

ẢNH HƯỞNG CỦA KHỐI LƯỢNG PHÂN TỬ CHITOSAN ĐẾN HÌNH THÁI VÀ ĐỘ BỀN CỦA ĐỒNG NANO CHẾ TẠO BẰNG PHƯƠNG PHÁP HÓA HỌC

The effect of Chitosan molecular weight on morphology and stability of copper nanoparticles synthesized via chemical method

TS. Đặng Xuân Dữ⁽¹⁾, TS. Quách Nguyễn Khánh Nguyên⁽²⁾

^{(1),(2)}Trường Đại học Sài Gòn

TÓM TẮT

Trong nghiên cứu này, đồng nano đã được chế tạo bằng phương pháp hoá học sử dụng NaBH_4 làm chất khử, chitosan có khối lượng phân tử khác nhau làm chất ổn định. Sự hình thành đồng nano được xác định bằng màu sắc đặc trưng, phổ UV-vis và giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD). Hình thái và kích thước hạt được phân tích bằng kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM). Kết quả cho thấy khối lượng phân tử của chitosan có ảnh hưởng đến hình thái, kích thước hạt cũng như độ ổn định của vật liệu. Các hạt đồng nano được ổn định bằng Chitosan khối lượng phân tử từ 90kDa đến 160kDa có kích thước khoảng 3,5nm. Vật liệu chế tạo được khá bền ở nhiệt độ phòng sau 2 tháng lưu giữ.

Từ khóa: chất ổn định, Chitosan, đồng nano, khối lượng phân tử Chitosan

ABSTRACT

In this study, copper nanoparticles were fabricated by the chemical method using NaBH_4 as a reducing agent, chitosan with different molecular weights as the stabilizers. The formation of copper nanoparticles was confirmed using different characterization techniques, including characteristics of colour, ultraviolet-visible spectroscopy (UV-Vis) and X-ray diffraction (XRD). The morphology and particle size of the materials were evaluated by transmission electron microscopy (TEM). The results showed that the molecular weight of Chitosan affects the morphology, particle size as well as stability of the materials. The copper nanoparticles prepared by chitosan with molecular weight from 90 to 160kDa had an average size of 3,5nm. The as-synthesised materials were quite stable at ambient temperature after two months of storage as a water dispersion.

Keywords: stabilizer, Chitosan, copper nanoparticles, Chitosan molecular weight

1. Mở đầu

Các hạt nano kim loại với hình dạng và kích thước khác nhau đã thu hút được sự quan tâm của cộng đồng nghiên cứu trong thời gian gần đây cả trên khía cạnh phương pháp chế tạo cũng như phát triển khả năng ứng dụng. Tùy thuộc vào các lĩnh

vực khác nhau như y sinh [1], điện tử, quang học [2], hay xúc tác [3, 4]... vật liệu nano được thiết kế với hình dáng, kích thước và hoạt tính phù hợp. Các hạt nano của các kim loại quý như bạc, vàng và bạch kim đã được ứng dụng khá hiệu quả trong các lĩnh vực trên, tuy nhiên, giá thành rất

cao nên việc sản xuất chúng với quy mô lớn tỏ ra thiếu thực tế. Để khắc phục tình trạng này, đồng nano với giá thành chế tạo rẻ được xem là lựa chọn khá hợp lý cho việc thay thế các kim loại quý nêu trên.

Các phương pháp chế tạo đồng nano thường gặp trở ngại là hiệu suất và độ tinh khiết không cao do bề mặt rất dễ bị oxy hóa, sản phẩm tạo thành thường có mặt cả CuO và Cu₂O. Để giải quyết vấn đề này, các chất chống oxy hoá thường được thêm vào hệ nhằm cải thiện hiệu suất và tăng độ bền của sản phẩm. Các loại polymer có nguồn gốc tự nhiên thường được sử dụng nhằm gia tăng khả năng bảo vệ hạt nano chống lại quá trình oxy hoá. Ngoài tác dụng chống oxy hoá, lợi thế của polymer là có khả năng điều chỉnh tốc độ hình thành các hạt mầm, tăng khả năng ổn định các hạt nano, nhờ đó có thể kiểm soát kích thước hạt như mong muốn nhờ vào việc điều chỉnh nồng độ hay khối lượng phân tử của polymer.

Chitosan là một loại polymer sinh học, có mức độ phong phú chỉ xếp sau cellulose trong tự nhiên. Chitosan thường được chế tạo bằng phương pháp deacetyl hóa chitin – loại polymer có trong vỏ của các loài giáp xác tôm, cua, nhện... Ưu điểm nổi bật của chitosan là khả năng phân hủy sinh học, hoạt tính kháng khuẩn, kháng nấm và chống oxy hóa tốt [3]. Các nghiên cứu gần đây cho thấy ngoài tác dụng chống oxy hoá, chitosan còn có khả năng ổn định tốt các hạt nano nhờ tạo phức và tương tác tĩnh điện với ion kim loại [3]. Tuy nhiên, ảnh hưởng của khối lượng phân tử của loại polymer này lên độ ổn định của vật liệu vẫn còn ít được đề cập trong các công trình nghiên cứu.

Trong nghiên cứu này, đồng nano được chế tạo bằng phương pháp hoá học sử

dụng NaBH₄ làm chất khử, các loại chitosan có khối lượng phân tử khác nhau được sử dụng làm chất ổn định. Cơ chế ổn định các hạt đồng nano bằng Chitosan và độ bền của chúng dựa vào khối lượng phân tử chất ổn định cũng được thảo luận.

2. Thực nghiệm

2.1. Nguyên liệu và Hóa chất

Chitosan nguyên liệu có khối lượng phân tử khác nhau từ 10 đến 160kDa được cung cấp bởi Công ty Cổ phần Đầu tư và Công nghệ Hương Nam, Vũng Tàu, Việt Nam. CuSO₄.5H₂O dạng tinh khiết của Beijing (Trung Quốc). NaBH₄ là sản phẩm tinh khiết của Merck (Đức). Các hóa chất khác như acid ascorbic, acid acetic... được sử dụng ở dạng tinh khiết phân tích. Nước cất hai lần được sử dụng cho toàn bộ thí nghiệm.

2.2. Phương pháp thực nghiệm

2.2.1. Chế tạo đồng nano ổn định bằng Chitosan

Sơ đồ quy trình chế tạo đồng nano ổn định bằng chitosan được công bố bởi Usman và cộng sự [3], chỉ thay đổi khối lượng phân tử (Mw) của Chitosan. Hòa tan 0,25gam CuSO₄.5H₂O bằng nước cất để được 40mL dung dịch CuSO₄, thêm 100mL acid acetic 0,1M chứa 1% chitosan theo khối lượng, khuấy hỗn hợp trên trong vòng 20 phút trên máy khuấy từ. Thêm 0,5mL acid ascorbic 0,5M vào hỗn hợp phản ứng, tiếp tục khuấy trong 20 phút. Nhỏ từ từ 0,5mL NaBH₄ 0,4M vào hỗn hợp, khuấy từ 5 phút để dung dịch chuyển sang màu nâu đen. Tiếp tục khuấy từ 30 phút để phản ứng xảy ra hoàn toàn. Trong nghiên cứu này, các loại chitosan được sử dụng để ổn định đồng nano có khối lượng phân tử lần lượt là 9,9kDa, 91kDa và 160kDa, các mẫu đồng nano ổn định bằng chitosan được kí hiệu tương ứng lần lượt là

Cu-CTS10, Cu-CTS90 và Cu-CTS160.

2.2.2. Đặc trưng đồng nano

Sự hình thành các hạt đồng nano được xác định bằng màu sắc đặc trưng; phương pháp phổ UV-vis, sử dụng thiết bị UV - DR 5000. Phương pháp nhiễu xạ tia X cũng được sử dụng để xác định thành phần pha, sử dụng thiết bị đo XRD với bức xạ CuK α ($\lambda = 0,15406\text{nm}$), thế tăng tốc 40kV, 40mA, góc $2\theta = 20^\circ - 90^\circ$, tốc độ quét $0,03^\circ/\text{s}$. Hình thái và kích thước hạt được xác định bằng kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM) trên thiết bị JEM-1400.

2.2.3. Khảo sát ảnh hưởng của khối lượng phân tử Chitosan đến độ bền của vật liệu

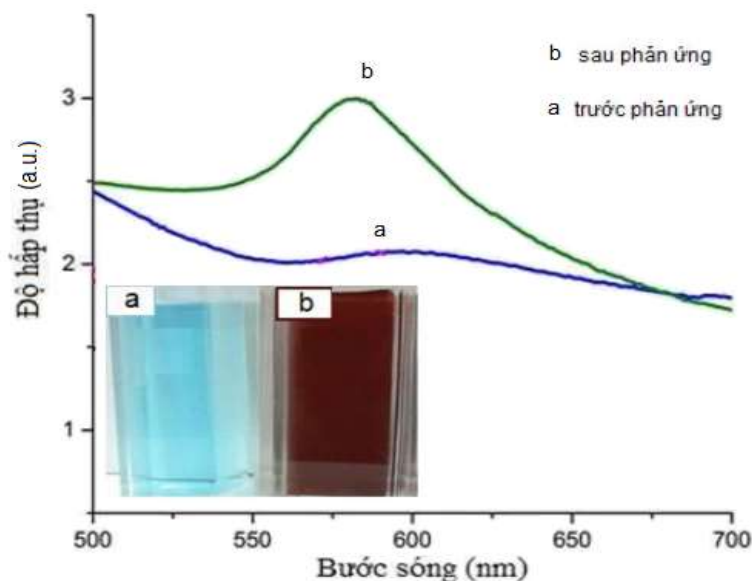
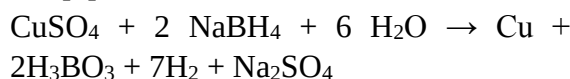
Các mẫu đồng nano ổn định bằng Chitosan có khối lượng phân tử khác nhau được lưu giữ ở điều kiện nhiệt độ phòng, tránh tiếp xúc với ánh sáng và không khí

trong 3 tháng. Quan sát sự thay đổi màu sắc, đo phổ UV-vis và chụp ảnh TEM để đánh giá độ bền của hệ keo đồng nano.

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Sự hình thành keo đồng nano

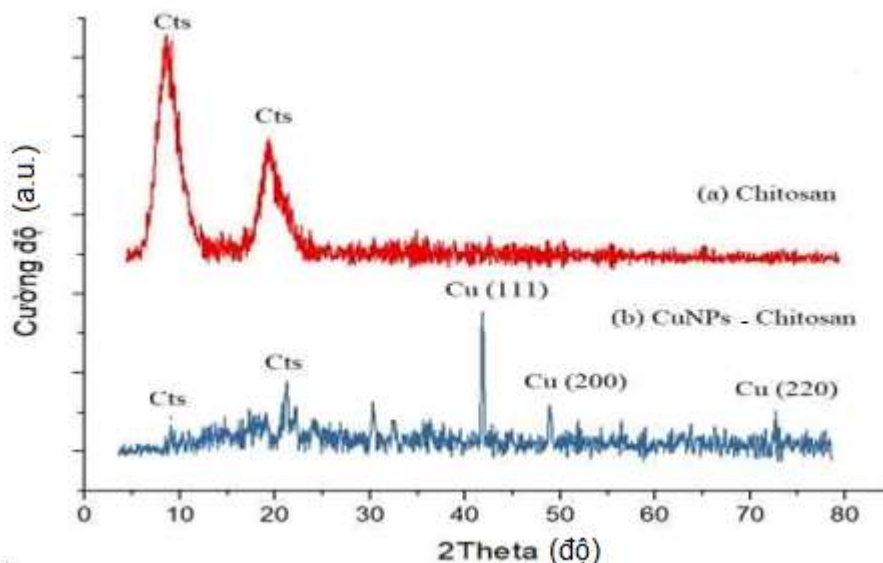
Sự thay đổi màu sắc của dung dịch phản ứng được thể hiện trên Hình 1. Trước phản ứng, dung dịch có màu xanh dương, là màu đặc trưng của ion Cu^{2+} (Hình 1a). Sau phản ứng, dung dịch chuyển sang màu nâu đen, là màu đặc trưng của dung dịch đồng nano (Hình 1b), tương tự như công bố trước đó của Usman và cộng sự, khi sử dụng chitosan làm chất ổn định cho quá trình chế tạo đồng nano [5]. Phản ứng khử ion đồng (Cu^{2+}) bằng NaBH_4 diễn ra như sau [6]:



Hình 1. Phổ UV-vis và màu sắc của dung dịch trước phản ứng và sau phản ứng đối với mẫu đồng nano được ổn định trong chitosan Mw ~160 kDa

Những nghiên cứu trước đây cho thấy, đỉnh hấp thụ gây ra do hiện tượng plasmon của dung dịch keo đồng nano được ghi nhận trên phổ UV-vis trong khoảng bước sóng từ 500-600nm [1, 7]. Hình 1 cho thấy

trước phản ứng chưa quan sát được đỉnh hấp thụ ở khoảng bước sóng trên. Sau phản ứng, xuất hiện hấp thụ cực đại tại 579nm là bước sóng hấp thụ đặc trưng của dung dịch keo đồng nano [3].



Hình 2. Giảm đồ nhiễu xạ XRD của chitosan (a) và vật liệu đồng nano ổn định bằng Chitosan có Mw ~ 160 kDa (b)

Hình 2 thể hiện giảm đồ nhiễu xạ XRD của Chitosan và vật liệu đồng nano được ổn định bằng Chitosan. Ở Hình 2a, hai đỉnh nhiễu xạ đặc trưng của Chitosan dễ dàng quan sát được tại các góc nhiễu xạ $2\theta = 9,26^\circ$ và $2\theta = 19,82^\circ$ [3]. Trong khi đó, đối với giảm đồ nhiễu xạ của vật liệu đồng nano ổn định bằng chitosan, ngoài 2 đỉnh nhiễu xạ của Chitosan quan sát được với cường độ tương đối yếu, còn có sự xuất hiện của 3 đỉnh có cường độ tương đối lớn hoàn toàn trùng hợp với các đỉnh nhiễu xạ chuẩn của kim loại đồng tại các góc $2\theta = 43,35^\circ$; $2\theta = 50,60^\circ$ và $2\theta = 74,17^\circ$ tương ứng với các mặt (111), (200) và (220) thuộc ô mạng cấu trúc lập phương tâm diện của kim loại đồng [3, 7].

Như vậy, sự hình thành các hạt đồng nano trong hệ phản ứng đã được xác nhận thông qua màu sắc đặc trưng, phổ UV-Vis và giảm đồ nhiễu xạ XRD. Theo một số công bố gần đây, khả năng ứng dụng của hệ keo đồng nano phụ thuộc rất lớn vào độ ổn định của vật liệu do đồng nano rất dễ bị

oxi hoá [3, 8]. Chen và các cộng sự 2019 đã cố gắng cải thiện độ bền của các hạt đồng nano bằng cách bọc chúng trong carbon graphen. Kết quả cho thấy, hệ có độ bền khoảng 60 ngày khi vật liệu được chế tạo trong điều kiện tỉ lệ CuCl_2 : glucose = 1:5 [8]. Trong nghiên cứu này, chúng tôi hướng đến khả năng ổn định của vật liệu thông qua việc sử dụng polymer tự nhiên là Chitosan.

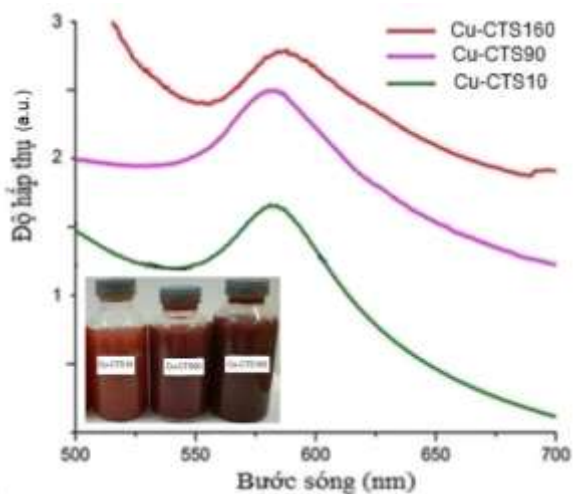
3.2. Ảnh hưởng của khối lượng phân tử Chitosan đến hình thái và kích thước vật liệu

Hình 3 thể hiện phổ UV-vis cũng như sự thay đổi màu sắc của dung dịch đồng nano khi thay đổi khối lượng phân tử của chitosan từ 10kDa đến 160kDa. Có thể dễ dàng nhận thấy, màu của dung dịch đồng nano được ổn định bằng chitosan có khối lượng phân tử lớn cho màu nâu đen đậm hơn so với hai mẫu còn lại.

Từ Hình 3 cũng có thể nhận thấy, khi tăng khối lượng phân tử Chitosan, độ hấp thụ quang của dung dịch keo đồng nano

tăng. Điều này có thể là do khi tăng khối lượng phân tử của Chitosan, quá trình ổn định hạt mầm diễn ra nhanh hơn đã hạn chế tốc độ của quá trình phát triển mầm. Vì vậy, hạt thu được có kích thước tương đối nhỏ hơn, dẫn đến độ hấp thụ quang lớn hơn

[9]. Ngoài ra, khi tăng khối lượng phân tử của chitosan từ 10kDa lên 90kDa có thể quan sát thấy có sự chuyển dịch nhẹ cực đại hấp thụ về phía bước sóng ngắn hơn gây ra do hiệu ứng plasmon khi giảm kích thước hạt [5, 9] (Bảng 1).



Hình 3. Phổ UV-vis và màu sắc của dung dịch đồng nano khi thay đổi khối lượng phân tử của Chitosan

Vai trò của Chitosan trong cơ chế ổn định hạt đồng nano, hạn chế khả năng keo tụ đã được một số tác giả đề cập [1, 9, 10]. Theo đó, giả thiết về khả năng tạo liên kết phối trí của đồng với nhóm amin của Chitosan được nhiều tác giả thừa nhận [10, 11]. Nhờ vào khả năng này, các hạt đồng

nano sau khi hình thành được ổn định bởi các chuỗi phân tử Chitosan có khối lượng phân tử lớn. Tương tác giữa các phân tử chitosan với nước giúp phân tán các hạt đồng nano [10, 12], hạn chế được khả năng phát triển hạt, và vì vậy ngăn chặn được sự keo tụ của chúng.

Bảng 1. Độ hấp thụ của dung dịch đồng nano ổn định bằng Chitosan có khối lượng phân tử khác nhau

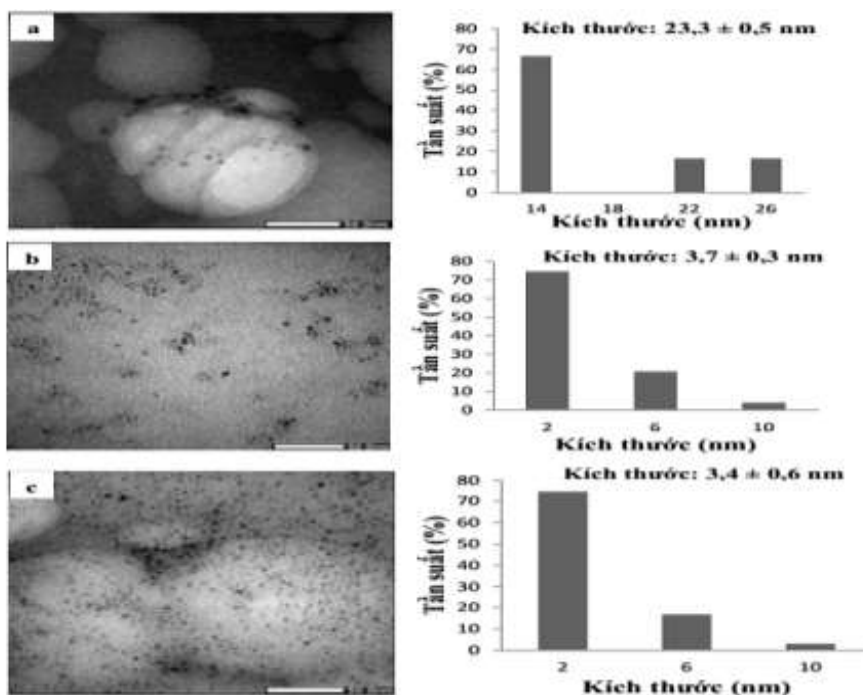
Mẫu	A max (a.u.)	λ max, nm	d_{tb} , nm
Cu-CTS10	1,693	587	$23,3 \pm 0,5$
Cu-CTS90	2,563	586	$3,7 \pm 0,3$
Cu-CTS160	2,741	588	$3,4 \pm 0,6$

Ảnh TEM và giản đồ phân bố kích thước hạt được xác định bằng cách đếm hạt trên ảnh TEM của các mẫu đồng nano ổn định bằng Chitosan có khối lượng phân tử

khác nhau được thể hiện ở Hình 4. Hình ảnh cho thấy đối với mẫu Cu-CTS10, tương ứng với Chitosan dạng oligomer có khối lượng phân tử khá thấp, các hạt thu

được có kích thước không đồng đều, đồng thời có xu hướng chụm lại tạo thành các cụm (cluster), kích thước hạt trung bình thu được là khoảng 23nm. Đối với chitosan có khối lượng phân tử thấp khoảng 90kDa, các hạt thu được dạng hình cầu, phân tán khá đồng đều, kích thước hạt thu được tương đối nhỏ, khoảng 3,7nm (Hình 4b). Khi khối lượng phân tử của Chitosan tăng lên 160 kDa, kích thước hạt của các mẫu đồng nano thay đổi gần như không đáng kể, kích thước hạt trung bình thu được là khoảng 3,4 nm, tuy nhiên, mức độ phân tán của chúng khá đồng đều (Hình 4c). Nhìn chung, ngoại trừ Chitosan ở dạng oligomer

với khối lượng phân tử nhỏ cho phân bố kích thước hạt kém đồng đều, các mẫu đồng nano được ổn định với chitosan khối lượng phân tử lớn hơn có tính đồng đều khá tốt. Điều này chứng tỏ, khối lượng phân tử thấp như trong trường hợp oligomer có thể đã không ổn định tốt các hạt đồng nano. Nguyên nhân có thể là do đối với khối lượng phân tử thấp, độ dài của mạch polymer không đủ lớn, liên kết tĩnh điện giữa chúng cũng như mức độ tạo phức với các hạt đồng cũng giảm đi [11]. Điều này làm tăng khả năng phân mảnh của lớp vỏ bọc, vì vậy vai trò ổn định của chúng đối với các hạt đồng nano cũng giảm đi [3].



Hình 4. Ảnh TEM và giản đồ phân bố kích thước hạt của các mẫu Cu-CTS10 (a); Cu-CTS90 (b); Cu-CTS160 (c)

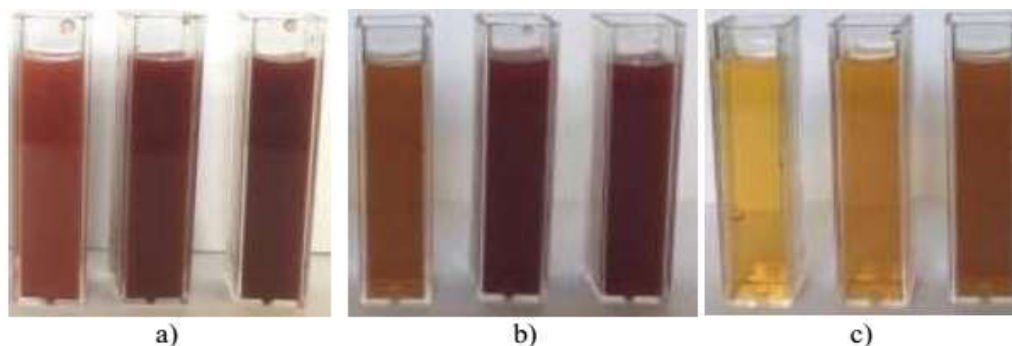
3.3. Độ ổn định của dung dịch keo đồng nano

Các mẫu đồng nano ổn định bằng chitosan có khối lượng phân tử khác nhau được lưu giữ và theo dõi đến 90 ngày cho hình ảnh như trên Hình 5. Có thể nhận

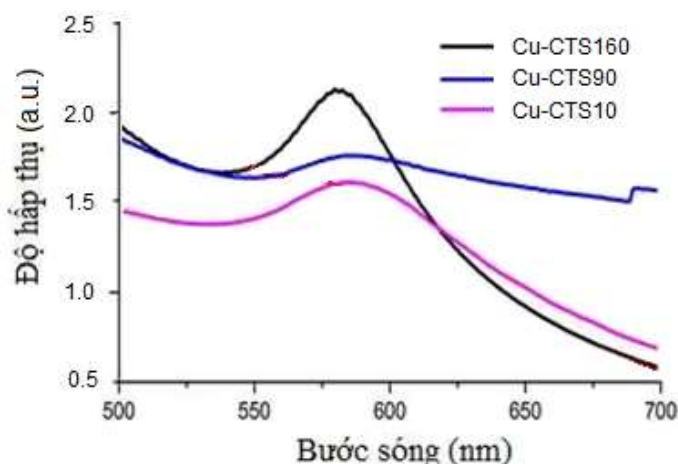
thấy sau 2 tháng lưu giữ (Hình 5a) các mẫu đồng nano có màu sắc gần như không thay đổi so với mẫu khi vừa được chế tạo (Hình 3), điều này cho phép dự đoán hệ keo đồng chế tạo được khá bền sau 2 tháng lưu giữ. Hình 5b cho thấy sau 2,5

tháng lưu giữ mẫu Cu-CTS90 và Cu-CTS160 vẫn còn giữ được màu sắc như ban đầu. Trong khi đó mẫu Cu-CTS10 đã có sự thay đổi đáng kể về màu sắc. Khi

tăng thời gian lưu giữ lên 3 tháng, màu sắc của tất cả các mẫu đồng nano đều thay đổi. Điều này có thể là do hệ bị keo tụ và một phần bị oxy hoá [5].



Hình 5. Các mẫu dung dịch đồng nano được lưu giữ sau 60 ngày (a), 75 ngày (b) và 90 ngày (c); từ trái sang phải Cu-CTS10, Cu-CTS90 và Cu-CTS160



Hình 6. Phổ UV – Vis của dung dịch đồng nano sau 75 ngày lưu giữ

Phổ UV-vis của các mẫu đồng nano sau 75 ngày lưu giữ được thể hiện trên Hình 6. Kết quả cho thấy mẫu Cu-CTS160 vẫn tồn tại một đỉnh hấp thụ ở 586nm có cường độ tương đối cao. Các mẫu còn lại có cường độ hấp thụ

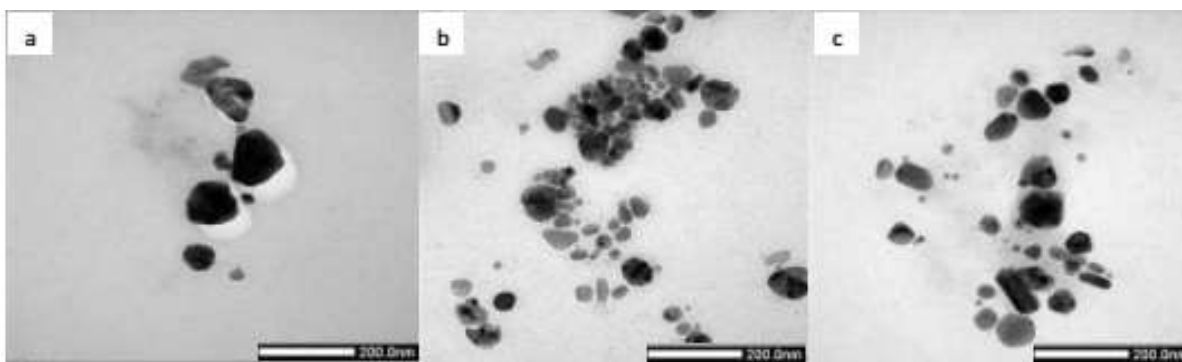
quang thấp hơn đồng thời bước sóng cực đại hấp thụ lớn hơn so với mẫu Cu-CTS160 (Bảng 2). Nhìn chung, sau 75 ngày lưu giữ độ hấp thụ quang của các mẫu đều giảm so với thời điểm khi mới chế tạo (Bảng 1).

Bảng 2. Độ hấp thụ quang của dung dịch đồng nano chế tạo trong dung dịch Chitosan có khối lượng phân tử khác nhau sau 75 ngày

Mẫu	A max	λ max, nm	dtb, nm
Cu-CTS10	1,595	591	93 ± 2
Cu-CTS90	1,835	588	$37,0 \pm 0,5$
Cu-CTS160	2,183	586	39 ± 1

Hình 7 mô tả hình thái và kích thước hạt sau của các mẫu sau 75 ngày lưu giữ. Có thể nhận thấy ở mẫu Cu-CTS10, kích thước hạt trung bình thu được là 93nm, tăng lên đáng kể so với kích thước ban đầu của chúng 23nm. Ở hai mẫu còn lại, kích thước hạt đều tăng, mẫu Cu-CTS90 có kích thước hạt thu được trung bình nhỏ hơn so với Cu-CTS160. Tuy nhiên, trên ảnh TEM có thể nhận thấy phân bố của các hạt ở mẫu Cu-CTS160 khá đồng đều, giữa các hạt

tương đối có khoảng cách. Khác với mẫu Cu-CTS160, ở mẫu Cu-CTS90 các hạt có xu hướng cụm lại với nhau tạo thành các cụm (cluster) hạt nano, kích thước hạt thay đổi trong một phạm vi rộng. Từ kết quả thu được có thể nhận thấy Chitosan có khối lượng phân tử cao đã phần nào hạn chế được khả năng kết tụ của các hạt nano. Tuy nhiên sự khác biệt về kích thước hạt của mẫu Cu-CTS160 và Cu-CTS90 là một vấn đề còn chưa rõ, cần được nghiên cứu thêm.



Hình 7. Ảnh TEM và giản đồ phân bố kích thước hạt của các mẫu Cu-CTS10 (a); Cu-CTS90 (b); Cu-CTS160 (c) sau 75 ngày lưu giữ

Ngoài phương pháp sử dụng chất ổn định để bảo vệ các hạt đồng nano, phương pháp gói các hạt nano trong một chất nền nhằm chống lại sự oxy hoá bề mặt gần đây cũng được chú ý. Chen và cộng sự (2019) đã tổng hợp vật liệu đồng nano từ đồng clorua và glucose theo tỉ lệ khối lượng nhỏ hơn 1:5, sản phẩm thu được là đồng nano được gói trong carbon graphen cho thành phần đồng đơn pha, không có sự xuất hiện của các oxit đồng. Ngoài ra, lớp carbon bên ngoài đã bảo vệ kim loại đồng bên trong khỏi quá trình oxi hoá một cách hiệu quả, vật liệu (Cu-NPs@C) thu được có tính ổn định và không bị oxi hoá ở nhiệt độ phòng sau 2 tháng lưu giữ [8]. So sánh với kết quả này, hệ keo đồng nano trong nghiên cứu

của chúng tôi thu được là khá bền, phương pháp chế tạo khá đơn giản, có triển vọng áp dụng ở quy mô lớn.

4. Kết luận

Đồng nano đã được chế tạo khá đơn giản từ đồng sunfat sử dụng Chitosan có khối lượng phân tử khác nhau làm chất ổn định. Sự hình thành các hạt đồng nano đã được chứng minh bằng màu sắc đặc trưng, phổ UV-vis và giản đồ nhiễu xạ tia X. Kết quả cho thấy khối lượng phân tử chitosan có ảnh hưởng đến hình thái, kích thước cũng như độ bền của các hạt đồng nano. Chitosan ở dạng oligomer cho kích thước hạt nano tương đối lớn hơn so với Chitosan khối lượng phân tử thấp và trung bình. Mẫu đồng nano được ổn định

bằng chitosan có khối lượng phân tử 23,3nm; 3,7nm và 3,4nm. Các mẫu đồng 9,9kDa; 91kDa và 160kDa cho kích nano chế tạo được khá bền sau 2 tháng thước hạt đồng thu được lần lượt là lưu giữ.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] K. Tokarek, J. L. Hueso, P. Kustrowski, G. Stochel, A. Kyzioł, “Green Synthesis of Chitosan-Stabilized Copper Nanoparticles”, *Eur. J. Inorg. Chem.*, vol. 2013, pp. 4940-4947, 2013.
- [2] A. Ponce, K. J. Klabunde, “Chemical and catalytic activity of copper nanoparticles prepared via metal vapor synthesis”. *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 225, no. 1, pp. 1-6, 2005.
- [3] M. S. Usman, M. E. E. Zowalaty, K. Shameli, N. Zainuddin, M. Salama, N. A. Ibrahim, “Synthesis, characterization, and antimicrobial properties of copper nanoparticles”, *Int. J. Nanomed.*, vol. 8, no. 1, pp. 4467 – 4479, 2013.
- [4] M. Raffi, S. Mehrwan, T. M. Bhatti, J. I. Akhter, A. Hameed, W. Yawar, M. M. Hasan, “Investigations into the antibacterial behavior of copper nanoparticles against *Escherichia coli*”, *Ann. Microbiol.*, vol. 60, no. 1, pp. 75-80, 2010.
- [5] M. S. Usman, N. A. Ibrahim, K. Shameli, N. Zainuddin, W. M. Z. W. Yunus, “Copper nanoparticles mediated by chitosan: Synthesis and Characterization via chemical methods”, *Molecules*, vol. 17, no. 12, pp. 14928-14936, 2012.
- [6] D. Swati, M. Suman, “Surfactant-assisted shape control of copper nanostructures”, *Colloid and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, vol. 421, pp. 72 - 83, 2013.
- [7] D. T. M. Dung, L. T. T. Tuyet, F. B. E. Fribourg-Blanc, D. M. Chien, “The influence of solvents and surfactants on the preparation of copper nanoparticles by a chemical reduction method”, *Adv. Nat. Sci. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 2, no.2, pp. 1-7, 2011.
- [8] H. F. Chen, J. J. Wu, M. Y. Wu, H. Jia, “Preparation and antibacterial activities of copper nanoparticles encapsulated by carbon”, *New Carbon Mater.*, vol. 34, no.4, pp. 382-389, 2019.
- [9] H. Huang, Q. Yuan, X. Yang, “Preparation and characterization of metal–chitosan nanocomposites”, *Colloids Surf. B Biointerfaces*, vol. 39, no.1-2, pp. 31-37, 2004.
- [10] Manikandan, M. Sathiyabama, “Green Synthesis of Copper-Chitosan Nanoparticles and Study of its Antibacterial Activity”, *J. Nanomed. Nanotechnol.*, vol. 6, no.1, pp. 1-5, 2015.
- [11] N. M. Zain, A. G. F. Stapley, G. Shama, “Green Synthesis of Silver and Copper Nanoparticles using Ascorbic acid and Chitosan for Antimicrobial”, *Carbohydr. Polym.*, vol. 112, pp. 195-202, 2014.
- [12] R. A. A. Muzzarelli, “Potential of chitin/chitosan-bearing materials for uranium recovery: An interdisciplinary review” *Carbohydr. Polym.*, vol. 84, no. 1, pp. 54-63, 2011.

Ngày nhận bài: 11/5/2020

Biên tập xong: 15/3/2021

Duyệt đăng: 20/3/2021