nhiệt cao. Ngoài ra, kích thước hạt đạt được rất nhỏ chỉ khoảng 50 nm. Nghiên cứu quá trình hấp phụ curcumin cho thấy vật liệu nano này có khả năng hấp phụ curcumin với khả năng hấp phụ lên tới 64,36 mg g⁻¹. Sự hấp phụ curcumin trên MIL-100 (Fe) tuân theo mô hình động học hấp phụ giả bậc 2. Bên cạnh đó, nghiên cứu nhiệt động học chứng minh đây là quá trình hấp phụ tự phát và tỏa nhiệt.

Từ khóa: curcumin, hấp phụ dược chất, MIL-100 (Fe), vật liệu nano khung hữu cơ kim loại

¹Trung Tâm Nghiên cứu Vật liệu Cấu trúc Nano và Phân tử (INOMAR), Đại học Quốc gia Tp.HCM, Việt Nam

²Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Tp. HCM, Việt Nam

Liên hệ

Đoàn Lê Hoàng Tân, Trung Tâm Nghiên cứu Vật liệu Cấu trúc Nano và Phân tử (INOMAR), Đại học Quốc gia Tp.HCM, Việt Nam

Email: dlhtan@inomar.edu.vn

Lịch sử

- Ngày nhận: 17-7-2020
- Ngày chấp nhận: 9-11-2020
- Ngày đăng: 04-12-2020

DOI: 10.32508/stdjns.v4i4.927



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.



GIỚI THIỆU

Ngày nay công nghệ nano được ứng dụng rộng rãi trong nhiều lĩnh vực. Trong lĩnh vực y học, nghiên cứu thiết kế các vật liệu có kích thước nano để hấp phụ và phân phối dược chất, nhằm tăng hiệu quả sử dụng của dược chất và giảm tác dụng phụ¹. Một số vật liệu nano nổi bật có thể kể đến như: hạt nano lipid rắn (solid lipid nanoparticle-SLN)², ống nano carbon (carbon nanotubes)³, vật liệu silica xốp⁴, vật liệu khung hữu cơ kim loại (MOF)^{5,6} đã được sử dụng làm chất mang thuốc, mang dược chất trong y sinh. Một số ưu điểm của vật liệu MOF như: diện tích bề mặt riêng lớn, khả năng hấp phụ cao, khung cấu trúc linh động có thể thay đổi kích thước, hình dạng của lỗ xốp⁷ cho từng ứng dụng cụ thể trong nhiều lĩnh vực như hấp phụ, lưu trữ và phân tách khí⁸, cảm biến⁹, xúc tác¹⁰, xử lý môi trường¹¹ và đặc biệt là các ứng dụng y sinh^{5,6}. So với các vật liệu hữu cơ khác (thí dụ liposome và micelles) và vô cơ (thí dụ như zeolite và silica mesoporous) MOF làm chất mang thuốc có hiệu suất tải dược chất cao (2 gram một loại thuốc bất kì trên mỗi gram chất rắn xốp so với silica mesoporous và chất mang hữu cơ thì thường chỉ tải được 0,3 mg)¹²

và khả năng chức năng hóa vật liệu để tăng cường ái lực của thuốc đến các tế bào đích. Sự tồn tại của một số kim loại trong cơ thể như sắt trong hemoglobin và có khoảng 22 mM trong máu, đồng (68 mM), mangan (180 mM), nickel (2 mM), và kẽm (180 mM)¹³. Dựa trên cơ sở này, việc sử dụng vật liệu MOF (Fe, Cu, Zn) có những thành phần tương thích sinh học với cơ thể là một trong những yếu tố được lựa chọn hàng đầu. MIL-100 (Fe) là vật liệu có thành phần hợp phần kim loại sắt dạng trimesic Fe₃O(CO₂)₃ liên kết chelate với cấu trúc hữu cơ là dạng vòng phenyl ít độc cho cơ thể¹⁴. Ngoài ra, vật liệu này còn có diện tích bề mặt riêng lớn, trên 1500 m²/g, kích thước lỗ xốp lớn 15-18 Å¹⁵ phù hợp cho nhiều dược chất như: aspirin⁵, ibuprofen¹⁶, doxorubicin¹⁷, cefalexin⁶, doxycycline, tetracycline¹⁸ và busulfan¹⁹.

Curcumin là dược chất có tác dụng chống viêm không steroid, hỗ trợ chữa trị bệnh đái tháo đường tuýp II, ngăn ngừa hội chứng nhồi máu cơ tim, ức chế bệnh Alzheimer^{20,21}. Tuy nhiên trong những năm gần đây, nhiều nghiên cứu đã chỉ ra việc sử dụng lượng thừa curcumin quá liều có thể gây ảnh hưởng nghiêm trọng đến sức khỏe và có thể dẫn đến tử vong²². Trong nghiên cứu này, chúng tôi đã nghiên cứu sự hấp phụ

Trích dẫn bài báo này: Trang N T T, Ý D T, Linh N H T, Hạnh T T K, Thắng P B, Tân D L H. **Nghiên cứu quá trình hấp phụ curcumin của vật liệu nano khung hữu cơ kim loại tâm sắt.** *Sci. Tech. Dev. J. - Nat. Sci.*; 4(4):878-887.

in vitro của curcumin lên vật liệu nano MIL-100 (Fe) trong dung dịch ethanol để nghiên cứu tiềm năng sử dụng vật liệu nano MIL-100 (Fe) làm chất hấp phụ loại bỏ lượng curcumin dư thừa. Với kích thước dưới 100 nm, vật liệu sẽ dễ dàng lưu thông trong cơ thể, đồng thời có thể cải thiện tính chất dược động học của thuốc¹⁵. Kết quả thu được từ quy trình tổng hợp vật liệu nano MIL-100 (Fe) lượng lớn ở nhiệt độ phòng với sự có mặt của chất hoạt động bề mặt polyvinylpyrrolidone (PVP) cho ra các hạt nano MIL-100 (Fe) với kích thước 50 nm với độ xốp, độ kết tinh cao. Khảo sát khả năng hấp phụ curcumin lên vật liệu nano MIL-100 (Fe) cho thấy khả năng hấp phụ lên tới 64,36 mg g⁻¹ phù hợp với mô hình động học giả bậc 2. Khảo sát nhiệt động học cho thấy quá trình hấp phụ là tự phát ($\Delta G^\circ < 0$) là quá trình tỏa nhiệt ($\Delta H^\circ < 0$) đi kèm với sự giảm tính ngẫu nhiên của dung dịch curcumin sau khi hấp phụ lên vật liệu.

VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP

Hóa chất

Curcumin (98%) được mua từ Acros. Trimesic acid (95%), iron(II) chloride tetrahydrate (99%), polyvinylpyrrolidone (MW: 55000) được mua từ Sigma-Aldrich. Sodium hydroxide được mua từ Merck. Ethanol (99,5%) được mua từ Fisher.

Thiết bị

Máy nhiễu xạ tia X dạng bột (PXRD) Bruker D8 Advance. Máy đo hấp phụ đẳng nhiệt nitrogen Quantachrome Autosorb-iQ2. Máy phân tích nhiệt trọng lượng vi sai TA Q500 Thermal Analysis. Máy đo phổ FT-IR Bruker Vertex 70. Máy khuấy từ điều nhiệt IKA-RET. Máy đo quang phổ UV-VIS JASCO V-670. Hệ kính hiển vi FESEM của HITACHI S-4800 (Nhật Bản).

Quy trình tổng hợp vật liệu nano MIL-100 (Fe)

Chuẩn bị hỗn hợp A gồm benzene-1,3,5-tricarboxylic acid (H₃BTC) (2,50 mmol; 537 mg), polyvinylpyrrolidone (PVP) (0,90 mmol; 50 mg) và sodium hydroxide (NaOH) (7,50 mmol, 300 mg) được hòa tan trong 8 mL nước loại ion sau đó được chiếu xạ siêu âm trong 10 phút. Chuẩn bị hỗn hợp B gồm iron dichloride tetrahydrate (FeCl₂.4H₂O) (3,75 mmol; 475 mg) được hòa tan trong 8 mL nước loại ion. Cho từ từ hỗn hợp B vào hỗn hợp A sau đó khuấy từ trong 4 giờ ở nhiệt độ phòng. Sau khi phản ứng kết thúc, kết tủa màu vàng nâu được thu bằng cách ly tâm ở tốc độ 14.000 vòng/phút trong 10 phút và rửa 3 lần với dung dịch nước loại ion trong 1 ngày. Sau đó, sản phẩm

được trao đổi với ethanol trong 1 ngày. Sản phẩm sau khi được trao đổi trong ethanol được hoạt hoá ở 85°C trong điều kiện chân không trong 24 giờ.

Thực nghiệm hấp phụ curcumin lên vật liệu nano MIL-100 (Fe)

Nghiên cứu khả năng hấp phụ của curcumin lên vật liệu nano MIL-100 (Fe) trong phạm vi nồng độ dung dịch curcumin trong ethanol 0–1600 mg L⁻¹ trong 3 giờ. Trước các thí nghiệm hấp phụ, vật liệu nano MIL-100 (Fe) đã được hoạt hóa ở 85°C trong chân không. Cho 5 mg vật liệu vào 5 mL dung dịch curcumin với nồng độ nhất định, khuấy trong 3 giờ ở nhiệt độ phòng. Sau khi hấp phụ, các mẫu được tách ra bằng cách ly tâm ở tốc độ 14.000 vòng / phút trong 10 phút. Lượng chất hấp phụ được phân tích bằng UV-Vis. Khả năng hấp phụ (q_e) được tính dựa trên công thức²³:

$$q_e = \frac{(C_o - C_e)V}{W} \quad (1)$$

Trong đó: C_o và C_e (mg L⁻¹) lần lượt là nồng độ ban đầu và nồng độ cân bằng của curcumin, V (L) là thể tích của dung dịch curcumin và W (g) là khối lượng ban đầu của vật liệu.

Nghiên cứu động học hấp phụ

Đối với các nghiên cứu động học, 5 mg vật liệu nano MIL-100 (Fe) được phân tán trong 5 mL dung dịch curcumin trong ethanol có nồng độ 1000 mg L⁻¹. Sau đó, khuấy từ ở các thời điểm khác nhau (30, 60, 90, 120, 150, 180 phút). Sau khi hấp phụ, các mẫu được ly tâm ở tốc độ 14000 vòng / phút trong 10 phút để thu được dung dịch nổi, sau đó được phân tích bằng UV-Vis.

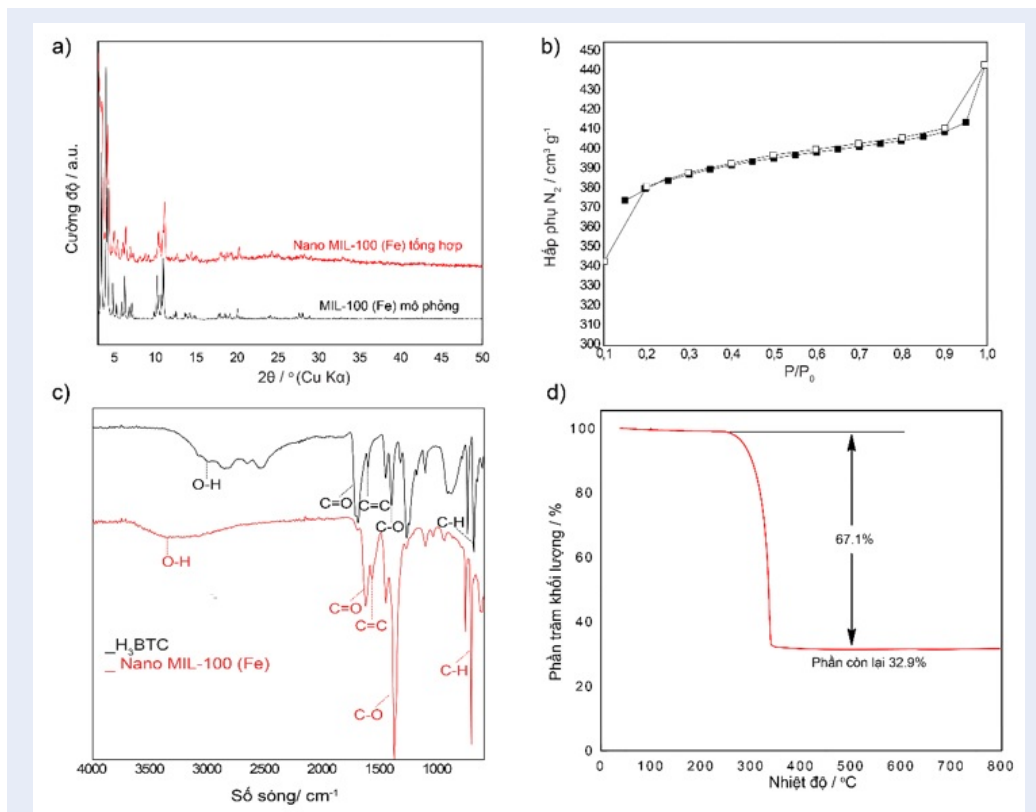
Nghiên cứu nhiệt động học

Quá trình nhiệt động hấp phụ được thực hiện như sau: 5 mg vật liệu nano MIL-100 (Fe) được phân tán trong 5 mL dung dịch curcumin trong ethanol có nồng độ 1000 mg L⁻¹, khuấy trong 3 giờ ở các nhiệt độ khác nhau (303, 313, 323 và 333 K). Sau khi hấp phụ, các mẫu được ly tâm ở tốc độ 14000 vòng / phút trong 10 phút để thu được dung dịch nổi, sau đó được phân tích bằng UV-Vis.

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Phân tích cấu trúc

Mẫu nano MIL-100 (Fe) sau khi được hoạt hoá ở nhiệt độ 85°C trong điều kiện áp suất thấp, được phân tích tính chất bằng các phương pháp như PXRD, FT-IR, TGA và hấp phụ đẳng nhiệt nitrogen ở 77 K. Giản đồ nhiễu xạ tia X dạng bột (PXRD) của mẫu nano



Hình 1: Phân tích PXRD của nano MIL MIL-100 (Fe) , mẫu tính toán từ dữ liệu tinh thể đơn (màu đen) được so sánh với mẫu thử nghiệm từ mẫu bột nano MIL(Fe)-100 (màu đỏ). (b) Đường đẳng nhiệt hấp phụ N_2 ở 77 K của nano MIL-100 (Fe), các hình vuông đóng và mở tương ứng là các sự hấp phụ và giải hấp. (c) Phổ FTIR của linker H_3BTC (màu đen) và nano MIL-100 (Fe) (màu đỏ). (d) Phân tích nhiệt trọng lượng vi sai của mẫu nano MIL-100 (Fe) đã hoạt hóa ở tốc độ gia nhiệt $5^\circ C / \text{phút}$ trong dòng không khí.

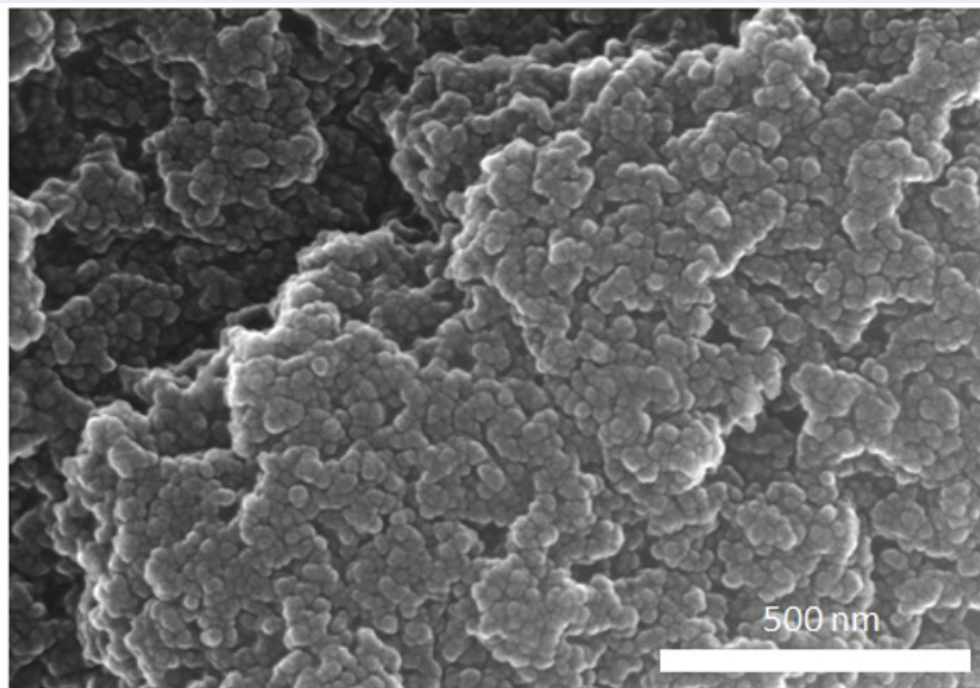
MIL-100 (Fe) sau khi hoạt hoá có tín hiệu trùng khớp với tín hiệu nhiễu xạ tính toán từ dữ liệu phân tích nhiễu xạ tia X đơn tinh thể, cho thấy cấu trúc của vật liệu tổng hợp như vật liệu đã công bố (Hình 1 a)⁵. Đường đẳng nhiệt hấp phụ nitrogen (Hình 1 b) của nano MIL(Fe)-100 được đo ở 77 K với N_2 là đường đẳng nhiệt loại I. Diện tích bề mặt được tính toán theo mô hình hấp phụ Bruher-Emmett-Teller (BET) nano MIL-100 (Fe) là $1800 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ và kích thước lỗ xốp trung bình của vật liệu là khoảng 20 Å. Phổ FTIR của mẫu nano MIL-100 (Fe) cho thấy sự hiện diện của các tín hiệu đặc trưng như dao động của nhóm C-O ở 1453 cm^{-1} , dao động dân của C=C ở 1585 cm^{-1} , dao động uốn C-H ở 760 cm^{-1} (Hình 1 c). Đồng thời, không có sự xuất hiện tín hiệu đặc trưng của PVP ở số sóng 1625, 3045 và 3452 cm^{-1} , điều này chứng minh rằng chất hoạt động bề mặt đã được loại bỏ hoàn toàn sau quá trình trao đổi dung môi của vật liệu. Giản đồ phân tích nhiệt trọng lượng vi sai (TGA) của mẫu nano MIL-100 (Fe) cho thấy vật liệu có độ bền nhiệt

là $320^\circ C$ (Hình 1 d). Sau khi phân hủy hoàn toàn, phần còn lại chiếm khoảng 32,9%.

Các hạt nano MIL-100 (Fe) sau đó được phân tích hình thái, kích thước hạt bằng kính hiển vi điện tử quét phân giải cao (FE-SEM). Hình 2 cho thấy vật liệu nano MIL-100 (Fe) tổng hợp bằng phương pháp khuấy từ có sự tham gia của chất hoạt động bề mặt có độ đồng đều cao, hạt hình khối hình cầu và kích thước khoảng 50 nm.

Hoạt động hấp phụ curcumin của nano MIL-100 (Fe)

Sự hấp phụ curcumin lên mẫu nano MIL-100 (Fe) được thực hiện trong dung dịch ethanol ở $25^\circ C$. Sau đó, sử dụng phép phân tích UV-Vis để xác định sự hấp phụ curcumin. Hình 3 cho thấy đường đẳng nhiệt hấp phụ của curcumin trên mẫu vật liệu trong 3 giờ ở từng dung dịch curcumin có nồng độ khác nhau. Khi tăng nồng độ curcumin lên 1600 mg L^{-1} , khả năng hấp phụ của các vật liệu này tiếp tục tăng, nhưng khi kéo



Hình 2: Ảnh chụp FE-SEM mẫu nano MIL(Fe)-100

dài nồng độ hấp phụ, các thí nghiệm không thể tiếp tục thực hiện được vì curcumin bị kết tinh lại. Cho nên, nano MIL-100 (Fe) hấp phụ curcumin ở nồng độ cao có thể được quy cho hiện tượng ngưng tụ mao quản do kích thước hạt nano của chất hấp phụ²⁴.

Động học hấp phụ curcumin

Ảnh hưởng của thời gian đến sự hấp phụ curcumin trên vật liệu nano MIL-100 (Fe) với nồng độ 1000 mg L⁻¹ được nghiên cứu động học hấp phụ. Hình 4 a quá trình hấp phụ đạt đến trạng thái cân bằng sau 120 phút. Khả năng hấp phụ cân bằng của nano MIL-100 (Fe) q_e là 64,36 mg g⁻¹. Sự thay đổi lượng hấp phụ theo thời gian được mô hình hóa trên mô hình giả bậc 1 (Hình 4 b) và mô hình giả bậc 2 (Hình 4 c) Các mô hình động học giả bậc 1, giả bậc 2 và khuếch tán nội bào được tính toán theo các phương trình²⁵:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 t \quad (2)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (3)$$

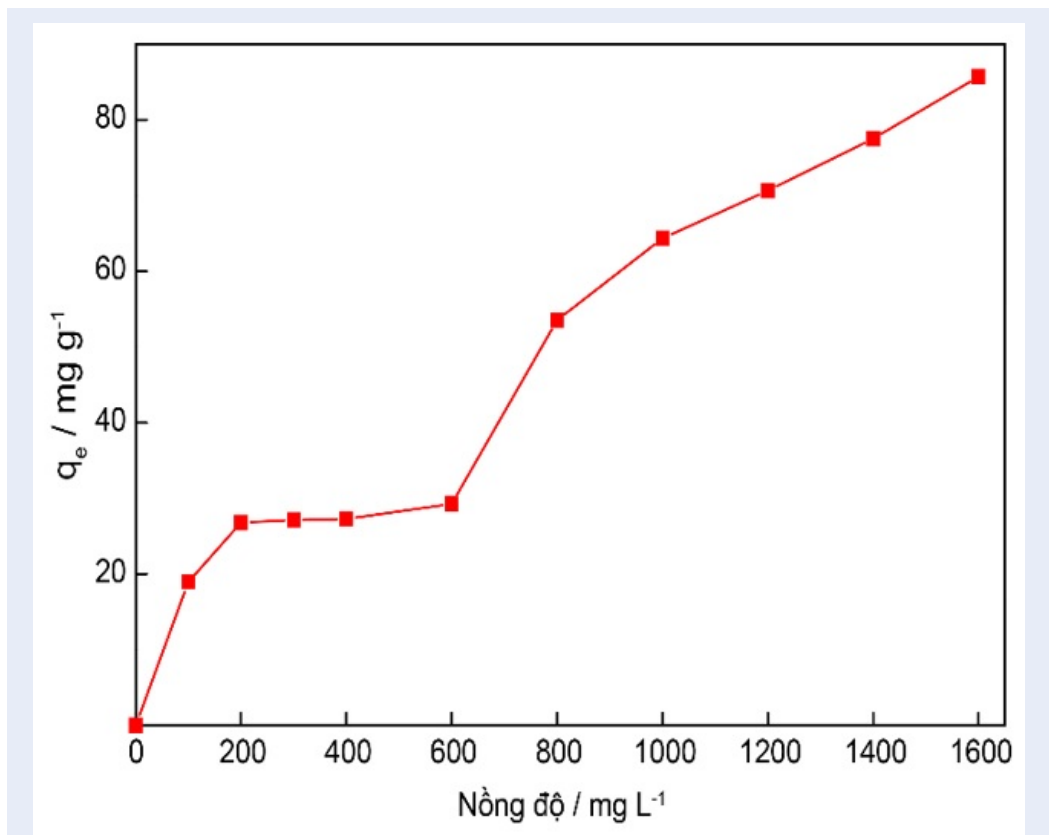
$$q_t = k_i t^{1/2} + I \quad (4)$$

Trong đó q_e (mg g⁻¹) và q_t (mg g⁻¹) là lượng chất curcumin được hấp phụ ở trạng thái cân bằng và tại

thời điểm t (phút); t (phút) là thời gian hấp phụ và k_1 , k_2 (min⁻¹) là hằng số tốc độ hấp phụ động học giả bậc 1, bậc 2; k_i (mmol g⁻¹ phút^{-1/2}) là hằng số tốc độ khuếch tán nội bào.

Các giá trị tính toán của các tham số động học và hệ số tương quan được tóm tắt trong Bảng 1. So với mô hình động học giả bậc 1, mô hình động học giả bậc 2 phù hợp với dữ liệu thực nghiệm hơn với hệ số tương quan (R^2) cao hơn so với hệ số tương quan (R^2) của mô hình giả bậc 1. Ngoài ra, lượng hấp phụ cân bằng (q_e) được tính từ mô hình giả bậc 2 phù hợp với dữ liệu thực nghiệm. Những kết quả này cho thấy rằng curcumin hấp phụ trên nano MIL-100 (Fe) tuân theo mô hình giả bậc 2. Các giá trị q_t so với $t^{1/2}$ chia thành hai phân đoạn tuyến tính (Hình 4 d), cho thấy quá trình khuếch tán nội bào được tiến hành qua hai bước. Các mô hình đẳng nhiệt hấp phụ của curcumin lên nano MIL-100 (Fe) được khảo sát ở 25°C trong 3 giờ. Hai mô hình đẳng nhiệt được sử dụng phổ biến nhất là mô hình Langmuir và Freundlich đã được áp dụng để mô phỏng các đường đẳng nhiệt hấp phụ (Hình 5). Phương trình toán học tuyến tính (5), (6) của mô hình Langmuir và Freundlich được trình bày như sau²⁶:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_{\max}} + \frac{C_e}{q_{\max}} \quad (5)$$



Hình 3: Ảnh hưởng của nồng độ curcumin đến khả năng hấp phụ của curcumin trên nano MIL-100 (Fe)

Bảng 1: Các thông số động học của mô hình giả bậc 1, giả bậc 2 và khuếch tán nội bào cho quá trình hấp phụ curcumin lên vật liệu nano MIL-100 (Fe)

q _{e, exp} (mg g ⁻¹)	Giả bậc 1			Giả bậc 2			Khuếch tán nội bào		
	k ₁ (phút ⁻¹)	q _{e, cal} (mg g ⁻¹)	R ²	k ₂ (g mg ⁻¹ phút ⁻¹)	q _{e, cal} (mg g ⁻¹)	R ²	k _i	I (mg g ⁻¹)	R ²
64,36	3,72x10 ⁻³	87,88	0,9511	4,86x10 ⁻⁴	75,19	0,9970	0,24	61,18	0,9988

q_{e, exp} khả năng hấp phụ cân bằng thực nghiệm, q_{e, cal} khả năng hấp phụ cân bằng tính toán.

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (6)$$

Trong đó C_e là nồng độ cân bằng của curcumin (mg L⁻¹); q_e là lượng curcumin hấp phụ ở trạng thái cân bằng (mg g⁻¹); k_L đại diện cho hằng số Langmuir (L mg⁻¹), q_{max} biểu thị khả năng hấp phụ tối đa (mg g⁻¹); k_F (mg¹⁻ⁿLⁿg⁻¹) là hằng số Freundlich liên quan đến khả năng hấp phụ của chất hấp phụ và n biểu thị cường độ hấp phụ, hoặc độ không đồng nhất bề mặt.

Các tham số và hệ số tương quan (R²) của hai mô hình được lập bảng trong Bảng 2. Có thể thấy ở khoảng nồng độ thấp (0–600 mg L⁻¹) sự hấp phụ curcumin

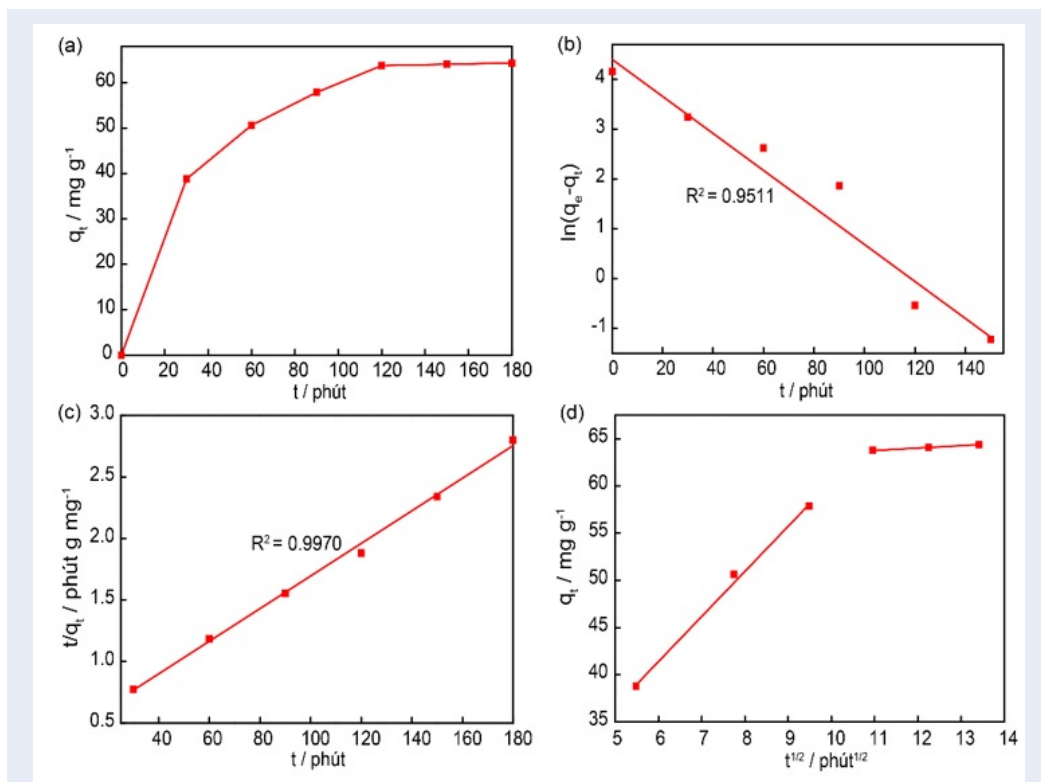
tuân theo mô hình Langmuir, còn ở khoảng nồng độ cao (800–1600 mg L⁻¹) sự hấp phụ curcumin tuân theo mô hình Freundlich.

Nhiệt động hấp phụ

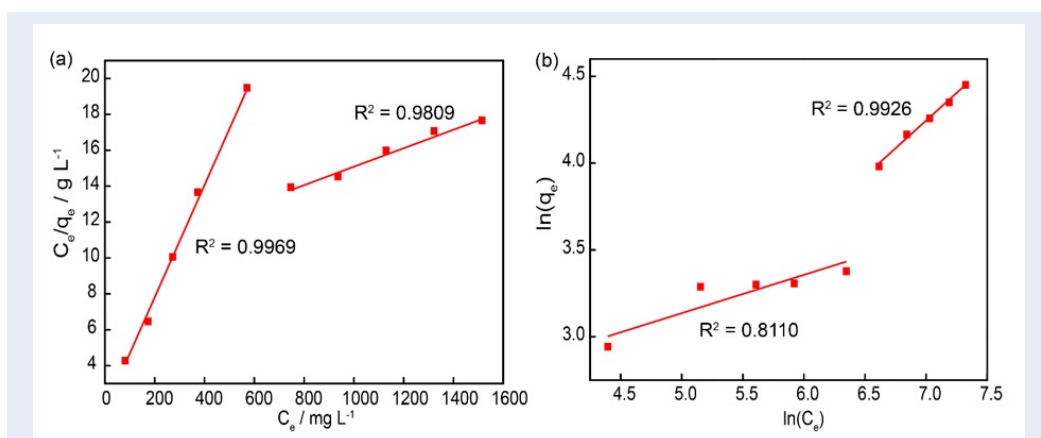
Các thông số nhiệt động của quá trình hấp phụ curcumin lên vật liệu nano MIL-100 (Fe) được tính theo các phương trình (7), (8) tương ứng²⁷:

$$\ln \frac{q_e}{C_e} = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (7)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (8)$$



Hình 4: (a) Ảnh hưởng của thời gian đến khả năng hấp phụ curcumin lên nano MIL-100 (Fe). (b) mô hình động học giả bậc 1. (c) mô hình động học giả bậc 2. (d) động học khuếch tán nội bào của quá trình hấp phụ curcumin lên nano MIL-100 (Fe)



Hình 5: a) Mô hình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir, (b) mô hình đẳng nhiệt hấp phụ Freundlich của quá trình hấp phụ curcumin lên nano MIL-100 (Fe)

Bảng 2: Các thông số của các mô hình đẳng nhiệt hấp phụ curcumin lên nano MIL(Fe)-100

STT	Mô hình đẳng nhiệt	Thông số	Nồng độ curcumin 0–600 (mg L ⁻¹)	Nồng độ curcumin 800–1600 (mg L ⁻¹)
1	Langmuir	q _{max,exp} (mg g ⁻¹)	29,28	85,69
2		q _{max,cal} (mg g ⁻¹)	31,45	192,31
3		K _L (L mg ⁻¹)	2,23x10 ⁻²	5,21x10 ⁻⁴
4		R ²	0,9969	0,9809
5	Freundlich	n (g L ⁻¹)	4,85	1,56
6		K _F (mg g ⁻¹)	8,27	0,78
7		R ²	0,8110	0,9926

q_{max,exp} khả năng hấp phụ cực đại thực nghiệm, q_{max,cal} khả năng hấp phụ cực đại tính toán

Trong đó, ΔS (kJ mol⁻¹ K⁻¹), ΔH (kJ mol⁻¹) và ΔG (kJ mol⁻¹) lần lượt là những thay đổi về năng lượng tự do entropy, enthalpy và Gibb; C_e là nồng độ cân bằng (mg L⁻¹) của dung dịch curcumin; q_e là lượng chất curcumin được hấp phụ ở trạng thái cân bằng (mg g⁻¹); R là hằng số khí lý tưởng (8.314 J mol⁻¹ K⁻¹) và T là nhiệt độ (K).

Từ giá trị ln(q_e/C_e) so với 1/T (Hình 6), các thông số nhiệt động học hấp phụ curcumin lên MIL-100 (Fe) đã được tính toán và liệt kê trong Bảng 3. Năng lượng tự do (ΔG°) của sự hấp phụ curcumin trên MIL-100 ở nhiệt độ (303-333 K) là âm, enthalpy H° (-26,96 kJ mol⁻¹), entropy ΔS° (- 57,15 J mol⁻¹ K⁻¹).

Các giá trị âm của ΔG° chỉ ra rằng quá trình hấp phụ là tự phát trong phạm vi nhiệt độ được khảo sát. Giá trị enthalpy âm của ΔH° chỉ ra rằng sự hấp phụ của nghiên cứu này là một phản ứng tỏa nhiệt. Phù hợp với việc khả năng hấp phụ giảm đi khi tăng nhiệt độ hấp phụ. Ngoài ra, các giá trị âm của entropy (ΔS°) chỉ ra rằng giảm tính ngẫu nhiên của dung dịch curcumin sau khi hấp phụ lên vật liệu.

KẾT LUẬN

Vật liệu nano MIL-100 (Fe) có thể được tổng hợp dễ dàng ở nhiệt độ phòng trong thời gian ngắn với kết quả thu được các hạt nano đồng nhất, với kích thước hạt 50 nm. Hơn nữa, các hạt nano Fe-MOF này có hiệu quả trong quá trình hấp phụ lượng thừa curcumin. Các kết quả nghiên cứu động học và nhiệt động học cho thấy quá trình hấp phụ curcumin diễn ra nhanh chóng, là quá trình tự phát trong khoảng nhiệt độ khảo sát và là quá trình tỏa nhiệt. Vì vậy, vật liệu nano MIL-100 (Fe) có tiềm năng cao để làm vật liệu hấp phụ lượng thừa curcumin.

DANH MỤC CÁC TỪ VIẾT TẮT

FE-SEM: Field Emission Scanning Electronic Microscopy (kính hiển vi điện tử quét)
 FT-IR: Fourier-transform infrared spectroscopy (quang phổ hồng ngoại)
 H₃BTC: Benzene-1,3,5-tricarboxylic acid
 MOF: Meta-organic frameworks (vật liệu khung hữu cơ kim loại)
 NMOF: Nano meta-organic frameworks (vật liệu nano khung hữu cơ kim loại)
 PVP: Polyvinylpyrrolidone
 PXRD: Powder X-Ray Diffraction (nhiều xạ tia X dạng bột)
 SLN: Solid lipid nanoparticle (hạt nano lipid rắn)
 TGA: Thermogravimetric analysis (phân tích nhiệt trọng lượng vi sai)
 UV-VIS: Ultraviolet-visible spectroscopy (máy đo quang phổ tử ngoại-khả kiến)

XUNG ĐỘT LỢI ÍCH

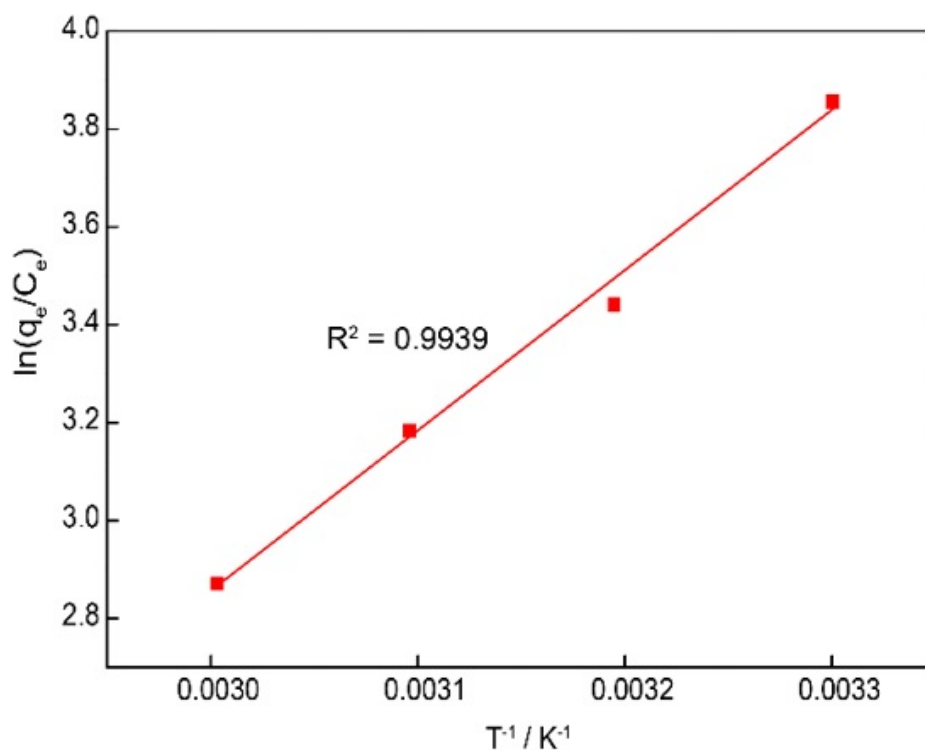
Các tác giả khẳng định không có xung đột lợi ích đối với các nghiên cứu, tác giả và xuất bản bài báo.

ĐÓNG GÓP CỦA CÁC TÁC GIẢ

Nghiên cứu này được thiết kế bởi tác giả Đoàn Lê Hoàng Tân và Đặng Thị Ý. Tác giả Nguyễn Hồ Thùy Linh, Đặng Thị Ý, Tạ Thị Kiều Hạnh và Nguyễn Thị Thu Trang tiến hành khảo sát thực nghiệm, thu thập số liệu và xử lý kết quả. Tác giả Nguyễn Thị Thu Trang, Nguyễn Hồ Thùy Linh, Phan Bách Thắng và Đoàn Lê Hoàng Tân tham gia viết bản thảo.

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Bộ Khoa học và Công nghệ Việt Nam trong khuôn khổ đề tài mã số ĐTĐL.CN-03/19.



Hình 6: Nhiệt động học của quá trình hấp phụ curcumin lên nano MIL-100 (Fe).

Bảng 3: Các thông số nhiệt động học hấp phụ cho quá trình hấp phụ curcumin lên MIL(Fe)-100

STT	T (K)	ΔG° (kJ mol ⁻¹)	ΔH° (kJ mol ⁻¹)	ΔS° (J mol ⁻¹ K ⁻¹)
1	303	-9,65	-26,96	-57,15
2	313	-9,08		
3	323	-8,51		
4	333	-7,93		

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- Molavi H, Zamani M, Aghajanzadeh M, Kheiri Manjili H, Danafar H, Shojaei A. Evaluation of UiO-66 metal organic framework as an effective sorbent for curcumin's overdose. *Applied Organometallic Chemistry*. 2018;32(4):e4221. Available from: <https://doi.org/10.1002/aoc.4221>.
- Basha SK, Dhandayuthabani R, Muzammil MS, Kumari VS. Solid lipid nanoparticles for oral drug delivery. *Materials Today: Proceedings*. 2020; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.04.109>.
- Mei Z, Chen H, Weng T, Yang Y, Yang X. Solid lipid nanoparticle and microemulsion for topical delivery of triptolide. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*. 2003;56(2):189–196. Available from: [https://doi.org/10.1016/S0939-6411\(03\)00067-5](https://doi.org/10.1016/S0939-6411(03)00067-5).
- Mai NX, Birault A, Matsumoto K, Ta HK, Intasa-ard SG, Morrison K, Thang PB, Doan TL, Tamanoi F. Biodegradable Periodic Mesoporous Organosilica (BPMO) Loaded with Daunorubicin: A Promising Nanoparticle-Based Anticancer Drug. *ChemMedChem*. 2020; PMID: 32020745. Available from: <https://doi.org/10.1002/cmdc.201900595>.
- Singco B, Liu LH, Chen YT, Shih YH, Huang HY, Lin CH. Approaches to drug delivery: Confinement of aspirin in MIL-100 (Fe) and aspirin in the de novo synthesis of metal-organic frameworks. *Microporous and mesoporous materials*. 2016;223:254–260. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2015.08.017>.
- Lajevardi A, Sadr MH, Yaraki MT, Badiei A, Armaghan M. A pH-responsive and magnetic Fe₃O₄@ silica@ MIL-100 (Fe)/ β -CD nanocomposite as a drug nanocarrier: loading and release study of cephalexin. *New Journal of Chemistry*. 2018;42(12):9690–9701. Available from: <https://doi.org/10.1039/C8NJ01375F>.
- Furukawa H, Cordova KE, O'Keeffe M, Yaghi OM. The chemistry and applications of metal-organic frameworks. *Science*;341(6149). Available from: <https://doi.org/10.1126/science.1230444>.
- Li H, Wang K, Sun Y, Lollar CT, Li J, Zhou HC. Recent advances in gas storage and separation using metal-organic frameworks.

- Materials Today. 2018;21(2):108–121. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2017.07.006>.
9. Nguyen DK, Lee JH, Doan TL, Nguyen TB, Park S, Kim SS, Phan BT. H₂ gas sensing of Co-incorporated metal-organic frameworks. *Applied Surface Science*. 2020;p. 146487. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.146487>.
 10. Nguyen LH, Nguyen TT, Dang YT, Tran PH, Le HDT. Microwave-assisted synthesis as an efficient method to enhance the catalytic activity of zr-based metal organic framework uio-66 in a heterocyclization reaction. *Asian Journal of Organic Chemistry*. 2019;8(12):2276–2281. Available from: <https://doi.org/10.1002/ajoc.201900556>.
 11. Song X, Yang P, Wu D, Zhao P, Zhao X, Yang L, Zhou Y. Facile synthesis of metal-organic framework UiO-66 for adsorptive removal of methylene blue from water. *Chemical Physics*. 2020;531:110655. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2019.110655>.
 12. Gulcay E, Erucar I. Metal-organic frameworks for biomedical applications. In *Two-Dimensional Nanostructures for Biomedical Technology*. Elsevier. 2020;p. 173–210. Available from: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-817650-4.00006-1>.
 13. Stillman M. *Biological Inorganic Chemistry. Structure and Reactivity*. Edited by Ivano Bertini, Harry B. Gray, Edward I. Stiefel and Joan S. Valentine. *Angewandte Chemie International Edition*. 2007;46(46):8741–8742. Available from: <https://doi.org/10.1002/anie.200785504>.
 14. Chen G, Leng X, Luo J, You L, Qu C, Dong X, Huang H, Yin X, Ni J. In Vitro Toxicity Study of a Porous Iron (III) Metal-Organic Framework. *Molecules*. 2019;24(7):1211. Available from: <https://doi.org/10.3390/molecules24071211>.
 15. Huxford RC, Della Rocca J, Lin W. Metal-organic frameworks as potential drug carriers. *Current opinion in chemical biology*. 2010;14(2):262–268. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.cbpa.2009.12.012>.
 16. Rojas S, Colinet I, Cunha D, Hidalgo T, Salles F, Serre C, Guilhou N, Horcajada P. Toward understanding drug incorporation and delivery from biocompatible metal-organic frameworks in view of cutaneous administration. *ACS Omega*. 2018;3(3):2994–3003. PMID: 29623304. Available from: <https://doi.org/10.1021/acsomega.8b00185>.
 17. Bhattacharjee A, Purkait MK, Gumma S. Doxorubicin loading capacity of MIL-100 (Fe): effect of synthesis conditions. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*. 2020;p. 1–10. Available from: <https://link.springer.com/article/10.1007/s10904-020-01456-2>.
 18. Taherzade SD, Soleimannejad J, Tarlani A. Application of metal-organic framework Nano-MIL-100 (Fe) for sustainable release of doxycycline and tetracycline. *Nanomaterials*. 2017;7(8):215. Available from: <https://doi.org/10.3390/nano7080215>.
 19. Simon-Yarza MT, Baati T, Paci A, Lesueur LL, Seck A, Chiper M, Gref R, Serre C, Couvreur P, Horcajada P. Antineoplastic busulfan encapsulated in a metal organic framework nanocarrier: first in vivo results. *Journal of Materials Chemistry B*. 2016;4(4):585–588. Available from: <https://doi.org/10.1039/C5TB02084K>.
 20. Sharma RA, Gescher AJ, Steward WP. Curcumin: the story so far. *European Journal of Cancer*. 2005;41(13):1955–1968. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.ejca.2005.05.009>.
 21. Aggarwal BB, Surh YJ, Shishodia S, editors. *The molecular targets and therapeutic uses of curcumin in health and disease*. Springer Science & Business Media. 2007;PMID: 17569205. Available from: <https://doi.org/10.1007/978-0-387-46401-5>.
 22. Rudd RA, Aleshire N, Zibbell JE, Gladden RM. Increases in drug and opioid overdose deaths-United States, 2000-2014. *Morbidity and mortality weekly report*. 2016;64(50 & 51):1378–1382. Available from: <https://www.jstor.org/stable/24856945>.
 23. Dang YT, Hoang HT, Dong HC, Bui KB, Nguyen LH, Phan TB, Kawazoe Y, Doan TL. Microwave-assisted synthesis of nano Hf- and Zr-based metal-organic frameworks for enhancement of curcumin adsorption. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2020;298:110064. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2020.110064>.
 24. Sun W, Zhai X, Zhao L. Synthesis of ZIF-8 and ZIF-67 nanocrystals with well-controllable size distribution through reverse microemulsions. *Chemical Engineering Journal*. 2020;289:59–64. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.12.076>.
 25. Wu H, Chua YS, Krungleviciute V, Tyagi M, Chen P, Yildirim T, Zhou W. Unusual and highly tunable missing-linker defects in zirconium metal-organic framework UiO-66 and their important effects on gas adsorption. *Journal of the American Chemical Society*. 2013;135(28):10525–10532. Available from: <https://doi.org/10.1021/ja404514r>.
 26. Molavi H, Hakimian A, Shojaei A, Raeeszadeh M. Selective dye adsorption by highly water stable metal-organic framework: Long term stability analysis in aqueous media. *Applied Surface Science*. 2018;445:424–436. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.03.189>.
 27. Soni S, Bajpai PK, Mittal J, Arora C. Utilisation of cobalt doped Iron based MOF for enhanced removal and recovery of methylene blue dye from waste water. *Journal of Molecular Liquids*. 2020;p. 113642. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.113642>.

Study of Curcumin Adsorption of Nano Fe-based Metal-Organic Framework

Trang Thi Thu Nguyen^{1,2}, Y Thi Dang¹, Linh Ho Thuy Nguyen^{1,2}, Hanh Thi Kieu Ta^{1,2}, Thang Bach Phan¹, Tan Le Hoang Doan^{1,*}



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

ABSTRACT

Highly porous and biocompatible nano metal-organic framework materials (NMOF) are increasingly being applied in biomedical fields, especially as pharmaceutical adsorbent materials. Curcumin, found in turmeric, is a widely common herb in Eastern which has recently used in many applications in supporting cancer treatment. In the synthesis of MOF materials, the use of surfactants allows to control the morphology, the process of crystal formation and development and particle size of the material. In this research, MIL-100 (Fe) nanomaterials were successfully synthesized at room temperature in the presence of polyvinylpyrrolidone surfactant (PVP) to control the nanoparticle size about 50 nm in size. The synthesized MOF structure and properties were analyzed by using characterization techniques, including powder X-ray diffraction (PXRD), fourier-transform infrared (FT-IR), thermal gravimetric analyses (TGA) and nitrogen isothermal adsorption-desorption at 77 K. The characterization results showed that MIL-100 (Fe) nanomaterials have high crystallinity, large surface area, and highly thermal stability. However, its particle size is very small, only about 50 nm. Curcumin adsorption studies exhibited that this material had the ability to adsorb curcumin with an adsorption capacity up to 64.36 mg g⁻¹. Kinetic and mechanism studies revealed that curcumin adsorption followed the pseudo-second model. In addition, thermodynamic studies proved that this was a spontaneous and exothermic adsorption process.

Key words: curcumin, drug adsorption, MIL-100 (Fe), nano metal–organic framework

¹Center for Innovative Materials and Architectures (INOMAR), Vietnam National University Ho Chi Minh City, Vietnam

²University of Science, Vietnam National University Ho Chi Minh City, Vietnam

Correspondence

Tan Le Hoang Doan, Center for Innovative Materials and Architectures (INOMAR), Vietnam National University Ho Chi Minh City, Vietnam

Email: dlhtan@inomar.edu.vn

History

- Received: 17-7-2020
- Accepted: 9-11-2020
- Published: 04-12-2020

DOI : 10.32508/stdjns.v4i4.927



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 : Nguyen T T T, Dang Y T, Nguyen L H T, Ta H T K, Phan T B, Doan T L H. **Study of Curcumin Adsorption of Nano Fe-based Metal-Organic Framework.** *Sci. Tech. Dev. J. - Nat. Sci.*; 4(4):878-887.