



ĐIỀU CHẾ HẠT NANO VÀNG SỬ DỤNG CHẤT KHỬ TRONG LÁ TRÀ ĐÌNH HƯỚNG ỨNG DỤNG TRONG MỸ PHẨM

Nguyễn Ngọc Khánh Anh, Nguyễn Thị Diễm Hương và Nguyễn Thị Tuyết Nhung*

Khoa Sư Phạm, Trường Đại học Cần Thơ

*Người chịu trách nhiệm về bài viết: Nguyễn Thị Tuyết Nhung (email: tuyetnhung@ctu.edu.vn)

Thông tin chung:

Ngày nhận bài: 26/01/2018

Ngày nhận bài sửa: 26/03/2018

Ngày duyệt đăng: 29/10/2018

Title:

Synthesis of gold nanoparticles by using reductive reagent in tea leaves for potential application in cosmetics

Từ khóa:

Dịch chiết lá trà, hạt nano vàng, hiệu ứng plasmon bề mặt, tổng hợp xanh

Keywords:

Gold nanoparticles, green synthesis, surface plasmon, tea extract

ABSTRACT

Integrating principles of green chemistry in nanotechnology is a developing area of nanoscience. Therefore, the synthesis of nanoparticles from environmentally benign and sustainable methods is received growing demands. These methods are required to use nontoxic chemicals, environmentally friendly solvents, and renewable materials to avoid their adverse effects. In this work, a simple, economical and environmentally benign method for the synthesis of gold nanoparticles (AuNPs) was described. This single-step method was highlighted by avoiding the use of surfactant, capping agents and following several principles of green chemistry. Specifically, AuNPs were synthesized by the reaction of an aqueous solution of tetrachloroauric (III) acid with the stock solution of tea leaves at room temperature. In this reaction, the polyphenolic molecules contained in tea leaves were responsible for reduction and stabilization. The formation of AuNPs was confirmed by using UV-Vis absorption spectrum. The phase composition, size and morphology of AuNPs were determined by using X-ray diffraction analysis (XRD) and transmission electron microscopy (TEM). Next, AuNPs were mixed as a component in cosmetic formulation for skin care. The analyzing for the obtained product, AuNP cream, showed that AuNPs were presented in cream with the amount of 7.55 ppm. Remarkably, the obtained AuNP cream was proved to be safe for skin.

TÓM TẮT

Kết hợp các nguyên tắc của hóa học xanh vào kỹ thuật nano là một trong những lĩnh vực nghiên cứu đang được phát triển của khoa học nano ngày nay. Vì vậy, các phương pháp bền vững, thân thiện với môi trường trong tổng hợp các hạt nano ngày càng được quan tâm. Đó là phương pháp sử dụng các hóa chất không độc hại, dung môi thân thiện với môi trường, vật liệu có thể tái tạo để tránh các tác dụng phụ. Một phương pháp thực nghiệm thân thiện với môi trường, kinh tế và đơn giản để tổng hợp các hạt nano vàng sử dụng lá trà trong dung môi nước ở nhiệt độ phòng được tiến hành trong nghiên cứu này nhằm mục đích đưa phương pháp hóa học xanh vào tổng hợp nano. Phương pháp này chỉ trải qua một bước, tránh được việc sử dụng thêm các chất bề mặt và chất bảo vệ. Cụ thể, hạt nano vàng (AuNPs) được tổng hợp bằng phản ứng giữa tetrachloroauric (III) acid (HAuCl₄) và dịch chiết lá trà ở nhiệt độ phòng. Trong phản ứng này, các polyphenol có trong dịch chiết lá trà đóng vai trò là tác nhân khử đồng thời cũng là chất ổn định. Quang phổ hấp thụ UV-Vis được sử dụng để xác nhận sự hình thành hạt nano vàng trong dung dịch sau phản ứng. Thành phần pha, hình thái bề mặt và kích thước của hạt nano vàng được xác định bằng kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM) và nhiễu xạ tia X (XRD). Dung dịch nano vàng sau đó được phối trộn vào kem nền cho kết quả không kích ứng da với hàm lượng vàng trong kem là 7,55 ppm.

Trích dẫn: Nguyễn Ngọc Khánh Anh, Nguyễn Thị Diễm Hương và Nguyễn Thị Tuyết Nhung, 2018. Điều chế hạt nano vàng sử dụng chất khử trong lá trà đình hướng ứng dụng trong mỹ phẩm. Tạp chí Khoa học Trường Đại học Cần Thơ. 54(7A): 77-84.

1 GIỚI THIỆU

Hạt nano kim loại vàng là cụm gồm các nguyên tử vàng, có kích thước ba chiều đều ở cấp độ nanomet (khoảng 1–100 nm). Nano vàng có rất nhiều ứng dụng trong thực tiễn. Trong lĩnh vực y học nhờ kích thước tương tự như tế bào và khả năng tương thích sinh học cao, các hạt nano vàng được dùng để cảm biến và lắp vào ADN, dẫn truyền thuốc, phân tích tế bào, phát quang tạo ảnh sinh học, phát hiện và góp phần trị bệnh ung thư (Dykman and Khlebtsov, 2011). Ngoài ra, nano vàng góp phần vào quá trình chăm sóc sắc đẹp với nhiều công dụng như làm sạch và giải độc cho da nhờ tính diệt khuẩn cao, ngăn ngừa quá trình lão hóa, tăng độ hấp thu các chất dinh dưỡng cho da (Yupapin and Suwandee, 2016). Do có nhiều ứng dụng đặc biệt, hạt nano vàng ngày càng thu hút được nhiều sự quan tâm nghiên cứu từ các nhà khoa học. Phương pháp thường được sử dụng để điều chế hạt nano vàng là phương pháp khử hóa học. Nguyên tắc của phương pháp này là khử ion kim loại trong dung dịch thành nguyên tử kim loại, sau đó các nguyên tử liên kết với nhau thành tập hợp rồi phát triển kích thước thành các hạt nano và sử dụng polyme để ổn định hạt. Phương pháp khử hóa học thường sử dụng chất khử độc, không thân thiện với môi trường, gây hao tổn chi phí xử lý sau khi sử dụng. Vì thế, vấn đề được quan tâm nhiều trên thế giới hiện đại ngày nay là làm sao chế tạo, ứng dụng sản phẩm nano vàng vào đời sống mà không ảnh hưởng đến con người cũng như môi trường xung quanh. Hóa học xanh, điều chế ra những sản phẩm hóa học và thiết kế các quy trình tổng hợp giảm thiểu việc sử dụng và điều chế các chất độc hại. Đây là chủ đề được quan tâm trong công nghiệp hóa chất, trong nghiên cứu ở phòng thí nghiệm, trong giảng dạy và học tập vì lợi ích về kinh tế, sức khỏe và môi trường (Andraos and Dicks, 2012). Những năm gần đây, tích hợp các nguyên tắc hóa học xanh vào tổng hợp vật liệu nano là vấn đề trọng tâm. Nhu cầu phát triển các phương pháp bền vững, thân thiện với môi trường để điều chế các hạt nano mà không sử dụng hóa chất độc hại, sử dụng dung môi thân thiện với môi trường và những nguyên vật liệu có thể tái tạo để tránh những tác dụng phụ độc hại khi ứng dụng trong y học và mỹ phẩm ngày càng gia tăng (Duan *et al.*, 2015). Vì vậy, việc ứng dụng hiệu quả các hóa chất có trong tự nhiên vào quy trình tổng hợp hạt nano hấp dẫn các nhà khoa học. Nghiên cứu này đưa ra một phương pháp thực nghiệm để tổng hợp các hạt nano vàng từ dung dịch trà trong dung môi nước ở nhiệt độ phòng theo phương pháp hóa học xanh. Ngoài ra hạt nano vàng tạo thành được phối trộn vào kem nền. Kết quả phân tích cho

thấy nano vàng đã được đưa thành công vào thành phần của kem và sản phẩm kem chứa nano vàng được kiểm định là không gây kích ứng da.

2 PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1 Thiết bị và hóa chất

Thiết bị được sử dụng trong nghiên cứu gồm cân phân tích Mettler Toledo, micropipette, máy khuấy từ C-MAG HS 4 IKMAG, thiết bị UV-Vis V730 Jasco, thiết bị nhiễu xạ tia X D8-Advance (Bruker), kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM) JEOL JEM-1010.

Lá trà đen được mua ngoài thị trường đã được sấy khô sẵn. Trong lá trà có chứa các chất thuộc loại polyphenol như: theaflavin, thearubigin, epigallocatechin, epicatechin gallate, ... (Susanne *et al.*, 2004; Rosalind *et al.*, 2009). Hóa chất được sử dụng trong nghiên cứu gồm $\text{HAuCl}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ và nước cất được mua từ hãng Merck.

2.2 Quy trình tổng hợp hạt nano vàng

2.2.1 Chuẩn bị dung dịch trà

Lá trà đen (100 mg) đã được sấy khô cho vào bình tam giác chứa sẵn 12 ml nước cất và khuấy trên máy khuấy từ ở nhiệt độ phòng khoảng 15 phút, lọc qua giấy lọc thu được dung dịch trà gốc có màu vàng nhạt.

Pha dung dịch trà ở các nồng độ 5, 10, 20, 30% bằng cách lần lượt lấy 0,5; 1; 2; 3 mL dung dịch trà gốc và thêm nước cất vào đến 10 mL.

2.2.2 Chuẩn bị dung dịch muối vàng

Hòa tan 1 g $\text{HAuCl}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ với 100 mL nước cất, thu được dung dịch có màu vàng. Nồng độ dung dịch muối vàng thu được khoảng 0,022 M.

2.2.3 Khảo sát ảnh hưởng của nồng độ dung dịch trà

Dung dịch HAuCl_4 ở những thể tích khảo sát 20, 40, 60, 80, 100 μL được cho vào cốc chứa 10 mL dung dịch trà 5, 10, 20 và 30% đang khuấy. Phản ứng được thực hiện ở tốc độ khuấy 400 vòng/phút, thời gian phản ứng 15 phút, ở nhiệt độ phòng. Khi màu vàng của dung dịch HAuCl_4 chuyển sang màu tím là dấu hiệu cho thấy có sự hình thành các hạt nano vàng. Dung dịch sau phản ứng được để ổn định trong 24 giờ sau đó đo UV-vis để khảo sát sự hình thành hạt nano vàng.

2.2.4 Khảo sát ảnh hưởng của tốc độ khuấy

Phản ứng được thực hiện ở các tốc độ khuấy 250, 400, 500, 750, 1000, 1200 vòng/phút. Các điều kiện khác được cố định: thời gian phản ứng 15 phút, ở nhiệt độ phòng, với thể tích dung dịch HAuCl_4 là 40 μL trong 10 mL dung dịch trà 20%.

2.2.5 Khảo sát ảnh hưởng thời gian phản ứng

Ảnh hưởng của thời gian phản ứng được thí nghiệm tương ứng với: 5, 10, 15, 30 và 60 phút. Các điều kiện phản ứng khác được cố định: nhiệt độ phòng, với thể tích dung dịch HAuCl₄ là 40 µL trong 10 mL dung dịch trà 20%, tốc độ khuấy là 400 vòng/phút.

2.2.6 Khảo sát ảnh hưởng của các loại trà khác nhau

Phản ứng được thực hiện ở nồng độ dung dịch trà 20% được chuẩn bị từ hai loại trà khác là trà xanh đã được sấy khô và trà tươi tự sấy (theo quy trình ở mục 2.2.3). Các điều kiện phản ứng khác được cố định: nhiệt độ phòng, với thể tích dung dịch HAuCl₄ là 40 µL trong 10 mL dung dịch trà 20%, tốc độ khuấy là 400 vòng/phút, thời gian phản ứng là 15 phút.

2.2.7 Điều chế kem nền và phối trộn dung dịch nano vàng vào kem nền

Kem nền bao gồm tương nước và tương dầu (Huỳnh Thị Cẩm Quyên, 2012).

Tương nước gồm Emuldage SE-PE, PEG-150 distearate, EDTA, Glycerin với hàm lượng thích hợp được khuấy với tốc độ 700 vòng/phút ở nhiệt độ 80°C trong 100 ml nước cất để thu được dung dịch đồng nhất. (Huỳnh Thị Cẩm Quyên, 2012).

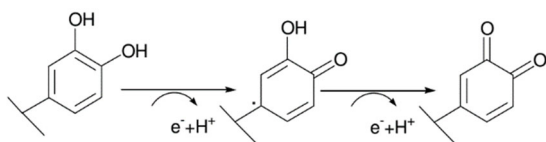
Tương dầu gồm Cetyl alcohol, Isopropyl myristate, Phenopin, Lanolin, Glycerin monostearate với hàm lượng thích hợp được khuấy trộn với nhau với tốc độ 700 vòng/phút ở 80°C để thu được dung dịch đồng nhất. (Huỳnh Thị Cẩm Quyên, 2012).

Khuấy tương dầu và tương nước với nhau trong 40 phút sau đó để ổn định ở 40°C thu được nền kem. Dung dịch nano vàng vừa tổng hợp được thêm vào nền kem thu được kem nano vàng.

2.3 Phân tích đặc tính của nano vàng

2.3.1 Cơ sở lý thuyết quá trình oxi hóa và khử xảy ra trong quá trình tổng hợp hạt nano vàng

Quá trình khử ion AuCl₄⁻ thành Au:



Hình 1: Cơ chế quá trình oxi hóa các polyphenol có trong lá trà (Samiran et al., 2014)

Cơ chế của quá trình oxi hóa các hợp chất polyphenol có trong thành phần lá trà được thể hiện ở Hình 1.

2.3.2 Phổ UV-vis

Đối với nano vàng thì mũi đặc trưng là 500 - 590 nm (Đoàn Văn Hồng Thiện và ctv., 2014). Vì vậy, nếu phổ hấp thụ của dung dịch thu được có chiều cao tương ứng với bước sóng vào khoảng 500 – 590 nm thì có thể xác định có sự hình thành hạt nano vàng cũng như dự đoán được kích thước hạt nano vàng theo hiện tượng cộng hưởng plasmon. Đối chiếu vị trí đỉnh hấp thụ cực đại từ phổ đo được với các kết quả đã được công bố để xác nhận sự hiện diện của hạt nano vàng. Độ hấp thụ, sự dịch chuyển vị trí đỉnh hấp thụ cực đại và chiều rộng của mũi hấp thụ được quan sát và so sánh giữa các điều kiện thí nghiệm khác nhau để chọn ra điều kiện tối ưu cho từng yếu tố ảnh hưởng.

2.3.3 Nhiễu xạ tia X (XRD)

Thành phần pha của hạt nano vàng tổng hợp ở điều kiện tối ưu được phân tích trên thiết bị D2-PHARSER - Hãng Brucker.

2.3.4 TEM

Hình thái bề mặt và kích thước của hạt nano vàng tổng hợp ở điều kiện tối ưu được phân tích trên thiết bị JEOL JEM-1010 với hiệu điện thế sử dụng là 80 kV.

2.3.5 Xác định hàm lượng vàng và thử độ kích ứng da của kem nền có chứa nano vàng

Hàm lượng vàng trong kem được phân tích theo phương pháp Ref. ASS-TOME II tại Trung tâm phân tích CASE chi nhánh Cần Thơ.

Hỗn hợp kem được kiểm tra độ kích ứng theo ĐBVN IV + TCVN 6972:2001 tại trung tâm kiểm nghiệm thuốc, mỹ phẩm, thực phẩm Cần Thơ.

3 KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

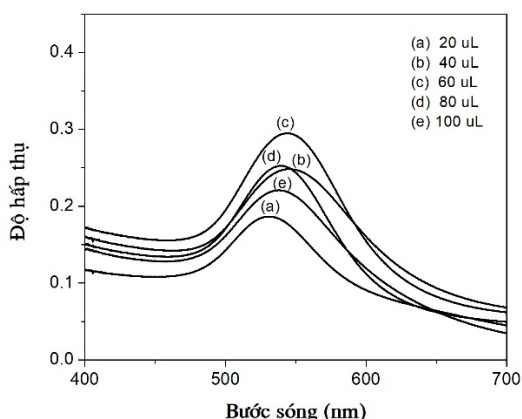
3.1 Ảnh hưởng của nồng độ dung dịch trà

3.1.1 Nồng độ dung dịch trà 5%

Phản ứng hình thành hạt nano vàng được tiến hành ở nồng độ trà cố định 5% với các thể tích HAuCl₄ 20, 40, 60, 80 và 100 µL. Dung dịch thu được tiến hành đo phổ UV-vis và kết quả được thể hiện ở Hình 2. Vị trí mũi hấp thụ cực đại và cường độ hấp thụ được trình bày ở Bảng 1. Hình 2 và Bảng 1 cho thấy phản ứng có sự tạo thành hạt nano vàng với mũi hấp thụ cực đại ở bước sóng 530 – 545 nm. Phản ứng xảy ra là do trong trà có chứa hợp chất tanin đóng vai trò như tác nhân khử, khử các ion Au³⁺ thành nano vàng. Dung dịch keo vàng tạo ra được để trong 7 ngày và quan sát không có

sự kết tụ, chứng tỏ các hợp chất tanin với nhóm chức chính là các polyphenol còn đóng vai trò như tác nhân bảo vệ ngăn không cho các cluster nano vàng kết tụ với nhau.

Một điều đáng chú ý khác là, ở thể tích HAuCl_4 20 μL , mũi hấp thụ xuất hiện ở 531 nm. Khi tăng nồng độ vàng từ 40 – 60 μL , mũi dịch chuyển về bước sóng dài 545 nm. Dấu hiệu này cho thấy hàm lượng tanin trong dịch trà 5% không đủ để bảo vệ các hạt nano vàng nên chúng kết tụ lại thành các cluster có kích thước lớn hơn. Khi tiếp tục tăng thể tích muối vàng lên 80 và 100 μL , ngoài việc mũi dịch chuyển về phía bước sóng dài hơn, cường độ hấp thụ còn giảm dần. Có thể là do lúc này hàm lượng chất bảo vệ thấp nên các nano vàng một phần bị oxy hóa thành oxit vàng.



Hình 2: Phổ UV-vis của các mẫu khảo sát ở nồng độ dung dịch trà 5%

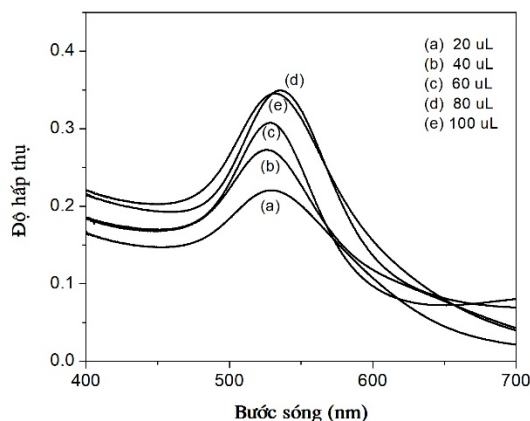
Bảng 1: Số liệu từ phổ UV-vis của các mẫu khảo sát ở nồng độ dung dịch trà 5%

Thể tích HAuCl_4 (μL)	λ_{max} (nm)	Độ hấp thụ
20	531	0,187
40	545	0,248
60	544	0,295
80	539	0,252
100	539	0,221

3.1.2 Nồng độ dung dịch trà 10%

Để hiểu rõ hơn về ảnh hưởng của nồng độ chất khử và chất bảo vệ trong dung dịch trà lên sự hình thành hạt nano vàng, phản ứng được thực hiện ở các nồng độ dung dịch trà được tăng lên 10% với các thể tích dung dịch HAuCl_4 là 20, 40, 60, 80 và 100 μL . Dung dịch vàng sau khi được tạo thành ở nồng độ trà 10% được tiến hành phân tích phổ UV-vis (Hình 3). Vị trí mũi hấp thụ và cường độ hấp thụ được ghi nhận ở Bảng 2, có so sánh với kết quả ở nồng độ dung dịch trà 5%. Khi tăng nồng độ

dung dịch trà lên 10%, tất cả các mũi hấp thụ cực đại đều dịch chuyển về bước sóng ngắn, trong vùng hạt nano vàng có kích thước nhỏ hơn (Hình 3 và Bảng 2). Có thể nói khi tăng nồng độ trà, hàm lượng tanin trong trà tăng nên vai trò tác nhân bảo vệ của tanin được thể hiện vì ngăn cản được sự kết tụ của các hạt nano vàng. Nồng độ dung dịch trà tiếp tục tăng lên 20% để hiểu rõ thêm về sự ảnh hưởng của nồng độ trà.



Hình 3: Phổ UV-vis của các mẫu khảo sát ở nồng độ dung dịch trà 10%

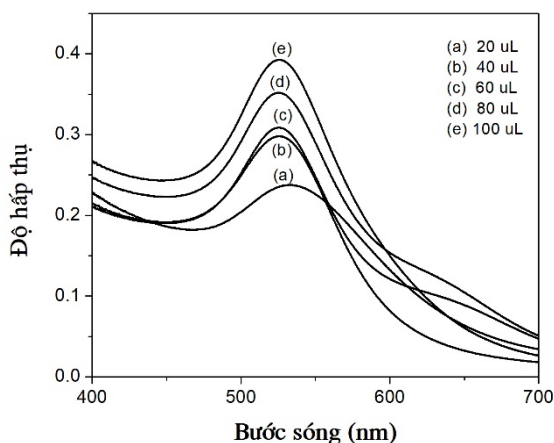
Bảng 2: Số liệu từ phổ UV-vis của các mẫu khảo sát ở nồng độ dung dịch trà 10%

Thể tích HAuCl_4 (μL)	Độ hấp thụ ở nồng độ trà 10%	λ_{max} (nm) ở nồng độ trà 10%	λ_{max} (nm) ở nồng độ trà 5%
20	0,221	529	531
40	0,273	526	545
60	0,308	528	544
80	0,349	535	539
100	0,345	532	538

3.1.3 Nồng độ dung dịch trà 20%

Ở nồng độ trà 20% và thể tích HAuCl_4 20 μL , mũi hấp thụ lại dịch chuyển về vùng bước sóng dài, dịch từ 529 nm về 533 nm. Để giải thích hiện tượng này, tác nhân bảo vệ không đóng vai trò quan trọng mà là tốc độ phản ứng tăng do nồng độ tác chất khử tăng. Khi tốc độ phản ứng tăng, lượng hạt nhân sinh ra nhiều trong thời gian ngắn làm quá trình phát triển hạt dễ dàng có sự kết tụ để hình thành các hạt có kích thước lớn hơn. Ở thể tích dung dịch vàng lớn hơn, 40 – 60 μL , đồng nghĩa với tỉ lệ tác nhân khử/muối vàng giảm nên quá trình hình thành hạt nhân và phát triển hạt nano vàng là tương thích, dẫn đến các hạt nano được ổn định nên có kích thước nhỏ hơn. Nhưng nếu tiếp tục tăng thể tích muối vàng đến 80 – 100 μL , mũi hấp thụ bị mở rộng chứng tỏ sự phân bố kích thước

hạt không đồng đều. Đến đây có thể chọn thể tích dung dịch HAuCl_4 40 μL là tối ưu. Từ Bảng 3 cho thấy, với thể tích HAuCl_4 40 μL , kích thước hạt nano vàng được tạo ra gần như không đổi ở nồng độ dung dịch trà 10% và 20%. Tuy nhiên khi xét về cường độ hấp thụ, mũi hấp thụ ở dung dịch trà 20% có cường độ cao hơn chứng tỏ sự tạo thành nhiều hạt nano vàng hơn (Bảng 2 và 3). Vì vậy phản ứng được tiếp tục khảo sát ở nồng độ dung dịch trà 30%.



Hình 4: Phổ UV-vis của các mẫu khảo sát ở nồng độ dung dịch trà 20%

Bảng 3: Số liệu từ phổ UV-vis của các mẫu khảo sát ở nồng độ dung dịch trà 20%

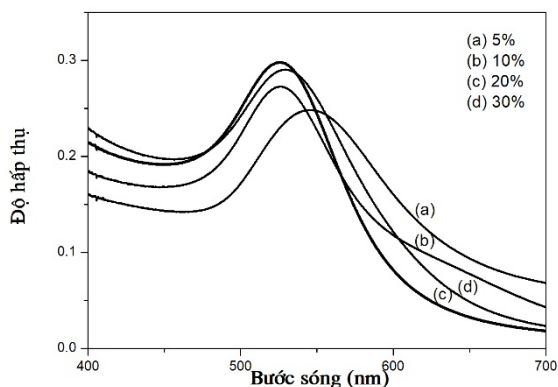
Thể tích HAuCl_4 (μL)	Độ hấp thụ ở nồng độ trà 20%	λ_{max} (nm) ở nồng độ trà 20%	λ_{max} (nm) ở nồng độ trà 10%	λ_{max} (nm) ở nồng độ trà 5%
20	0,237	533	529	531
40	0,298	526	526	545
60	0,309	525	528	544
80	0,352	525	535	539
100	0,392	526	532	538

3.1.4 Nồng độ dung dịch trà 30%

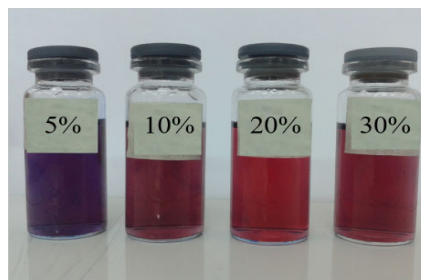
Để khảo sát ảnh hưởng của nồng độ dung dịch trà lên độ hấp thụ của dung dịch keo vàng, phản ứng được thực hiện giữa dung dịch trà có nồng độ được tăng đến 30% với thể tích HAuCl_4 cố định ở 40 μL . Kết quả thu được được so sánh với các kết quả ở nồng độ dung dịch trà 5, 10 và 20% đã khảo sát trước đó (Hình 5 và Bảng 4).

Như được trình bày ở Hình 5 và Bảng 4, khi tăng nồng độ trà lên 30%, các hạt nano vàng lại có khuynh hướng kết tụ thành cluster nano vàng có kích thước lớn hơn, được thể hiện qua sự dịch chuyển mũi hấp thụ từ 526 đến 530 nm. Do khi tăng nồng độ tác chất khử, tốc độ phản ứng diễn ra

nhANH, các hạt nhân nguyên tử vàng sinh ra nhiều trong thời gian ngắn, nên trong quá trình phát triển hạt các hạt dễ dàng có sự kết tụ để hình thành các hạt có kích thước lớn hơn. Kết quả cho thấy nồng độ dung dịch trà thích hợp nhất là 20%.



Hình 5: Phổ UV-vis các mẫu khảo sát với thể tích HAuCl_4 40 μL ở các nồng độ trà khác nhau



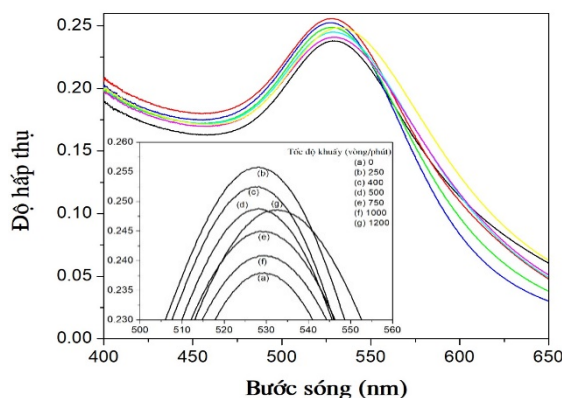
Hình 6: Hình ảnh các mẫu khảo sát với thể tích HAuCl_4 40 μL ở các nồng độ trà khác nhau

Bảng 4: Số liệu từ phổ UV-vis của các mẫu khảo sát với thể tích HAuCl_4 40 μL ở các nồng độ trà khác nhau

Nồng độ trà (%)	Thể tích HAuCl_4 (μL)	λ_{max} (nm)	Độ hấp thụ
5	40	545	0,248
10	40	526	0,273
20	40	526	0,298
30	40	530	0,290

3.2 Ảnh hưởng của tốc độ khuấy

Ảnh hưởng của tốc độ khuấy đến sự hình thành hạt nano vàng cũng được khảo sát và kết quả được trình bày ở Hình 7 và Bảng 5. Kết quả cho thấy tốc độ khuấy có ảnh hưởng đến sự phân bố kích thước hạt nano vàng tạo thành. Khi tiến hành khuấy ở tốc độ cao hơn 400 vòng/phút hoặc không khuấy, phổ hấp thụ có mũi rộng, chỉ ra kích thước hạt không đồng đều. Vì vậy tốc độ khuấy thích hợp được chọn là 400 vòng/phút.



Hình 7: Phổ UV-vis của các mẫu khảo sát ảnh hưởng của tốc độ khuấy

Bảng 5: Số liệu phổ UV-Vis của các mẫu khảo sát ảnh hưởng của tốc độ khuấy

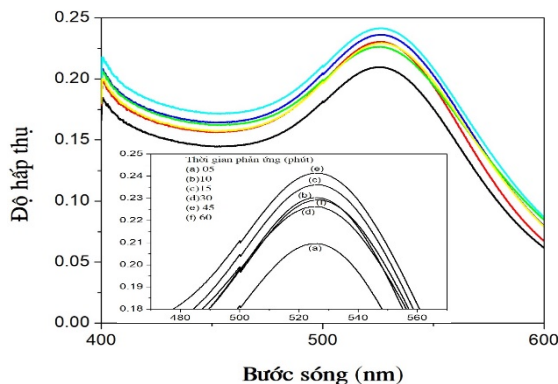
Tốc độ khuấy (Vòng/phút)	λ_{\max} (nm)	Độ hấp thụ
0	530	0,238
250	528	0,256
400	528	0,253
500	528	0,249
750	528	0,245
1000	529	0,241
1200	533	0,249

3.3 Ảnh hưởng của thời gian phản ứng

Thời gian phản ứng tổng hợp nano vàng được khảo sát ở 5, 10, 15, 30, 45 và 60 phút. Dung dịch sau phản ứng được đo phổ UV-vis và kết quả được biểu diễn ở Hình 8 và Bảng 6. Cả 6 mẫu thu được đều có sự hình thành hạt nano vàng với đỉnh hấp thụ cực đại ở 526 nm. Bước sóng hấp thụ cực đại hầu như không dịch chuyển theo thời gian phản ứng. Tuy nhiên, có sự tăng cường độ hấp thụ theo thời gian ứng với nồng độ nano vàng tăng trong dung dịch, từ 5 – 15 phút. Tuy nhiên, khi thời gian phản ứng kéo dài hơn 15 phút, cường độ hấp thụ cực đại có xu hướng giảm. Nguyên nhân có thể là do khi kéo dài thời gian phản ứng sẽ tạo điều kiện cho sự hình thành các oxit vàng, làm năng lượng tự do bề mặt giảm nên đỉnh hấp thụ cực đại bị giảm. Từ Bảng 6, thời gian phản ứng thích hợp được chọn là 15 phút.

Bảng 6: Số liệu phổ UV-Vis của các mẫu khảo sát ảnh hưởng của thời gian phản ứng

Thời gian phản ứng (phút)	λ_{\max} (nm)	Độ hấp thụ
5	526	0,210
10	526	0,230
15	526	0,236
30	525	0,226
45	526	0,241



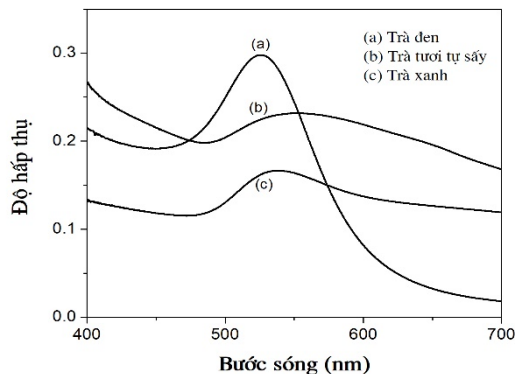
Hình 8: Phổ UV-vis của các mẫu khảo sát ảnh hưởng của thời gian phản ứng

3.4 Ảnh hưởng của các loại trà khác nhau

Để khảo sát hàm lượng chất khử trong các loại trà khác nhau, phản ứng tổng hợp nano vàng được tiến hành trên hai loại dung dịch trà khác, trà xanh và lá trà tươi tự sấy với các điều kiện thí nghiệm đã được tối ưu: nồng độ dung dịch trà 20%, thể tích dung dịch HAuCl_4 40 μL , tốc độ khuấy 400 vòng/phút, thời gian phản ứng 15 phút, nhiệt độ phòng. Như trình bày ở Hình 9 và Bảng 7, mặc dù dung dịch trà xanh và trà tươi tự sấy có dấu hiệu cho sự hình thành hạt nano vàng với mũi hấp thụ cực đại ở 538 – 549 nm nhưng phổ hấp thụ có mũi rộng, không cân đối và cường độ thấp hơn rất nhiều so với dung dịch trà đen. Từ đây cho thấy các loại trà khác nhau sẽ chứa hàm lượng tanin khác nhau, vì vậy có ảnh hưởng khác nhau đến quá trình hình thành hạt nano vàng.

Bảng 7: Số liệu phổ UV-Vis các mẫu khảo sát ảnh hưởng của các loại trà khác nhau

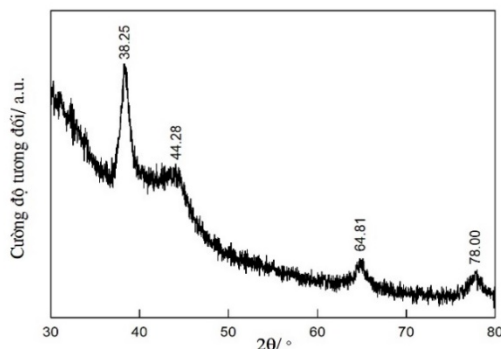
Loại trà	λ_{\max} (nm)	Độ hấp thụ
Trà đen	526	0,298
Trà xanh	549	0,232
Trà tươi tự sấy	538	0,167



Hình 9: Phổ UV-vis của các mẫu khảo sát ảnh hưởng của các loại trà khác nhau

3.5 Nhiễu xạ tia X

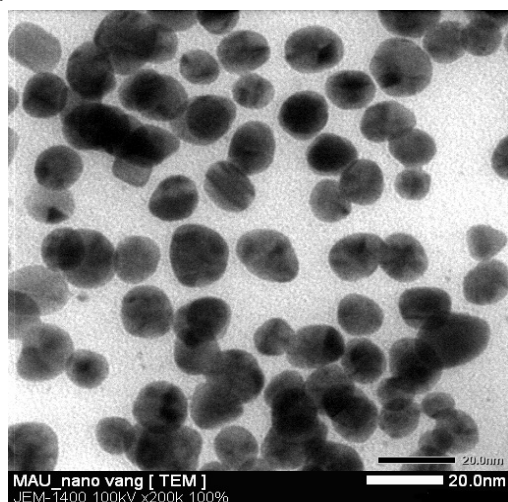
Hình 10 cho thấy mẫu AuNP có bốn đỉnh nhiễu xạ đặc trưng ở các góc 2θ là 38,25; 44,28; 64,81; 78,00° tương ứng với mạng {111}, {200}, {220} và {311} của tinh thể vàng (Krishnamurthy *et al.*, 2014). Giải đồ XRD cho thấy mẫu AuNP không xuất hiện mũi nhiễu xạ phụ, điều đó chứng tỏ AuNP thu được không bị lẫn tạp chất.



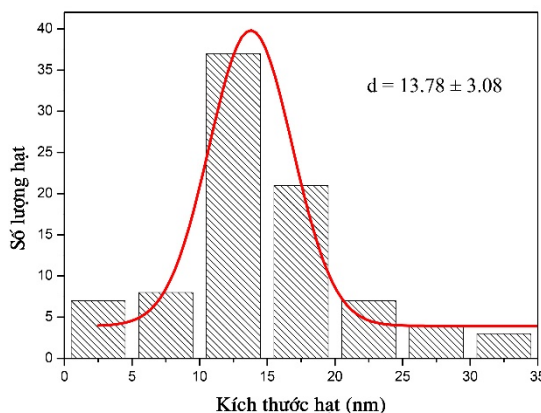
Hình 10: Giải đồ XRD của AuNP tổng hợp

3.6 Phân tích hình dạng và kích thước hạt nano vàng qua TEM

Hình ảnh TEM được tiến hành phân tích cho mẫu dung dịch nano vàng tổng hợp từ dung dịch trà đen 20%, ở thể tích H₂AuCl₄ 40 μL, tốc độ khuấy 400 vòng/phút, thời gian phản ứng 15 phút ở nhiệt độ phòng (Hình 11). Kết quả cho thấy các hạt nano vàng xuất hiện nhiều và đồng đều, có dạng hình cầu với kích thước khoảng 13,78 nm. Các hạt nano vàng phân tách rời rạc nhau chứng tỏ tác dụng bảo vệ tốt của các hợp chất tanin trong dung dịch trà đen.



Hình 11: Ảnh TEM của dung dịch nano vàng ở điều kiện tối ưu



Hình 12: Sự phân bố kích thước AuNP

Số liệu về kích thước trung bình của AuNP được xử lý bằng phần mềm Image J và được biểu diễn qua Hình 12. Hình 12 cho thấy kích thước trung bình của AuNP là $13,78 \pm 3,08$ nm. Kích thước AuNP tập trung chủ yếu từ 10 – 15 nm.

3.7 Kết quả kiểm định độ kích ứng da và hàm lượng nano vàng trong kem nền

Kết quả phân tích độ kích ứng da của kem nền tại trung tâm kiểm nghiệm thuốc, thực phẩm, mỹ phẩm Cần Thơ cho kết quả sản phẩm kem chứa nano vàng tổng hợp được không gây kích ứng da. Phân tích hàm lượng nano vàng tại trung tâm CASE Cần Thơ cho kết quả hàm lượng vàng trong kem thu được là 7,55 ppm.

4 KẾT LUẬN

Nano vàng đã được tổng hợp thành công bằng phương pháp hóa học xanh, sử dụng tác nhân khử từ dung dịch chiết lá trà, ở nhiệt độ phòng. Hạt nano vàng tạo thành có dạng hình cầu với kích thước trung bình khoảng 13,78 nm. Phối trộn thành công dung dịch nano vàng vào kem nền cho kết quả không kích ứng da và hàm lượng vàng trong kem nền là 7,55 ppm.

LỜI CẢM Ạ

Nhóm tác giả chân thành cảm ơn sự hỗ trợ kinh phí từ đề tài nghiên cứu khoa học dành cho sinh viên TSV2017-94 của Trường Đại học Cần Thơ.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- Andraos, J. and Dicks, A. P., 2012. Green Chemistry Teaching in Higher Education: a Review of Effective Practices. *Chemistry Education Research and Practice*. 13: 69-79.
- Duan, H., Wang, D. and Li, Y., 2015. Green Chemistry for Nanoparticle Synthesis. *Chemical Society Reviews*. 44: 5778-5792.

- Dykman, L. A. and Khlebtsov, N. G., 2011. Gold Nanoparticles in Biology and Medicine: Recent Advances and Prospects. *ActaNaturae*. 3(2): 34-55.
- Đoàn Văn Hồng Thiện, Hứa Hoàng Thái, Lý Cẩm Nhung, Huỳnh Thu Hạnh, Nguyễn Việt Bách, và Nguyễn Quang Long, 2014. Sử dụng nước ép chanh tổng hợp nano vàng. *Tạp chí Khoa học Trường Đại học Cần Thơ*. 30: 22-28.
- Huỳnh Thị Cẩm Quyên, 2012. Nghiên cứu chế tạo vật liệu nano vàng - chitosan định hướng ứng dụng trong dược phẩm. Luận văn tốt nghiệp. Trường Đại học Lạc Hồng. Tỉnh Đồng Nai.
- Krishnamurthy, S., Esterle, A., Sharma, N. C. and Sahi, S. V., 2014. Yucca-derived synthesis of gold nanomaterial and their catalytic potential. *Nanoscale Research Letters*. 9: 627-635.
- Rosalind, J. M., Kim, G. J. and Anne, M. M., 2009. Green tea (*Camellia sinensis*) catechins and vascular function. *British Journal of Nutrition*. 102: 1790-1802.
- Samiran, M., Saswati, B., Naznin, A. B. and Debabrata, M., 2014. A Brief Introduction to the Development of Biogenic Synthesis of Metal Nanoparticles. *Journal of Nano Research*. 27: 41-52.
- Susanne, M. H., Yantao, N., Nicolas, H. L. *et al.*, 2004. Bioavailability and antioxidant activity of tea flavanols after consumption of green tea, black tea, or a green tea extract supplement. *The American Journal of Clinical Nutrition*. 80: 1558-1564.
- Yupapin, P. and Suwandee, P., 2016. Nano-particles for Cosmetic Use: Particle Sizing, Cytotoxicity Test, and Facial Gesture Monitoring Model. *Journal of Cosmetology and Trichology*. 2: 112.