NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO VẬT LIỆU COMPOSITE THÂN THIỆN MÔI TRƯỜNG TRÊN CƠ SỞ GRAPHENE OXIDE VÀ NANOCELLULOSE TỰ NHIÊN

RESEARCH AND MANUFACTURE ENVIRONMENTALLY FRIENDLY NANOCOMPOSITES BASED ON GRAPHENE OXIDE AND NATURAL NANOCELLULOSE

DOI: http://doi.org/10.57001/huih5804.2024.095

TÓM TẮT

Trong nghiên cứu này, vật liệu màng nanocomposite đã được chế tạo trên cơ sở graphene oxide (GO) và nanocellulose vi khuẩn (BC). Trong đó, nanocellulose vi khuẩn được chế tạo từ sinh khối thạch dừa thô, sợi cellulose có đặc điểm bề mặt sạch, nhẵn và đặc biệt vẫn giữ được cấu trúc tự nhiên, các sợi đan xen móc dối tạo nên cấu trúc vật liệu nano 3D. Màng BC/GO có khả năng ổn định nước tốt, độ bền cơ học cao, cũng như độ dẻo dai được cải thiện, đảm bảo khả năng ứng dụng trong công nghiệp, trong đó có ứng dụng phân tách, hấp phụ ion kim loại nặng trong nước môi trường nước. Do đó, vật liệu màng composite trên cơ sở BC và GO là một trong các vật liệu có triển vọng cho các ứng dụng như màng lọc ion kim loại trong môi trường nước, công nghiệp thực phẩm, y sinh, dược phẩm và các lĩnh vựa khác.

Từ khóa: Nanocomposite, graphene oxide (GO), nanocellulose vi khuẩn.

ABSTRACT

In this study, nanocomposite film materials were fabricated based on graphene oxide (GO) and bacterial nanocellulose (BC). In which bacterial nanocellulose is made from raw coconut jelly biomass, cellulose fibers have clean, smooth and special surface characteristics that still retain their natural structure, and the fibers are interwoven to create a 3D nanomaterial structure. BC/GO films have good water stability, high mechanical strength, as well as improved toughness, ensuring industrial applicability, including separation and adsorption of metal ions. heavy in water aquatic environment. Therefore, composite membrane materials based on BC and GO are one of the promising materials for applications such as metal ion filtration membranes in the aquatic environment, food industry, biomedical, pharmaceutical and other Fields other barn.

Keywords: Nanocomposites, graphene oxide (GO), bacterial nanocellulose (BC).

¹Khoa Công nghệ Hoá, Trường Đại học Công nghiệp Hà Nội ^{*}Email: anhnt@haui.edu.vn Ngày nhận bài: 01/8/2023 Ngày nhận bài sửa sau phản biện: 25/11/2023 Ngày chấp nhận đăng: 25/3/2024

1. GIỚI THIỆU

Các vật liệu nano-cacbon, chẳng hạn như ống nano carbon một chiều (1D) (CNT) và graphene hai chiều (2D) (GE)

Nguyễn Tuấn Anh^{1,*}, Trần Đức Việt Anh¹, Đào Kim Dung¹, Nguyễn Thị Thanh Huyền¹, Lưu Hoa Sim¹, Lê Thị Thuỳ¹

và graphene oxit (GO), được cho là những vật liệu có nhiều triển vọng cho kỹ thuật mô và tái tạo, các ứng dụng y học nhờ diện tích bề mặt riêng lớn, độ xốp cao và tính chất cơ học cao của chúng [1-7]. Trong số các vật liệu nano carbon trên, GO được coi là vật liệu có triển vọng cho các ứng dụng sinh học nhờ khả năng tương thích sinh học cao, khả năng phân tán trong nước tốt hơn GE và có nhiều nhóm chức ở bề mặt [8-12]. Hơn nữa, GO có thể hỗ trợ và tăng mức độ bám dính, tính chất tương tác sinh học và khả năng tương hợp với các tế bào đông vật có vú khác nhau [12-15]. Mặc dù có khả năng hòa tan trong nước, GO có xu hướng tổng hợp trong môi trường sinh lý do liên kết không đặc hiệu với protein [16], điều này chắc chắn sẽ làm giảm hiệu quả củng cố của nó khi được sử dụng làm chất độn kích thước nano trong vật liệu nano dựa trên cơ sở GO. Để tận dụng hết khả năng phân tán tốt của nó trong nước, GO đã được sử dụng để hiệp lực với một số loại polymer tự nhiên, cellulose vi khuẩn (BC), để tạo thành vật liệu nano BC/GO. Ví dụ, Feng và công sư [17] đã điều chế nanocompozit BC/GO bằng cách trôn cơ học các mảnh BC với dụng dịch phân tán nước GO. Các nanocompozit thu được cho thấy đô bền kéo là 242MPa ở trạng thái khô (5 wt% GO), cải thiện 22% so với BC trần (198MPa). Lưu và cộng sự [18] đã điều chế một nanocompozit BC/GO (ở trang thái khô) với đô bền kéo 18,48MPa bằng phương pháp liên kết ngang một bước. Tuy nhiên, trong cả hai trường hợp, các nanocompozit thu được đã phá vỡ cấu trúc ba chiều (3D) nội tại của BC, đây là đặc điểm quý giá nhất để phân biệt nó với các polyme tự nhiên khác. Việc kết hợp GE hoặc CNTs vào lõi bên trong của mạng 3D BC, bằng cách lọc hoặc ngâm sau trong dung dịch GE hoặc CNTs, là một thách thức do thiếu các lỗ xốp lớn trong BC nguyên sinh [19]. Vật liệu tổng hợp nano BC/GO (ở trạng thái khô) cho thấy tính chất cơ học cao và độ dẫn điện được cải thiện, so với vật liệu của BC nguyên sơ [20, 21]. Trong quá trình ngâm sau xử lý cũng như quá trình tổng hợp tại chỗ đều không thể cho phép GO thâm nhập vào khu vực bên trong của mạng BC khi hydrogel BC/GO dày hơn 2mm. Do đó, việc nghiên cứu để cải thiện sự phân tán đồng đều của GO trong ma trận BC tích hợp 3D, đặc biệt khi cần có các sản phẩm BC/GO có độ dày phù hợp là rất cần thiết.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Hoá chất

Thạch dừa cung cấp bởi Công ty dừa Minh Tâm, Bến Tre, Việt Nam. Thạch dừa Việt Nam với hàm lượng khô 10% trọng lượng, 90% trọng lượng nata-de-coco là nước. Ethanol 99,8%, NaOH và acetone được mua từ Sigma Aldrich (Việt Nam). GO phân tán trong nước ở nồng độ 0,5mg.mL⁻¹ (Sigma Aldrich, Việt Nam).

2.2. Phương pháp nghiên cứu

2.2.1. Chế tạo màng BC, BC-GO

Quy trình xử lý BC thô bằng phương pháp kiềm

BC thô ban đầu cho rửa qua với nước cất sau cho nước cất ngập thạch dừa đun sôi trong vòng 60 phút, nhiệt độ từ 75 - 80°C. Sau khi đun sôi với nước cất, tiếp tục đun thạch dừa với NaOH ở nồng độ 2N và thời gian là 60 phút ở nhiệt độ 75 - 80°C. Thạch dừa được rửa bằng nước máy liên tục cho đến khi miếng thạch không làm đổi màu của giấy quì. Rửa lại bằng nước cất và đun sôi trong khoảng thời gian 45 - 60 phút nữa.



Hình 1. Quy trình chế tạo màng BC từ thạch dừa

Chế tạo màng BC: Cho một lượng etanol ngập BC rồi đem xay trong máy sinh tố khoảng 30 phút, sau đó hỗn hợp được lọc hút chân không. Qúa trình trên được lặp lại ba lần. Kết quả thu được BC ngậm 80% ethanol dạng nhũ và BC ngậm 20% ethanol dạng màng (hình 1).

Bảng 1.	. Tỷ lê BC/GO troi	ng chế tạo	vât liêu
- a			

Vật liệu	V _{BC} /V _{GO}
BC/GO-1	1:1
BC/GO-2	2:1
BC/GO-3	3:1

Màng BC sau đó được đem đi xác định tính chất cơ học và hình thái cấu trúc. Dung dịch BC + ethanol được xác định bằng V_{BC} .

Chế tạo màng BC/GO: Màng BC/GO được chế tạo theo tỷ lệ ở bảng 1. Hỗn hợp vật liệu được khuấy ở tốc độ 1500 vòng/phút, sau đó tiến hành rung siêu âm ở 65^oC trong 90 phút. Hỗn hợp sau đó được lọc hút chân không, vật liệu để khô ở điều kiện nhiệt độ phòng và sau 7 ngày ổn định mẫu được đem đi xác định hình thái cấu trúc, tính chất cơ học (hình 2).



Hình 2. Quy trình chế tạo màng BC từ thạch dừa có mặt GO ở các tỷ lệ chế tạo khác nhau, BC/GO: 1/1, 2/1 và 3/1

2.2.2. Các phương pháp nghiên cứu

 Phương pháp nghiên cứu cấu trúc hình thái vật liệu:
Hình thái của các mẫu được tiến hành bằng kính hiển vi điện tử quét tại Viện vệ sinh dịch tễ TW; Máy SEM (IMS-NKL) tại Viện Công nghệ Vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam; Máy SEM (SEl, 3.0kV), Viện Kỹ thuật Nhiệt đới, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

 - Phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FTIR) được ghi lại bằng cách sử dụng FTS 2000 FTIR (Varian) sử dụng KBr Viên nén được tạo ra bằng cách nén bột KBr trộn với một lượng nhỏ mẫu BC.

 Phân tích nhiệt khối lượng (TGA) được thực hiện trên máy DTG-60H, Shimadzu (Nhật Bản) với tốc độ gia nhiệt 10°C/phút, trong điều kiện không khí với tốc độ dòng 20 cm³/phút thực hiện tại Bộ môn Hóa lý, Khoa Hóa học, Trường Đại học Sư phạm Hà Nội.

 Độ bền kéo của màng được xác định theo tiêu chuẩn ASTM D882, trên máy đo LLOYD 0,5kN của Anh với tốc độ kéo 2 mm/phút, nhiệt độ phòng, độ ẩm 50%.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Tính chất cơ học của vật liệu BC, BC/GO

Tính chất cơ học của BC, GO và BC/GO đã được thử nghiệm dưới tải trọng kéo (hình 3). Từ các kết quả trình bày ở hình 3, cho thấy xu hướng tăng của tải trọng cực đại và xu hướng giảm biến dạng khi đứt với sự gia tăng hàm lượng GO. Dữ liệu được trình bày trong hình 3 chứng minh rằng độ bền kéo và mô đun của BC, GO và các vật liệu nanocompozit BC/GO được cải thiện đáng kể so với BC và GO và những cải tiến này phụ thuộc vào hàm lượng GO. Hình 3 cũng cho thấy xu hướng biến dạng ngược lại khi đứt với hàm lượng GO so với độ bền kéo và mô đun, như mong đợi.

Trong ba mẫu BC/GO, mẫu BC/GO-3 có độ bền kéo cao nhất (2,79 \pm 0,02MPa) và mô đun (37,09 \pm 0,2MPa), lần lượt gấp 2,4 (142,60%) và 3,6 (262,46%) lần so với mẫu BC. Hơn nữa, các cải tiến cũng cao hơn so với các dữ liệu được báo cáo khác. Ví dụ, Liang và cộng sự [23] đã quan sát thấy độ bền kéo tăng 76% và mô đun Young cải thiện 62% khi 0,7% trọng lượng GO được thêm vào trong ma trận poly(vinyl alcohol). Trương và cộng sự [24] tuyên bố độ bền kéo tăng 132% và độ bền nén cải thiện 36% khi 0,8% trọng lượng GO được kết hợp trong hydrogel poly(vinyl alcohol).





Hình 3. Độ bền kéo và Modulus kéo của vật liệu: BC, GO, BC/GO

3.2. Hình thái cấu trúc của vật liệu

Kết quả hình thái cấu trúc của các vật liệu được trình bày như hình 4. Từ kết quả hình ảnh SEM của BC (hình 4) cho thấy rõ các sợi BC nano, kích thước dao động 30 đến 45nm. Và quy trình tinh chế hai bước được mô tả để sản xuất các mẫu cellulose vi khuẩn (BC) không có tạp chất, như được thể hiện bằng hình ảnh SEM. Cấu trúc nano mạng xốp 3D là điển hình của BC nguyên bản.





Hình 4. Hình ảnh SEM của vật liêu BC

Hình 5 hiển thị cấu trúc nano liên kết xốp 2D điển hình của BC/GO. Như đã thấy trong hình 5, GO được phân phối đồng đều trong mạng BC ở BC/GO-1, BC/GO-2 và BC/GO-3. Cấu trúc sợi nano với diện tích bề mặt lớn như vậy phù hợp cho việc gia tăng tính chất cơ học cũng như các tính chất khác. Sau khi kết hợp GO, cấu trúc sợi nano vẫn được giữ lại trong BC/GO-3 điều này có thể giải thích một phần tính chất cơ học của vật liệu này được nâng cao cải thiện đáng kể so với các vật liệu còn lại đặc biệt là vật liệu BC nguyên bản.



(BC/G0-1)



(BC/G0-2)





3.3. Tính chất nhiệt của vật liệu

Từ kết quả hình 6 cho thấy, nhiệt độ mà vật liệu phân huỷ mạnh nhất là 333,85°C và 499,32°C. Ở 333,85°C vật liệu phân huỷ 55,171% (5,591gmg), giảm 30,59% ở giai đoạn 400°C đến 600°C. Kết quả cho thấy GO cải thiện đáng kể độ ổn định nhiệt của vật liệu tổng hợp BC/GO. Tuy nhiên, một cách thuyết phục, vật liệu tổng hợp BC/GO đã chuẩn bị có thể được cho là có mức độ duy trì khối lượng tốt đến khá ở nhiệt độ cao hơn.





3.4. Đặc trưng phổ hồng ngoại của vật liệu

Hóa học bề mặt của vật liệu nano BC/GO đã được kiểm tra bằng phân tích FTIR (hình 7). Trong phổ của BC, các pic đặc trưng (3337,96; 2894,3; 1425,46 và 1054,14cm⁻¹ do liên kết –OH, dao động kéo dãn không đối xứng của C–H, biến dạng góc không đối xứng của C–H. quan sát thấy các liên kết và sự kéo dài cầu phản đối xứng của C–O–C. Trong quang phổ của GO, quan sát thấy ba đỉnh, có tâm ở 3233, 1716 và 1657cm⁻¹, tương ứng với các dao động kéo dài của các liên kết O–H, C=O và C=C. Sự hấp thụ đặc trưng chính của GO và BC cũng được ghi nhận trong vật liệu nano BC/GO.



Hình 7. Phổ hồng ngoại của vật liệu BC/GO-2

Cần lưu ý rằng cường độ cực đại của nhóm –OH (3337cm⁻¹) giảm khi tăng hàm lượng GO trong vật liệu nano BC/GO so với cường độ quan sát được với BC nguyên chất. Ngoài ra, một cực đại cường độ cao ở 1579 cm⁻¹ được ghi nhận và cường độ của nó tăng theo hàm lượng GO. Điều này có thể chỉ ra sự tương tác mạnh (liên kết hydro) giữa BC và GO, gây ra sự dịch chuyển xuống của dải nhóm GO C=O. Sự hình thành liên kết hydro rất quan trọng để tăng cường tính chất cơ học của vật liệu tổng hợp BC/GO.

3.5. XRD của vật liệu BC/GO



Hình 8. XRD của vật liệu BC/GO

Cấu trúc tinh thể của các mẫu đã chuẩn bị được đặc trưng bởi nhiễu xạ tia X của cellulose, được trình bày trong Hình 8. Các đỉnh điển hình có thể dễ dàng quan sát được trong các mẫu của BC; $2\theta = 14,2^{\circ}$; 23,1° và một đỉnh nhỏ ở 28°, phù hợp với các mặt phẳng nhiễu xạ (110) và (200) của cellulose I. BC/GO thể hiện các đỉnh nhiễu xạ tương tự ở 2 θ = 14,1°; 22,8° và một đỉnh nhỏ đạt cực đại ở 28° với cường độ cao hơn bằng cách nào đó mà không có sự dịch chuyển đáng kể nào của các đỉnh hoặc không có sự xuất hiện của các đỉnh mới.

Cường độ cao hơn có thể được quy cho việc đưa GO lên bề mặt BC khi chúng (GO) phân tán đều trên bề mặt bên trong ma trận BC. Điều này cũng khẳng định sự biến tính hóa lý của BC, giúp nâng cao mức độ kết tinh của BC lên khoảng 20 - 30%. Sự biến đổi hóa học chủ yếu xảy ra ở bề mặt của sợi cellulose.

4. KẾT LUẬN

Nghiên cứu này đã chế tạo thành công vật liệu màng composite trên cơ sở graphene oxit và celulose vi khuẩn. Celulose vi khuẩn được phân tách từ khối thạch dừa nguyên liệu sẵn có trong nước. Cấu trúc của sợi sạch, bề mặt nhẵn thông qua phương pháp xử lý hoá học đồng thời cấu trúc của sợi vẫn được giữ nguyên, đó là các sợi đan xen móc dối tạo nên cấu trúc vật liệu nano 3D và chính cấu trúc tự nhiên trên đã đem lại nhiều tính chất quý của vi sợi cellulose.

Vật liệu chế tạo được BC/GO có tính chất cơ học vượt trội so với vật liệu BC và GO, độ bền kéo cao nhất (2,79 \pm 0,02MPa) và mô đun (37,09 \pm 0,2MPa), lần lượt gấp 2,4 (142,60%) và 3,6 (262,46%) lần so với mẫu BC. Kết quả phân tích SEM và TGA cho thấy vật liệu có cấu trúc nano dạng 3D và BC đã nâng cao tính chất cơ học của vật liệu.

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Khoa Công nghệ Hoá, Trường Đại học Công nghiệp Hà Nội.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1]. N. Dubey, R. Bentini, I. Islam, T. Cao, A. H. C. Neto, V. Rosa, "Graphene: a versatile carbon-based material for bone tissue engineering," *Stem Cells Int.* 2015, 804213, 2015.

[2]. S. Goenka, V. Sant, S. Sant, "Graphene-based nanomaterials for drug delivery and tissue engineering," *J. Control. Release* 173, 75-88, 2014.

[3]. M. Gu, Y. S. Liu, T. Chen, F. Du, X. H. Zhao, C. Y. Xiong, Y. S. Zhou, "Is graphene a promising nano-material for promoting surface modification of implants or scaffold materials in bone tissue engineering?," *Tissue Eng. Part B* 20(5), 477-491, 2014.

[4]. G. Lalwani, A. Gopalan, M. D'Agati, J. S. Sankaran, S. Judex, Y. X. Qin, B. Sitharaman, "Porous three-dimensional carbon nanotube scaffolds for tissue engineering," *J. Biomed. Mater. Res. Part A* 103(10), 3212-3225, 2015.

[5]. P. Newman, Z. Lu, S. I. Roohani-Esfahani, T. L. Church, M. Biro, et al., "Porous and strong three-dimensional carbon nanotube coated ceramic scaffolds for tissue engineering," *J. Mater. Chem. B* 3(42), 8337-8347, 2015.

[6]. D. A. Stout, "Recent advancements in carbon nanofiber and carbon nanotube applications in drug delivery and tissue engineering," *Curr. Pharm. Des.* 21(15), 2037-2044, 2015.

[7]. O. Akhavan, "Graphene scaffolds in progressive nanotechnology/ stem cell-based tissue engineering of the nervous system," *J. Mater. Chem. B* 4(19), 3169-3190, 2016.

KHOA HỌC CÔNG NGHÊ

[8]. H. Wen, C. Yin, A. Du, L. Deng, Y. He, L. He, "Folate conjugated PEGchitosan/graphene oxide nanocomplexes as potential carri- ers for pH-triggered drug release," *J. Control. Release* 213, e44-e45, 2015.

[9]. H. Yang, D. H. Bremner, L. Tao, H. Li, J. Hu, L. Zhu, "Car- boxymethyl chitosan-mediated synthesis of hyaluronic acid-tar- geted graphene oxide for cancer drug delivery," *Carbohydr. Polym.* 135, 72-78, 2016.

[10]. T. H. Tran, H. T. Nguyen, T. T. Pham, J. Y. Choi, H. G. Choi, C. S. Yong, J. O. Kim, "Development of a graphene oxide nanocarrier for dual-drug chemo-phototherapy to overcome drug resistance in cancer," *ACS Appl. Mater. Interfaces* 7(51), 28647-28655, 2015.

[11]. Y. Jin, J. Wang, H. Ke, S. Wang, Z. Dai, "Graphene oxide mod- ified PLA microcapsules containing gold nanoparticles for ultrasonic/CT bimodal imaging guided photothermal tumor therapy," *Biomaterials* 34(20), 4794-4802, 2013.

[12]. C. Chung, Y. K. Kim, D. Shin, S. R. Ryoo, B. H. Hong, D. H. Min, "Biomedical applications of graphene and graphene oxide," *Acc. Chem. Res.* 46(10), 2211-2224, 2013.

[13]. H. Bai, C. Li, G. Shi, "Functional composite materials based on chemically converted graphene," *Adv. Mater.* 23(9), 1089-1115, 2011.

[14]. X. Shi, H. Chang, S. Chen, C. Lai, A. Khademhosseini, H. Wu, "Regulating cellular behavior on few-layer reduced graphene oxide films with well-controlled reduction states," *Adv. Funct. Mater.* 22(4), 751-759, 2012.

[15]. Y. Zhang, T. R. Nayak, H. Hong, W. Cai, "Graphene: a versatile nanoplatform for biomedical applications," *Nanoscale* 4(13), 3833-3842, 2012.

[16]. X. T. Zheng, X. Q. Ma, C. M. Li, "Highly efficient nuclear delivery of anticancer drugs using a bio-functionalized reduced graphene oxide," *J. Colloid Interface Sci.* 467, 35-42, 2016.

[17]. Y. Feng, X. Zhang, Y. Shen, K. Yoshino, W. Feng, "A mechan- ically strong, flexible and conductive film based on bacterial cellulose/graphene nanocomposite," *Carbohydr. Polym.* 87(1), 644-649, 2012.

[18]. Y. Liu, J. Zhou, E. Zhu, J. Tang, X. Liu, W. Tang, "Facile syn- thesis of bacterial cellulose fibres covalently intercalated with graphene oxide by one-step cross-linking for robust supercapacitors," *J. Mater. Chem.* C 3(5), 1011-1017, 2015.

[19]. C. Gao, Y. Wan, C. Yang, K. Dai, T. Tang, H. Luo, J. Wang, "Preparation and characterization of bacterial cellulose sponge with hierarchical pore structure as tissue engineering scaffold," *J. Porous Mater.* 18(2), 139-145, 2011.

[20]. Nguyen Tuan Anh, Pham Thi Lanh, "Preparation of biocomposite materials based on epoxy and bacterial cellulose," *Journal of Science and Technology, Hanoi University of Industry*, 45, 32-37, 2018.

[21]. Tuan Anh Nguyen, Xuan Canh Nguyen, "Bacterial Cellulose-Based Biofilm Forming Agent Extracted from Vietnamese Nata-de-Coco Tree by Ultrasonic Vibration Method: Structure and Properties," *Journal of Chemistry*, 1-10, 2022.

[22]. J. Liang, Y. Huang, L. Zhang, Y. Wang, Y. Ma, T. Guo, Y. Chen, "Molecularlevel dispersion of graphene into poly(vinyl alcohol) and effective reinforcement of their nanocomposites," *Adv. Funct. Mater.* 19(14), 2297-2302, 2009.

[23]. L. Zhang, Z. Wang, C. Xu, Y. Li, J. Gao, W. Wang, Y. Liu, "High strength graphene oxide/polyvinyl alcohol composite hydrogels," *J. Mater. Chem.* 21(28), 10399-10406, 2011.

AUTHORS INFORMATION

Nguyen Tuan Anh, Tran Duc Viet Anh, Dao Kim Dung, Nguyen Thi Thanh Huyen, Luu Hoa Sim, Le Thi Thuy

Faculty of Chemical Technology, Hanoi University of Industry, Vietnam