

NGHIÊN CỨU LỰC KHỬ CỦA DỊCH CHIẾT QUẢ NHÀU ỨNG DỤNG LÀM CHẤT KHỬ TRONG TỔNG HỢP XANH VÀNG NANO

Đặng Xuân Dụ^{1*}, Nguyễn Thị Ngọc Thúy¹, Trần Thị Minh Mẫn¹, Trịnh Đức Tiến²

¹ Khoa Sư phạm Khoa học Tự nhiên, Trường Đại học Sài Gòn, Việt Nam

² Trường THPT Hùng Vương, Đắk Nông, Việt Nam

* Tác giả liên hệ Đặng Xuân Dụ <dangxuandu@sgu.edu.vn>

(Ngày nhận bài: 15-09-2023; Hoàn thành phản biện: 15-12-2023; Ngày chấp nhận đăng: 24-01-2024)

Tóm tắt. Lực khử của dịch chiết quả nhàu đã được đánh giá bằng phương pháp ferricyanide, phổ hồng ngoại (FT-IR) và hoạt tính bắt gốc tự do ABTS^{•+} để ứng dụng tổng hợp xanh vàng nano. Kết quả cho thấy mẫu dịch chiết ở nồng độ 75 mg/mL (McFE75) được bảo quản trong 2 ngày cho lực khử tốt nhất. Carboxyl, amine và hydroxyl là những nhóm chức chính trong thành phần của McFE75. Các hạt vàng nano đã được tổng hợp bằng cách sử dụng mẫu McFE75 như một chất khử theo tỉ lệ thể tích McFE75/Au³⁺ 1 mM là 1:10. Phương pháp phổ UV-vis, TEM và SEM được sử dụng để theo dõi sự hình thành và hình thái của các hạt vàng nano. Phương pháp thế Zeta được sử dụng để đánh giá độ bền của hệ keo. Kết quả cho thấy thời gian 110 phút là phù hợp để chế tạo hệ keo vàng nano ở nhiệt độ phòng. Kích thước hạt thu được khoảng 17 nm, thế Zeta = -14,2 mV. Hệ keo vàng nano thu được khá bền. Sau 2,5 tháng lưu giữ, kích thước hạt và thế Zeta lần lượt là 26 nm và -6,5 mV.

Từ khóa: Hạt vàng nano, dịch chiết quả nhàu, tổng hợp xanh

Study on reducing power of *Morinda citrifolia* L. Fruit Extract (McFE) as a reduced agent in the green synthesis of gold nanoparticles

Dang Xuan Du^{1*}, Nguyen Thi Ngoc Thuy¹, Tran Thi Minh Man¹, Trinh Duc Tien²

¹ Faculty of Natural Sciences Pedagogy, Sai Gon University, Vietnam

² Hung Vuong High School, Dak Nong, Vietnam

* Correspondence to Dang Xuan Du <dangxuandu@sgu.edu.vn>

(Received: 15 September 2023; Revised: 15 December 2023; Accepted: 24 January 2024)

Abstract. The reducing power of *Morinda citrifolia* L. Fruit Extract (McFE) for the green synthesis of gold nanoparticles was evaluated by ferricyanide method, infrared spectroscopy (FT-IR) and ABTS^{•+} free radical scavenging activity. The results showed that the extract sample at the concentration of 75 mg/mL (McFE75) stored for 2 days gave the highest reducing power. FTIR spectroscopy indicated the involvement of carboxyl, amine and hydroxyl groups in the the composition of McFE75. Gold nanoparticles (AuNPs) were green synthesized using McFE75 as a reducing agent with a volume ratio of McFE75/Au³⁺ 1 mM of 1:10. The UV-vis spectroscopy, TEM and SEM methods were used to monitor the formation and morphology of AuNPs. The Zeta potential method was used to evaluate the stability of the gold colloidal system. The results showed that the time of 110 minutes was suitable to fabricate the gold nano colloidal system at room temperature. The size of obtained AuNPs was of about 17 nm,

Zeta potential = -14.2 mV. The obtained nano gold colloidal system was quite stable. After 2.5 months of storage, the size and Zeta potential of AuNPs were 26 nm and -6.5 mV, respectively.

Keywords: Gold nanoparticles, *Morinda citrifolia* L. Fruit Extract, Green synthesis

1 Mở đầu

Vàng nano là một trong những vật liệu được quan tâm nghiên cứu tương đối rộng rãi [1]. Dung dịch keo vàng nano thể hiện tính chất quang học thông qua hiện tượng cộng hưởng plasmon (SPR) mạnh mẽ và có độ ổn định tương đối cao. Vàng nano có một số cấu trúc như dạng thanh, dây nano, dạng cầu, kim tự tháp, ngũ giác, lục giác... [1]. Có rất nhiều cách để tổng hợp vàng nano như khử hóa học [2], phương pháp sinh học [3], [4], hay phương pháp bay hơi vật lý [5] ... Tuy nhiên, việc tổng hợp vàng nano theo phương pháp vật lý và hóa học thông thường có một số nhược điểm như tiêu tốn năng lượng, điều kiện tổng hợp phức tạp, sử dụng hóa chất nguy hiểm... Do đó, việc tổng hợp vàng nano bằng tác nhân khử có nguồn gốc từ thực vật đã thu hút rất nhiều sự quan tâm nghiên cứu do thân thiện với môi trường, tiết kiệm chi phí và ít chứa hóa chất độc hại [1]. Một số loài thực vật như chuối [6], chùm ngây [7], rễ cây nhàu [8] ... đã được sử dụng để tổng hợp xanh các hệ keo vàng nano. Độ ổn định của hệ keo vàng nano được điều chế từ dịch chiết thực vật là một yếu tố quan trọng quyết định đến khả năng ứng dụng của loại vật liệu này vào các lĩnh vực như y sinh và xúc tác. Tuy nhiên, các nghiên cứu theo định hướng này thường rất ít đề cập đến độ ổn định của các hệ keo vàng nano.

Cây nhàu (*Morinda citrifolia* L.) là một loài thực vật bậc cao khá phổ biến ở Việt Nam, có nhiều giá trị dinh dưỡng và y sinh. Thành phần chủ yếu của quả nhàu bao gồm các acid amine, flavonoid và vitamine [9], rất có tiềm năng làm chất khử cũng như ổn định hệ keo vàng nano. Gần đây, xu hướng sử dụng dịch chiết thực vật để tổng hợp vàng nano đã thu hút được sự quan tâm của cộng đồng nghiên cứu [6], [7], [8], [9]. Tuy

nhien, lực khử hay hoạt tính chống oxy hóa của các hệ dịch chiết thường rất ít được đề cập.

Trong nghiên cứu này, khả năng khử của dịch chiết quả nhàu theo nồng độ và thời gian lưu giữ đã được khảo sát. Hệ keo vàng nano cũng được tổng hợp bằng cách sử dụng dịch chiết quả nhàu làm chất khử. Hình thái, cấu trúc, kích thước của hạt, cũng như độ ổn định của hệ keo vàng nano và thời gian tổng hợp của vật liệu cũng đã được khảo sát.

2 Thực nghiệm

2.1 Nguyên liệu và hóa chất

Quả nhàu khô đã qua xử lý được cung cấp bởi Công ty TNHH Đầu Tư và Công Nghệ Hương Nam, Tp. Vũng Tàu. $K_4[Fe(CN)_6]$, CCl_3COOH , Na_2HPO_4 , NaH_2PO_4 ở dạng tinh khiết phân tích. $HAuCl_4.3H_2O$ là sản phẩm của Mecrk, Đức.

2.2 Chuẩn bị dịch chiết quả nhàu

Cân m gam bột quả nhàu khô. Thêm vào bột 200 mL nước cất 2 lần. Dung dịch sau đó được đun khuấy liên tục trên bếp từ ở 80 °C trong 5 phút. Lọc dung dịch, loại bỏ lớp nước phía trên để thu được dịch chiết (McFE). Để nguội, bảo quản mẫu ở nhiệt độ 4 °C và sử dụng trong một tuần [8]. Trong nghiên cứu này, bột nhàu lần lượt được cân ở các khối lượng $m = 5, 10, 15$ và 20 g để thu được McFE có nồng độ lần lượt tương ứng là 25, 50, 75, 100 mg/mL.

2.3 Đo lực khử của dịch chiết

Lực khử của các mẫu dịch chiết có nồng độ khác nhau được xác định theo phương pháp ferricyanide [10]. 1 mL McFE được thêm vào 2,5

mL đệm phosphate (200 mM, pH = 6,6), sau đó thêm 2,5 mL Potassium ferricyanide. Hỗn hợp này được ủ trong 20 phút ở 50 °C trong nồi cách thủy. Tiếp theo, 2,5 mL Trichloroacetic acid 10% được thêm vào rồi li tâm ở tốc độ 3000 vòng/phút trong 10 phút. 2,5 mL dung dịch lớp trên được trộn với 0,5 mL Ferric chloride 0,1% và 2,5 mL nước cất. Dung dịch tạo thành được đo phổ UV-vis để đánh giá lực khử.

Ảnh hưởng của thời gian bảo quản đến lực khử của mẫu McFE cũng được khảo sát bằng phương pháp ferricyanide trong 5 ngày liên tiếp đối với mẫu McFE có nồng độ ứng với lực khử cao nhất để lựa chọn thời gian phù hợp cho việc tổng hợp vàng nano.

2.4 Đo hoạt tính bắt gốc tự do ABTS^{•+} của dịch chiết

Hoạt tính bắt gốc tự do của các mẫu McFE được đo bằng cách hòa tan 2,2'-azino-bis(3-ethylbenzothiazoline-6-sulphonic) (ABTS^{•+}) có nồng độ 7,4 mM trong nước. Dùng 10 mL dung dịch ABTS^{•+} 7,4 mM trộn với 10 mL dung dịch K₂S₂O₈ 2,6 mM để tạo gốc tự do ABTS^{•+}. Dung dịch ABTS^{•+} được để yên trong bóng tối qua đêm ở nhiệt độ phòng, sau đó được pha loãng bằng nước cất theo tỉ lệ 1:20 (v/v) để thu được độ hấp thụ trong khoảng 1,0 ± 0,1 ở bước sóng 734 nm.

Các mẫu McFE có nồng độ khác nhau được nghiên cứu hoạt tính bắt gốc tự do theo nồng độ. Dùng pipette lấy 0,6 mL dung dịch mẫu cho vào curvet chứa 1 mL dung dịch ABTS^{•+} (mẫu đối chứng sử dụng 0,6 mL nước cất). Hiệu suất (H%) bắt gốc tự do được tính theo phương trình sau [11]:

$$H(\%) = \frac{OD_{AC} - OD_{AS}}{OD_{AC}}$$

trong đó, OD_{AC} là độ hấp thụ quang của mẫu đối chứng (nước cất và ABTS^{•+}), OD_{AS} là độ hấp thụ quang của mẫu khảo sát (McFE và ABTS^{•+}).

2.5 Tổng hợp và đánh giá độ bền của vàng nano sử dụng McFE làm chất khử

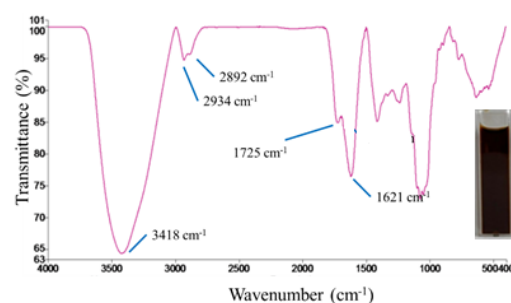
Cân 0,039 gam HAuCl₄.3H₂O, thêm vào 100 mL nước cất 2 lần, thu được dung dịch Au³⁺ 1 mM. 25 mL Au³⁺ 1mM được thêm 2,5 mL McFE, khuấy đều trong 10 phút ở nhiệt độ phòng. Sau đó để yên 30 phút, sự thay đổi màu sắc của hỗn hợp phản ứng sang màu đỏ ruby là dấu hiệu cho thấy sự hình thành các hạt vàng nano (AuNPs). Ngoài ra, sự hình thành vàng nano còn có thể kiểm tra bằng tín hiệu SPR trên phổ UV-vis. Kích thước và hình thái các hạt vàng nano sau đó được xác định bằng phương pháp kính hiển vi điện tử quét (SEM) và kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM) kết hợp với phần mềm Image J phiên bản 1.45.

Các mẫu vàng nano được kiểm tra độ bền bằng cách đo phổ UV-vis theo thời gian đến khi không còn tín hiệu SPR. Ngoài ra, phương pháp đo thế Zeta cũng được sử dụng để theo dõi điện tích bề mặt của hạt keo, một thông số quan trọng cho việc đánh giá độ bền của hệ keo vàng nano.

3 Kết quả và thảo luận

3.1 Điều chế dịch chiết

Dịch chiết quả nhàu được điều chế theo quy trình mô tả ở mục 2.2. cho màu nâu sẫm (hình 1). Những mẫu McFE được chế tạo theo các nồng độ 25, 50, 75 và 100 mg/mL lần lượt được kí hiệu là McFE25, McFE50, McFE75 và McFE100 để thuận tiện cho các nghiên cứu kế tiếp.



Hình 1. Màu sắc và phổ FT-IR của mẫu McFE75

Phổ FTIR của mẫu McFE75 xuất hiện một peak hấp thụ cực đại rất mạnh tại 3418 cm⁻¹ tương ứng cho dao động hóa trị của nhóm -OH hay dao động hóa trị của nhóm -NH. Hai peak tiếp theo được quan sát thấy ở khoảng 2934 cm⁻¹; 2892 cm⁻¹ tương ứng với dao động hóa trị C - H của các alkyl và nhóm aldehyde. Ngoài ra, còn xuất hiện các peak ở số sóng 1725 cm⁻¹ và 1621 cm⁻¹ tương ứng lần lượt là dao động hóa trị của các nhóm -C = O (amide) và dao động biến dạng của nhóm -NH [13]. Theo Krishnaiah và các cộng sự, các nhóm chức này đặc trưng cho các hợp chất thuộc họ flavonid, acid amine, vitamine... có trong thành phần dịch chiết của quả nhàu [11]. Các nhóm chức này dễ bị oxy hóa và có thể đóng vai trò như là chất khử trong phản ứng khử ion Au³⁺ thành Au. Ngoài ra, những hợp chất hữu cơ như flavonid, acid amine, vitamine... có còn đóng vai trò như những chất ổn định hạn chế quá trình keo tụ của các hạt vàng nano [12].

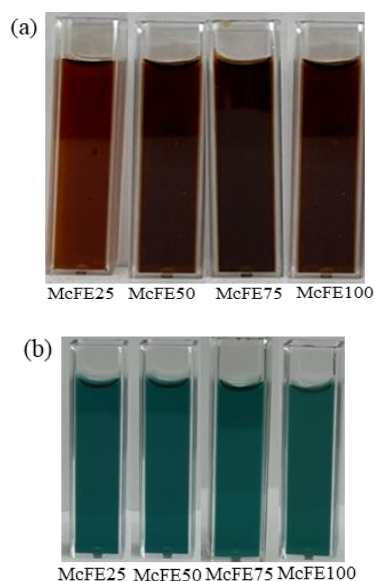
3.2 Ảnh hưởng của nồng độ đến lực khử của McFE

Có thể nhận thấy trên hình 2a, khi nồng độ các mẫu McFE tăng, màu nâu của dịch chiết đậm dần. Các amine và polyphenol đóng vai trò chất khử trong dịch chiết sẽ khử ion Fe³⁺ trong phân tử Potassium ferricyanide (K₃[Fe(CN)₆]) có màu vàng chanh thành ion Fe²⁺ ở dạng Potassium ferrocyanide (K₄[Fe(CN)₆]). Khi thêm FeCl₃ có màu vàng nâu và nước cất vào hỗn hợp, Fe³⁺ sẽ phản ứng với ion ferrocyanide tạo thành phức Ferric ferrocyanide (Fe₄[Fe(CN)₆]₃) có màu xanh dương, phản ứng xảy ra theo phương trình:



Ferrocyanide ion Ferric ferrocyanide

Màu xanh dương càng đậm thì lực khử của mẫu dịch chiết càng mạnh. Kết quả đo độ hấp thụ giúp định lượng khả năng khử của các mẫu McFE. Phép đo được thực hiện lặp lại 5 lần, kết quả được thể hiện ở bảng 1.



Hình 2. Các mẫu McFE có nồng độ khác nhau trước (a) và sau khi thêm dung dịch FeCl₃ (b)

Bảng 1. Độ hấp thụ của dung dịch trong phép đo lực khử của các mẫu McFE theo nồng độ

Mẫu	Độ hấp thụ (x)					\bar{x}
McFE25	1,669	1,681	1,658	1,695	1,693	1,679
McFE50	2,533	2,476	2,545	2,441	2,296	2,458
McFE75	2,730	2,798	2,802	2,699	2,573	2,720
McFE100	2,686	2,731	2,428	2,455	2,453	2,551

Có thể nhận thấy từ bảng 1, độ hấp thụ của mẫu McFE75 ($\bar{x}_{75} = 2,720$) cao hơn so với các mẫu còn lại, chứng tỏ với mẫu này có lực khử tốt nhất. Phép phân tích phương sai một yếu tố (One way ANOVA) cho kết quả F_{tính} (106,133) >> F_{tra} bảng (3,239). Điều này chứng tỏ nồng độ có ảnh hưởng đến lực khử của các mẫu McFE. Kết quả tính:

$$\text{LSD} = 0,013, \Delta\bar{x} = |\bar{x}_{75} - \bar{x}_{50}| = 0,26 > \text{LSD}$$

và

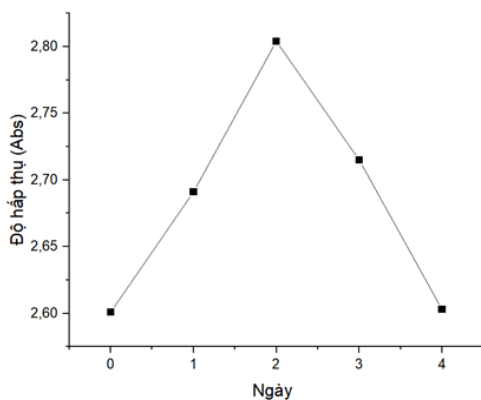
$$\Delta\bar{x} = |\bar{x}_{75} - \bar{x}_{100}| = 0,169 > \text{LSD}$$

cho thấy độ hấp thụ của mẫu McFE75 là khác biệt có ý nghĩa so với các mẫu McFE50 và McFE100. Như vậy, khả năng khử của McFE75 là cao hơn

đáng kể so với các mẫu còn lại. Vì vậy, mẫu này đã được chọn cho những nghiên cứu tiếp theo.

3.3 Ảnh hưởng thời gian bảo quản đến lực khử của McFE75

Để lựa chọn thời điểm khử tốt nhất của dịch chiết cho việc tổng hợp vàng nano. Độ hấp thụ của mẫu McFE75 được theo dõi liên tiếp trong 4 ngày bảo quản, mỗi ngày được đo 5 lần. Giá trị trung bình của độ hấp thụ theo thời gian được thể hiện trên hình 3.

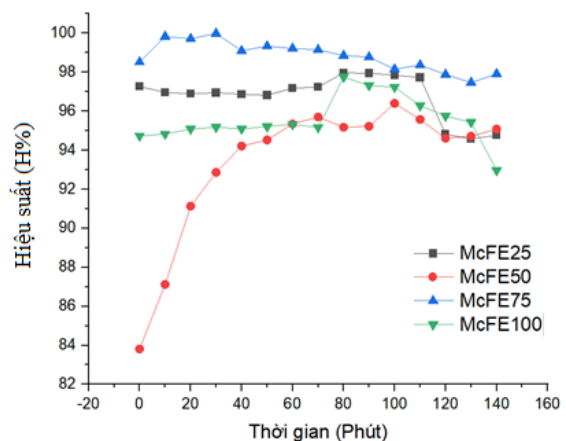


Hình 3. Độ hấp thụ của McFE75 theo thời gian

Hình 3 cho thấy mẫu McFE75 sau 2 ngày lưu giữ cho lực khử là tốt nhất. Phép phân tích phương sai một yếu tố (one way ANOVA) cho kết quả $F_{\text{tính}} = 5,141 > F_{\text{tra bảng}} (2,866)$ chứng tỏ phương sai giữa các mẫu và phương sai nội bộ mẫu khác nhau có ý nghĩa, hay có thể nói thời gian lưu giữ dịch chiết có ảnh hưởng đến độ hấp thụ, nghĩa là ảnh hưởng đến lực khử của dịch chiết. Kết quả tính $LSD = 0,009$; $\Delta\bar{x} = |\bar{x}_{1\text{ngày}} - \bar{x}_{2\text{ngày}}| = 0,113 > LSD$ và $\Delta\bar{x} = |\bar{x}_{3\text{ngày}} - \bar{x}_{2\text{ngày}}| = 0,089 > LSD$ chứng tỏ mẫu McFE75 sau 2 ngày lưu giữ cho lực khử lớn hơn đáng kể so với mẫu vừa mới chế tạo hay mẫu sau 3 ngày bảo quản. Vì vậy, mẫu sau 2 ngày chế tạo là thích hợp cho việc sử dụng làm chất khử để chế tạo hệ keo vàng nano.

3.4 Hoạt tính bắt gốc tự do ABTS^{•+} của dịch chiết quả nhàu

Để khẳng định một lần nữa khả năng khử của dịch chiết theo nồng độ, phép đo hoạt tính chống oxy hóa thông qua phản ứng bắt gốc tự do đã được sử dụng để kiểm chứng. Hiệu suất bắt gốc tự do càng cao thì mẫu dịch chiết có lực khử càng mạnh [11]. Hiệu suất bắt gốc tự do theo thời gian được thể hiện trên hình 4. Hình ảnh cho thấy hiệu suất bắt gốc ABTS^{•+} theo thời gian của McFE75 là cao nhất. Kết quả này phù hợp với kết quả thu được trong phép đo lực khử. Điều này một lần nữa chứng tỏ McFE75 là mẫu cho lực khử tốt nhất, phù hợp để lựa chọn cho tổng hợp AuNPs.

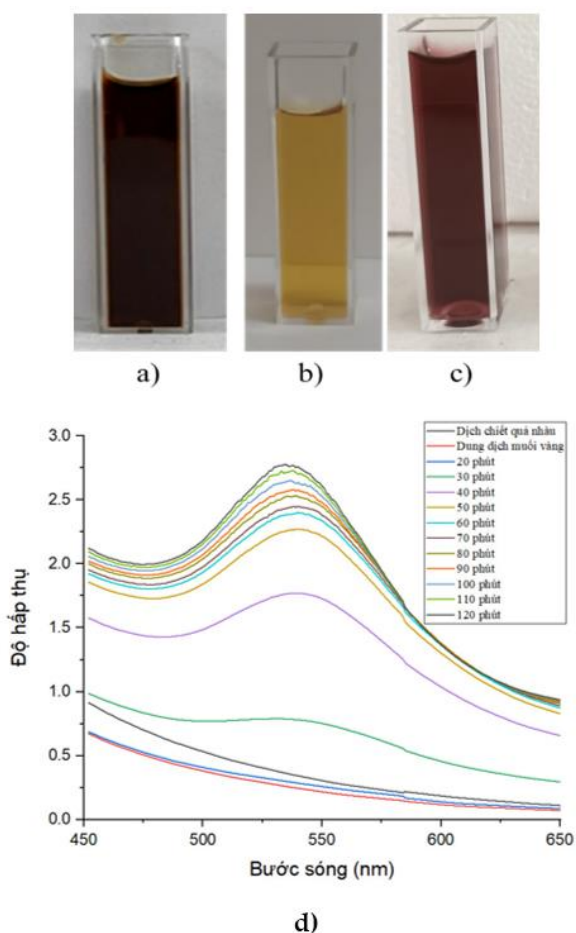


Hình 4. Hiệu suất bắt gốc tự do ABTS^{•+} theo thời gian của các mẫu McFE

3.5 Ảnh hưởng thời gian phản ứng đến quá trình hình thành vàng nano

Sự hình thành các hạt vàng nano có thể quan sát được thông qua sự thay đổi màu sắc của hệ phản ứng cũng như tín hiệu SPR thu được trên phổ UV-vis. Trước phản ứng, mẫu McFE75 có màu nâu sẫm (hình 5a), dung dịch Au³⁺ có màu vàng nhạt (hình 5b). Kết quả quan sát phổ UV-vis của McFE75 và dung dịch Au³⁺ cũng như hỗn hợp phản ứng ở thời điểm 20 phút đều không thu được tín hiệu hấp thụ trong khoảng bước sóng từ 400-500 nm (hình 5d). Sau 30 phút, hỗn hợp phản ứng chuyển sang màu đỏ ruby (hình 5c) đồng thời

phổ UV-vis đã ghi nhận được tín hiệu cực đại hấp thụ ở bước sóng $\lambda_{max} = 544$ nm. Đây là tín hiệu SPR đặc trưng của hệ keo vàng nano [1]. Hình 5d cũng cho thấy sau 110 phút phản ứng thì tín hiệu SPR gần như không thay đổi. Đây có thể là tín hiệu cho thấy ion Au^{3+} đã bị khử hết. Vì vậy, thời gian phản ứng 110 phút nên được lựa chọn để tổng hợp xanh hệ keo vàng nano nồng độ khoảng 1 mM với chất khử là dịch chiết McFE75.

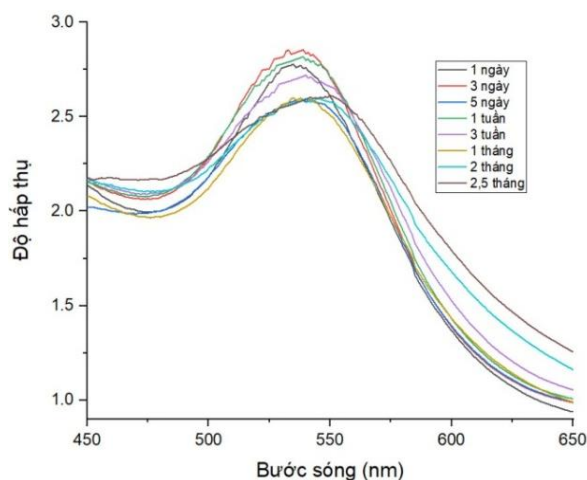


Hình 5. Màu sắc của McFE75 (a), dung dịch Au^{3+} (b), dung dịch keo AuNPs (c) và phổ UV-vis của AuNPs theo thời gian

3.6 Độ bền của hệ vàng nano

Độ bền của hệ keo vàng nano có thể theo dõi thông qua sự thay đổi tín hiệu SPR trên phổ UV-vis. Tín hiệu SPR giảm và bước sóng hấp thụ cực đại có sự chuyển dịch đỏ là tín hiệu cho thấy sự suy giảm độ bền của hệ keo. Hình 6 cho thấy

tín hiệu SPR suy giảm không đáng kể sau 2,5 tháng lưu giữ. Điều này chứng tỏ hệ keo chế tạo được là khá bền. Tuy nhiên, sự chuyển dịch đỏ của bước sóng hấp thụ theo thời gian cho thấy có sự phát triển kích thước của các hạt nano. Kích thước hạt tăng là nguyên nhân dẫn đến hiện tượng keo tụ, làm giảm độ bền của hệ keo.

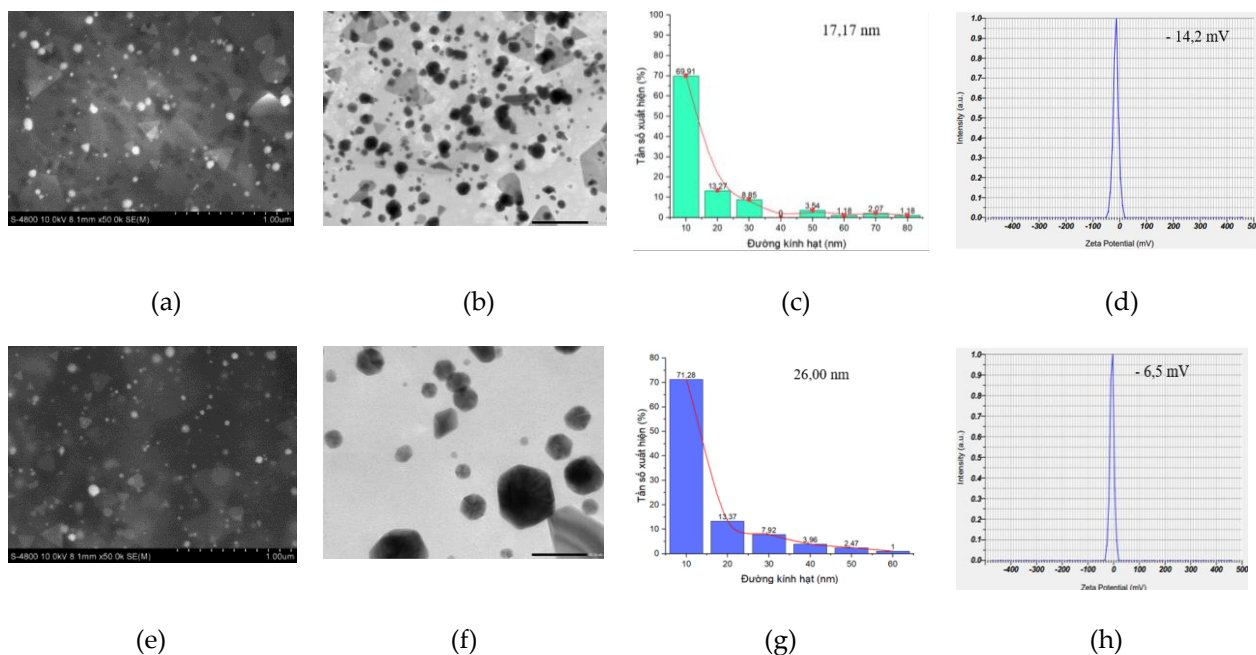


Hình 6. Phổ UV-vis của AuNPs theo thời gian

Các đặc tính hóa lý ảnh hưởng đến độ bền của hệ keo cũng đã được theo dõi bằng các phương pháp như SEM, TEM và thế Zeta thể hiện trên hình 7. Ảnh SEM và TEM của mẫu AuNPs khi vừa mới chế tạo và sau 2,5 tháng cho thấy các hạt vàng nano hình thành chủ yếu ở dạng cầu và kim tự tháp. Phân bố kích thước không đồng đều, các hạt có kích thước nhỏ hơn 10 nm chiếm ưu thế. Kích thước hạt trung bình khi vừa chế tạo và sau 2,5 tháng lưu giữ lần lượt là 17 nm và 26 nm. Sự gia tăng kích thước hạt sau thời gian lưu giữ phù hợp với tín hiệu chuyển dịch đỏ trên phổ UV-vis ghi nhận được từ hệ keo. Chế tạo vàng nano bằng dịch chiết thực vật là một xu hướng được quan tâm nghiên cứu trên nhiều đối tượng khác nhau. Suman [8] đã tổng hợp vàng nano bằng dịch chiết rễ cây nhàu, các hạt vàng nano thu được cũng có dạng hình cầu và kim tự tháp với kích thước dao động từ 12 – 38 nm. Girish [6] đã tổng hợp các hạt vàng nano bằng dịch chiết

quả chuối cũng thu được hạt vàng nano dạng cầu và pyramid, kích thước hạt trải rộng hơn, trong khoảng 12 – 80 nm. Khi sử dụng dịch chiết của cây hoa phấn làm chất khử, Padma và cộng sự đã chế tạo được các hạt vàng nano dạng cầu với kích thước tương đối lớn (hơn 100 nm) [13]. Một nghiên cứu khác về tổng hợp vàng nano từ dịch chiết lá cây dâm bụt, các hạt vàng nano thu được cũng có dạng hình cầu chiếm ưu thế, kích thước hạt dao động khoảng ~ 14 nm [14]. Khi sử dụng dịch chiết của cây quế Tích Lan làm chất khử,

Smitha và các cộng sự cũng thu được những hạt vàng nano có dạng hình cầu, kích thước hạt khoảng 25 nm [15]. So với những nghiên cứu trên, hệ keo vàng nano được tổng hợp từ dịch chiết quả nhàu trong nghiên cứu của chúng tôi có kích thước trung bình tương đối thấp hơn 20 nm. Trong đó, các hạt vàng nano có kích thước nhỏ hơn 10 nm chiếm ưu thế. Điều này cho thấy hệ keo vàng nano hình thành khả năng có độ ổn định khá cao, rất có triển vọng ứng dụng trong y sinh và xúc tác.



Hình 7. Ảnh SEM, TEM, thế Zeta và phân bố kích thước của AuNPs khi vừa chế tạo (a-d) và sau 2,5 tháng lưu giữ (e-h)

Giá trị thế Zeta là một thông tin quan trọng thường được sử dụng để đánh giá độ bền của các hệ keo. Một hệ keo được đánh giá là có độ ổn định cao nếu thế Zeta thu được trong khoảng từ ± 10 đến ± 30 mV [16]. Hình 7 cho thấy thế Zeta của hệ keo thu được khi vừa mới chế tạo và sau 2,5 tháng lưu giữ lần lượt có giá trị là -14,2 mV và -6,5 mV. Như vậy hệ keo vàng nano vừa mới tổng hợp có thế Zeta tương đối cao, có tính ổn định tương đối tốt. Sau 2,5 tháng lưu giữ giá trị thế Zeta thu được thấp hơn ± 10 mV. Điều này cho thấy độ bền của hệ keo có xu hướng giảm. Điện tích bề mặt của các hạt keo không còn đủ lớn để chống lại

hiện tượng kết tập các hạt nhỏ để tạo thành hạt lớn, dẫn đến kích thước hạt tăng dần, gây ra hiện tượng keo tụ. Để hạn chế điều này, một số loại polymer có nguồn gốc tự nhiên như chitosan, alginate, carboxymethyl cellulose ..., có tiềm năng gia tăng độ ổn định cho hệ keo cần được nghiên cứu ứng dụng để gia tăng thêm độ bền cho hệ keo.

Các nghiên cứu chế tạo keo vàng từ dịch chiết khá phong phú [6], [7], [8], [9]. Tuy nhiên, thông tin về độ bền của hệ keo thường rất ít được đề cập. E. Rodríguez-León và cộng sự đã sử dụng

dịch chiết vỏ cây Mimosa để tổng hợp vàng nano, giá trị thế Zeta thu được là -35 mV. Hệ keo vàng nano tổng hợp trong nghiên cứu này có tiềm năng ổn định rất cao dựa trên thế Zeta thu được. Tuy nhiên, nghiên cứu này cũng chưa công bố cụ thể thời gian ổn định của hệ keo vàng nano [16].

4 Kết luận

Dịch chiết quả nhàu đã được chế tạo và đánh giá lực khử theo nồng độ và thời gian bảo quản để làm chất khử cho phản ứng chế tạo keo vàng nano. Nồng độ và thời gian bảo quản có ảnh hưởng đến lực khử của dịch chiết. Nồng độ dịch chiết 75 mg/mL, thời gian bảo quản 2 ngày là những điều kiện thích hợp để dịch chiết cho lực khử mạnh nhất, thuận lợi cho việc chế tạo keo vàng nano. Các hạt vàng nano thu được có dạng hình cầu và pyramid, kích thước trung bình khoảng 17 nm, thế Zeta = -14 mV, là hệ keo khá ổn định. Kích thước hạt có khuynh hướng gia tăng đến 26 nm, đồng thời thế Zeta giảm còn $-6,5$ mV sau 2,5 tháng lưu giữ. Hệ keo vàng nano chế tạo được cho kích thước hạt nhỏ độ ổn định khá cao, có tiềm năng ứng dụng hiệu quả trong xúc tác và y sinh.

Lời cảm ơn

Các tác giả chân thành cảm ơn Cử nhân Huỳnh Ngọc Thanh Ngân, Trường Đại học Sài Gòn đã hỗ trợ thực hiện một số phép đo cho nghiên cứu này.

Tài liệu tham khảo

1. Bharadwaj KK, Rabha B, Pati S, Sarkar T, Choudhury BK, Barman A, et al. Green Synthesis of Gold Nanoparticles Using Plant Extracts as Beneficial Prospect for Cancer Theranostics. 2021;26(21):6389.
2. Kundu S, Liang H. Polyelectrolyte-mediated non-micellar synthesis of monodispersed 'aggregates' of gold nanoparticles using a microwave approach. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2008;330(2):143-50.
3. Binupriya AR, Sathishkumar M, Vijayaraghavan K, Yun SI. Bioreduction of trivalent aurum to nano-crystalline gold particles by active and inactive cells and cell-free extract of *Aspergillus oryzae* var. *viridis*. *Journal of Hazardous Materials*. 2010;177(1):539-45.
4. Kalishwaralal K, Deepak V, Ram Kumar Pandian S, Kottaisamy M, BarathManiKanth S, Kartikeyan B, et al. Biosynthesis of silver and gold nanoparticles using *Brevibacterium casei*. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. 2010;77(2):257-62.
5. Lee K-M, Park S-T, Lee D-J. Nanogold synthesis by inert gas condensation for immuno-chemistry probes. *Journal of Alloys and Compounds*. 2005;390(1):297-300.
6. Deokar GK, Ingale AG. Green synthesis of gold nanoparticles (Elixir of Life) from banana fruit waste extract – an efficient multifunctional agent. *RSC Advances*. 2016;6(78):74620-9.
7. Tiloke C, Anand K, Gengan RM, Chuturgoon AA. *Moringa oleifera* and their phytonanoparticles: Potential antiproliferative agents against cancer. *Biomedicine & Pharmacotherapy*. 2018;108:457-66.
8. Suman TY, Radhika Rajasree SR, Ramkumar R, Rajthilak C, Perumal P. The Green synthesis of gold nanoparticles using an aqueous root extract of *Morinda citrifolia* L. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2014;118:11-6.

9. Lý HHH, Nguyễn TN, Nguyễn THY, Đỗ THT, Dương TL, Lê MK. Review about chemical constituents and pharmacological of *Morinda citrifolia* L. (Rubiaceae). *Binh Duong University Journal of Science and Technology*. 2022;5(3).
10. Zha J, Dong C, Wang X, Zhang X, Xiao X, Yang X. Green synthesis and characterization of monodisperse gold nanoparticles using *Ginkgo Biloba* leaf extract. *Optik*. 2017;144:511-21.
11. Duy NN, Du DX, Van Phu D, Quoc LA, Du BD, Hien NQ. Synthesis of gold nanoparticles with seed enlargement size by γ -irradiation and investigation of antioxidant activity. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2013;436:633-8.
12. Duduku K, Rajesh N, Rosalam S. Phytochemical Constituents and Activities of *Morinda citrifolia* L. In: Venketeshwer R, editor. *Phytochemicals*. Rijeka: IntechOpen; 2012. p. Ch. 6.
13. Padma S Vankar, Bajpai D. Preparation of gold nanoparticles from *Mirabilis jalapa* flowers. *Indian Journal of Biochemistry & Biophysics*. 2010;(47):157-160.
14. Philip D. Green synthesis of gold and silver nanoparticles using *Hibiscus rosa sinensis*. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*. 2010;42(5):1417-24.
15. Smitha SL, Philip D, Gopchandran KG. Green synthesis of gold nanoparticles using *Cinnamomum zeylanicum* leaf broth. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2009;74(3):735-9.
16. Rodríguez-León E, Rodríguez-Vázquez BE, Martínez-Higuera A, Rodríguez-Beas C, Larios-Rodríguez E, Navarro RE, et al. Synthesis of Gold Nanoparticles Using *Mimosa tenuiflora* Extract, Assessments of Cytotoxicity, Cellular Uptake, and Catalysis. *Nanoscale Research Letters*. 2019;14(1):334.