



Khảo sát quy trình chiết lá cẩm định hướng tổng hợp hạt nano bạc (Ag NPs)

Investigation of the Cam leaf extraction process oriented to synthesize silver nanoparticles (Ag NPs)

Lê Mạnh Cường¹, Lê Công Chung², Trần Thanh Thái³, Lưu Thị Lan Anh^{2,*}

¹Khoa Vật liệu xây dựng, Đại học Xây dựng, Số 55 Giải Phóng, Đồng Tâm, Hai Bà Trưng, Hà Nội

²Viện Vật lý Kỹ thuật, Đại học Bách Khoa Hà Nội, Số 1, Đại Cồ Việt, Hai Bà Trưng, Hà Nội

³Trường Đại học Quy Nhơn, 170, An Dương Vương, Quy Nhơn, Bình Định

*Email: anh.luuthilan@hust.edu.vn

ARTICLE INFO

Received: 25/03/2022

Accepted: 07/08/2022

Published: 09/08/2022

Keywords:

Cam leaf, Extract, Green synthesis, Silver nanoparticles

ABSTRACT

In the present work, the extract process of Cam leaves powder (*Peristrophe bivalvis*(L.) Merr) was investigated. The results exhibited optimal parameters of the extract process. Green synthesis of silver nanoparticles was demonstrated using the freshly prepared aqueous extract of the Cam leaves powder as a reducing and stabilizing agent. The silver nanoparticles were characterized by analytical techniques such as UV-Vis, FTIR, Raman, XRD, and EDX. Characterization techniques confirmed that the silver nanoparticles were synthesized.

Giới thiệu chung

Hiện nay, hạt nano Ag (AgNPs) là một trong những vật liệu nano thu hút sự quan tâm của nhiều nhà khoa học và doanh nghiệp nhờ vào những đặc tính hóa học, vật lý và sinh học đặc biệt của nó [1]–[4]. Do có các đặc tính ưu việt này nên AgNPs được ứng dụng trong nhiều lĩnh vực khác nhau như quang điện tử, năng lượng, xúc tác, mỹ phẩm, y học, dệt may... [5]–[8]. Nhiều công trình đã tập trung nghiên cứu tổng hợp nano bạc bằng các phương pháp khác nhau bao gồm các phương pháp hóa và lý [9]–[14].

Tuy nhiên, hầu hết các phương pháp này đều có ít nhiều hạn chế như phải sử dụng các trang thiết bị hiện đại, phức tạp, hoặc phải dùng các hóa chất đắt tiền và không thân thiện với môi trường. Vì vậy, nhu cầu về việc tìm ra một phương pháp tổng hợp AgNPs mới có tính thân thiện với môi trường, đồng thời kinh tế hơn là một thách thức đối với các nhà khoa học. Gần đây, các

nhà khoa học đang nghiên cứu và phát triển phương pháp tổng hợp AgNPs sử dụng dịch chiết từ thực vật (lá, hoa, quả, vỏ, thân và rễ) như tác nhân khử muối bạc và được cho là có thể thay các phương pháp hóa học và vật lý trong tương lai. Một số nghiên cứu cho thấy trong dịch chiết từ thực vật thường chứa các hợp chất chứa nhiều polyphenol hoạt tính sinh học, protein, đường, flavonoid, alkaloid, flavonones và terpenoids, có thể đóng một vai trò quan trọng trong quá trình khử ion kim loại và ổn định NPs [1], [15].

Cây cẩm tên khoa học *Peristrophe bivalvis* là một chi trong *Peristrophe* và cây thuộc họ *Acanthaceae*. Cẩm là loài thực vật lâu năm, có chiều cao khoảng 30-60cm và phân bố chủ yếu ở vùng núi phía bắc Việt Nam và một số vùng thuộc Nam Á [16]. Lá cẩm thường được sử dụng làm bột màu tự nhiên trong thực phẩm và trong y học [17]. Trong nghiên cứu này, chúng tôi đã khảo sát các thông số chiết ảnh hưởng đến quá trình chiết bột lá cẩm và đề xuất quy trình chiết tối ưu.

Ngoài ra bước đầu đã tổng hợp hạt nano Ag sử dụng muối bạc nitrat và sử dụng chất khử và chất ổn định là hỗn hợp của dung dịch chiết từ bột lá cẩm theo quy trình đã đề xuất.

Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

Các hóa chất sử dụng đều là hóa chất tinh khiết. Bột lá cẩm thương mại (hình 1).



Hình 1: Ảnh chụp lá cẩm tươi và bột lá cẩm thương mại

Quy trình thực nghiệm chiết bột lá cẩm

Cân bột lá cẩm với khối lượng m (g) và cho từ từ vào cốc thủy tinh có dung tích 150 ml có chứa sẵn 75 ml dung môi dưới tác dụng của khuấy từ khoảng 15 phút. Gia nhiệt tới nhiệt độ cần khảo sát vẫn dưới tác dụng của khuấy từ với thời gian t . Kết thúc quá trình chiết, lọc lấy phần dung dịch sử dụng thiết bị lọc hút chân không. Cuối cùng dung dịch chiết được bảo quản ở nhiệt độ 5°C cho các phân tích và sử dụng sau này.

Quy trình thực nghiệm tổng hợp hạt nano bạc

Cho từ từ V (ml) dung dịch AgNO_3 0.1M vào cốc thủy tinh dung tích 100ml có chứa sẵn 40 ml dung dịch chiết bột lá cẩm, dưới tác dụng của khuấy từ. Gia nhiệt tới nhiệt độ 60°C và khuấy với tốc độ 700 vòng/phút trong khoảng thời gian 1 giờ. Kết thúc quá trình tổng hợp, lưu mẫu và khảo sát sự hình thành và ổn định của hạt nano bạc.

Trong phần này, ảnh hưởng của dung dịch AgNO_3 0.1M tới sự hình thành hạt nano bạc sẽ được khảo sát. Thể tích dung dịch AgNO_3 0.1M cho vào là 5ml, 10ml, 15ml và 20ml.

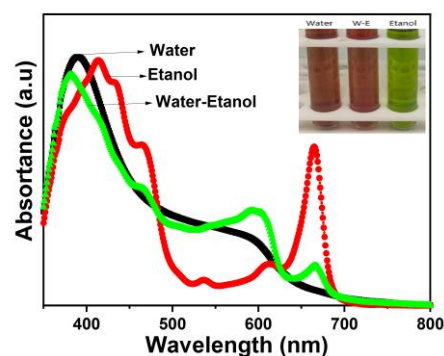
Phương pháp nghiên cứu

Quá trình chiết chất màu được khảo sát bởi phương pháp phổ hấp thụ UV –Vis. Sự hình thành và ổn định Ag NPs được nghiên cứu bởi phổ hấp thụ UV –Vis. Đặc trưng cấu trúc của mẫu tổng hợp được phân tích bởi phương pháp nhiễu xạ tia X mẫu bột trên hệ X'pert Pro (PANalytical) MPD với chùm tia $\text{CuK}\text{-}\alpha 1$ ($\lambda = 1.54056$

Å) ở tốc độ quét 0.03°/s với góc 2θ từ 20-80°. Đặc trưng dao động của các nhóm chức hữu cơ được nghiên cứu bởi phổ tán xạ Raman nghiên cứu trên hệ Renishaw Invia Raman Microscope sử dụng laser 633 nm và quang phổ FTIR Jasco 4600.

Kết quả và thảo luận

Do thành phần hóa học của lá cẩm gồm hỗn hợp các hợp chất hữu cơ nên dung môi là một thông số quan trọng ảnh hưởng tới quá trình chiết. Hình 2 là kết quả đo phổ hấp thụ UV-Vis của dung dịch chiết bột lá cẩm trong các dung môi khác nhau.

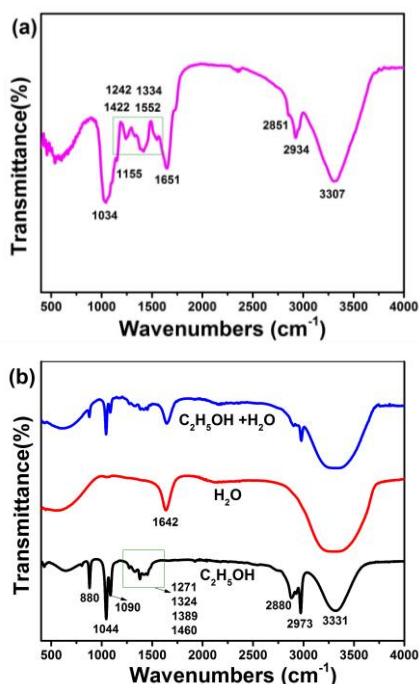


Hình 2: Phổ hấp thụ UV-Vis của dung dịch chiết bột lá cẩm trong các dung môi

Kết quả thu được trên hình 2 cho thấy, với dung môi là nước xuất hiện một đỉnh hấp thụ ở khoảng bước sóng 535nm quy cho là đỉnh hấp thụ của anthocyanin [18], [19]. Mặt khác, trong dung môi rượu lại quan sát thấy các đỉnh hấp thụ ở các bước sóng: 663nm; 430nm; và 417 nm quy cho sự xuất hiện của các chất diệt lục hay một số chất Flavonoid [20]–[23]. Hơn nữa trong dung môi gồm hỗn hợp 50% về thể tích của nước và rượu etylic xuất hiện đỉnh hấp thụ một số chất carotenoids ở bước sóng 462nm [24]. Như vậy, để có thể chiết triệt để các chất hữu cơ có trong bột lá cẩm, dung môi lựa chọn là hỗn hợp gồm 50% về thể tích nước và rượu etylic.

Để khảo sát kỹ hơn thành phần hóa học các chất hữu cơ trong bột lá cẩm thương mại, phương pháp FTIR đã được sử dụng để phân tích dao động phân tử của các nhóm có trong bột lá cẩm thương mại và dung dịch chiết trong các dung môi. Kết quả đo FTIR được trình bày trong hình 3. Từ kết quả phổ FTIR ta có thể thấy rõ hơn thành phần nhóm chức có trong bột lá cẩm và các dung dịch chiết. Đối với bột lá cẩm dễ nhận thấy có các đỉnh xuất hiện ở các số sóng khoảng 1034 cm^{-1} , 1155 cm^{-1} , 1242 cm^{-1} , 1334 cm^{-1} , 1442 cm^{-1} , 1552 cm^{-1} , 1651 cm^{-1} , 2851 cm^{-1} , 2934 cm^{-1} và 3307 cm^{-1} . Đỉnh ở khoảng số sóng 3307 cm^{-1} quy cho là sự dao động của nhóm chức OH trong phenolic hoặc

anthocyanin. Hai đỉnh ở khoảng số sóng 2851 cm^{-1} và 2934 cm^{-1} có thể là dao động của nhóm chức CH_3 . Đỉnh ở khoảng số sóng 1651 cm^{-1} có thể là dao động của liên kết $\text{C}=\text{O}$ trong nhóm cacbonyl. Đỉnh ở khoảng số sóng 1552 cm^{-1} có thể là dao động của liên kết $\text{C}=\text{C}$. Các đỉnh hấp phụ ở 1422 cm^{-1} và 1334 cm^{-1} có thể là dao động biến dạng của liên kết CH_2 . Đỉnh nhọn xuất hiện ở số sóng 1034 cm^{-1} có thể quy cho đó là dao động của liên kết $\text{C}-\text{O}$ trong nhóm cacboxylic. [17], [25]–[32]. Như vậy, kết quả FTIR cũng phù hợp với kết quả đo UV –Vis.

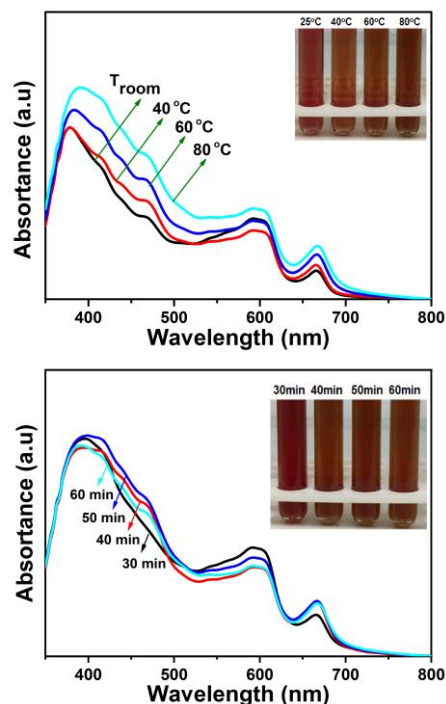


Hình 3: Phổ FTIR của (a) bột lá cảm thương mại và (b) dung dịch chiết bột lá cảm trong các dung môi

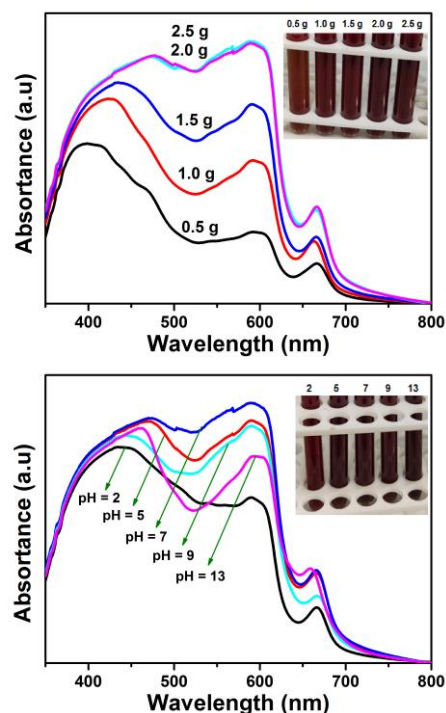
Hình 4a là kết quả đo phổ UV- Vis của dung dịch chiết bột lá cảm ở các nhiệt độ khác nhau. Từ hình 4a có thể thấy khi tăng nhiệt độ thì độ hấp thụ của dung dịch chiết thu được cũng tăng. Mặt khác khi nhiệt độ chiết tăng thì đỉnh hấp thụ cũng có xu hướng dịch chuyển sang bước sóng dài hơn. Độ hấp thụ đạt giá trị cao nhất tại nhiệt độ $T=80^\circ\text{C}$. Tuy nhiên khi chiết ở nhiệt độ vượt quá 87°C dung môi sẽ bắt đầu bay hơi nên không thể chiết ở nhiệt độ cao hơn 87°C . Vì vậy, chọn nhiệt độ tối ưu nhất là 80°C để chiết mẫu.

Ảnh hưởng của thời gian chiết tới dung dịch chiết mô tả trong Hình 4b. Từ kết quả đo phổ hấp thụ ta thấy khi thời gian chiết tăng thì độ hấp thụ cũng sẽ tăng và tại thời gian chiết $t=50$ phút thì cường độ hấp thụ đạt giá trị cao nhất và sau đó sẽ giảm nhưng không đáng kể khi ta tăng thời gian chiết. Điều này có thể do thời gian chiết lâu ở nhiệt độ cao một phần chất chiết sẽ bị

bay hơi. Như vậy, với các thông số đã chọn thì thời gian chiết tối ưu là $t = 50\text{ min}$.



Hình 4: Phổ hấp thụ UV- vis của dung dịch chiết bột lá cảm phụ thuộc vào (a) nhiệt độ và (b) thời gian



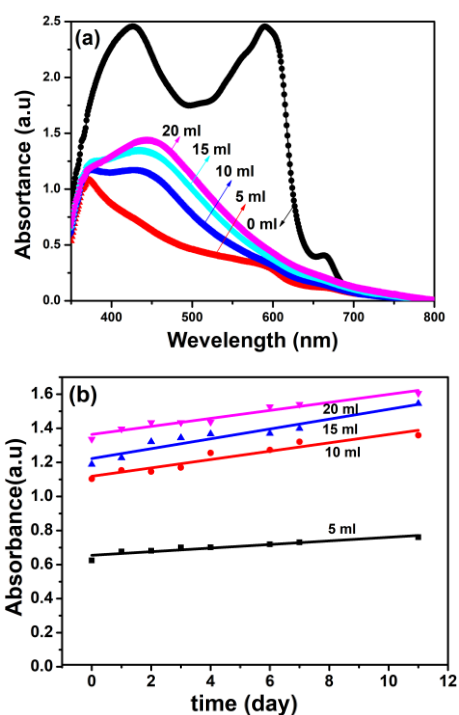
Hình 5: Phổ hấp thụ UV- Vis của dung dịch chiết bột lá cảm phụ thuộc (a) khối lượng và (b) pH

Hình 5a là kết quả đo phổ UV- Vis của dung dịch chiết bột lá cảm theo khối lượng bột cho vào khác nhau. Từ kết quả phổ hấp thụ của các mẫu ta thấy cường độ

đỉnh hấp thụ cũng tăng theo khối lượng. Đến khi khối lượng bột lá cảm đạt 2g/75ml dung dịch chiết thì cường độ hấp thụ đạt giá trị lớn nhất hay quá trình chiết đạt trạng thái bão hòa. Có nghĩa là ở thể tích dung môi chiết là 75ml thì khối lượng bột lá cảm sử dụng tối ưu là $m=2g$.

Điều kiện môi trường chiết cũng được nghiên cứu, kết quả tổng hợp trên Hình 5b. Từ kết quả phổ hấp thụ của các mẫu ta có thể nhận thấy khi tăng pH thì các đỉnh hấp thụ vẫn xuất hiện, đỉnh ở bước sóng 535nm và 663nm có xu hướng dịch về bước sóng dài, ngược lại đỉnh ở bước sóng 430 nm có xu hướng dịch về bước sóng ngắn. Trong phạm vi nghiên cứu chọn pH tự nhiên của dung dịch chiết pH ~7.

Như vậy, quy trình chiết bột lá cảm thương mại lựa chọn: khối lượng bột lá cảm $m = 2g$; Thể tích dung môi $V = 75$ ml gồm 50% thể tích nước và 50% thể tích rượu etylic; Nhiệt độ chiết $T=80^{\circ}C$, và thời gian chiết là $t=50$ phút.

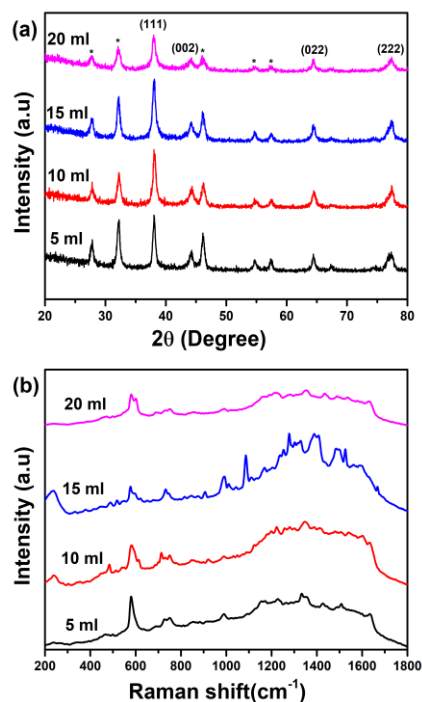


Hình 6: (a) Phổ UV-Vis của huyền phù hạt nano Ag phụ thuộc vào thể tích muối bạc; (b) đồ thị sự phụ thuộc cường độ đỉnh hấp thụ theo thời gian

Sự hình thành hạt nano bạc theo thể tích dung dịch muối bạc biểu diễn trong hình 6. Hình 6a trình bày phổ hấp thụ UV-Vis của các mẫu tổng hợp với các thể tích dung dịch muối bạc sau 3 ngày. Để nhận thấy trong phổ UV-Vis xuất hiện một đỉnh hấp thụ ở khoảng bước sóng 435-445 nm quy cho là đỉnh hấp thụ plasmonic của hạt bạc cấu trúc nano [33], [34]. Khi thể tích dung dịch $AgNO_3$ 0.1M tăng thì đỉnh hấp thụ plasmonic tăng

và thể hiện rõ nét hơn. Có nghĩa là lượng bạc trong dung dịch tăng. Ở một thể tích dung dịch $AgNO_3$ 0.1M sử dụng, cường độ đỉnh hấp thụ tăng tuyến tính theo thời gian khoảng 5-7% sau 10 ngày (hình 6b). Như vậy có thể xem như sau 10 ngày hạt nano Ag ổn định.

Hình 7a là giản đồ nhiễu xạ tia X của hạt nano Ag phụ thuộc vào thể tích dung dịch $AgNO_3$ 0.1M. Có thể nhận thấy, trong tất cả các trường hợp đều xuất hiện các đỉnh nhiễu xạ ở góc 2θ là 38.12, 44.30, 64.45 và 77.40 tương ứng với các mặt (111), (002), (022) và (113) của Ag cấu trúc nano lập phương (số thẻ ICSD: 98-018-1730). Hơn nữa, trong tất cả các mẫu còn xuất hiện các đỉnh nhiễu xạ ở các góc 2θ là 28.84, 32.26, 46.26, 54.86 và 57.52 (ký hiệu dấu "*" trên hình 7a) quy cho pha Chloragurite của muối $AgCl$. Pha này xuất hiện trong mẫu do trong dung dịch chiết có muối hữu cơ chứa ion clo [35], [36]. Thành phần pha được xác định sử dụng phần mềm HighScore Plus và tổng hợp trong bảng 1.



Hình 7: (a) Giản đồ nhiễu xạ tia X và (b) Phổ tán xạ Raman của các mẫu tổng hợp phụ thuộc vào thể tích $AgNO_3$ 0,1M

Từ kết quả XRD ta thấy được mặt (111) có cường độ cao hơn nhiều so với các mặt (200), (220) và (311), nên ta sử dụng mặt (111) để tính toán kích thước trung bình của AgNPs. Sử dụng phương trình Scherrer để tính toán kích thước hạt:

$$d = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} = \frac{0.9\lambda * 180^{\circ}}{\beta \pi \cos \theta}$$

Với d là kích thước trung bình của hạt, K là hằng số (0.9), λ là bước sóng tia X, β là độ bán mở rộng vạch (FWHM), θ góc nhiễu xạ bragg. Kích thước AgNPs tổng hợp trong bảng 1.

Từ bảng 1, có thể nhận thấy khi thể tích dung dịch AgNO_3 0.1M tăng lên thì phần trăm Ag NPs tăng đồng thời kích thước tinh thể trung bình giảm. Điều này có thể giải thích như sau, với một thể tích dung dịch chiết không đổi, khi thể tích dung dịch AgNO_3 0.1M tăng thì lượng ion Ag^+ trong dung dịch tăng mà lượng ion Cl^- trong dung dịch chiết không đổi nên lượng Ag NPs tăng. Mặt khác do thành phần AgCl giảm nên kích thước trung bình giảm.

Bảng 1: Thành phần pha và kích thước hạt nano Ag

Thể tích dung dịch AgNO_3 0.1M (ml)	Thành phần pha (%)		Kích thước trung bình (nm)
	Ag	AgCl	
5	41	59	17.3
10	42	58	16.1
15	48	52	15.4
20	53	47	13.9

Phổ tán xạ Raman đã được sử dụng để khảo sát các nhóm dao động của hợp chất hữu cơ có trong các mẫu tổng hợp. Phổ tán xạ Raman của các mẫu tổng hợp phụ thuộc vào thể tích AgNO_3 0.1M xuất hiện trong hình 7b. Có thể nhận thấy, ở tất cả các mẫu tổng hợp trong khoảng raman shift từ $400\text{--}1800\text{ cm}^{-1}$ đều xuất hiện các mode dao động của các nhóm hữu cơ có trong mẫu tổng hợp. Cụ thể các dao động ở 1270 cm^{-1} có thể là dao động của CH_3 bị uốn cong trong chlorophyll b. Đỉnh ở khoảng sóng 1205 cm^{-1} có thể là dao động của liên kết O-H trong chlorophyll a [20]. Đỉnh ở khoảng sóng 1150 cm^{-1} có thể là giao động kéo dài của liên kết C-C trong carotenoid [21]. Đỉnh ở khoảng sóng 1110 cm^{-1} có thể là dao động của liên kết C-O trong chlorophyll a [20]. Dao động ở 1340 cm^{-1} quy cho dao động kéo dài giữa các vòng benzopyrylium – phenyl. Trong khi đó các dao động trong khoảng $700\text{--}900\text{ cm}^{-1}$ quy cho dao động mặt phẳng ngoài C-H [37], [38]. Sự xuất hiện của các nhóm dao động của các hợp chất hữu cơ do trong sản phẩm có Ag NPs tạo thành như một tác nhân cộng hưởng khi đo raman nên tín hiệu dao động xuất hiện.

Kết quả Raman một lần nữa khẳng định Ag NPs đã hình thành và trong mẫu có thành phần hữu cơ ổn định Ag NPs.

Kết luận

Trong công trình này, quá trình chiết tách chất màu trong bột lá cẩm cũng như các thông số ảnh hưởng đến quá trình chiết tách đã được nghiên cứu. Chất màu chủ yếu có trong bột lá cẩm là anthocyanin, chất diệp lục hay một số một số chất Flavonoid. Thông số tối ưu chiết bột lá cẩm thương mại lựa chọn: khối lượng bột lá cẩm $m = 2\text{g}$; Thể tích dung môi $V = 75\text{ ml}$ gồm 50% thể tích nước và 50% thể tích rượu etylic; Nhiệt độ chiết $T=80^\circ\text{C}$, và thời gian chiết là $t=50$ phút. Hơn nữa, trong nghiên cứu này đã bước đầu tổng hợp Ag NPs sử dụng dịch chiết bột lá cẩm thương mại như tác nhân khử và tác nhân ổn định. Kết quả phân tích cho thấy Ag NPs đã tổng hợp thành công có kích thước trung bình dưới 20 nm .

Tài liệu tham khảo

1. Q. Saquib, M. Faisal, and A. Abdulrahman, Springer, 2020, p.323. <https://doi.org/10.1007/978-981-15-5179-6>.
2. J. Yang et al., Nanomaterials 9 (2019) 424-463. <https://doi.org/10.3390/nano9030424>.
3. U.S.Amjad, L.Sherin, M.F.Zafar, and M. Mustafa, Arab.J.Sci. Eng. 44 (2019) 9851-9857. <https://doi.org/10.1007/s13369-019-03994-5>.
4. A. G. Rama Krishna, C. S. Espenti, Y. V. Rami Reddy, A. Obbu, and M. V. Satyanarayana, J. Inorg. Organomet. Polym. Mater. 30 (2020) 4155-4159. <https://doi.org/10.1007/s10904-020-01567-w>.
5. H. I. Abdel-Shafy and M. S. M. Mansour, Scrivener Publishing LLC (2018) 321-385. <https://doi.org/10.1002/9781119418900.ch11>.
6. H. Fudouzi and Y. Xia, Adv. Mater. 15 (2003) 892-896. <https://doi.org/10.1002/adma.200304795>.
7. P. Patanjali, R. Singh, A. Kumar, and P. Chaudhary, Elsevier Inc., (2019) 485 <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102579-6.00021-6>
8. A. Syafiuddin, et al, J. Chinese Chem. Soc. 64 (2017) 732-756. <https://doi.org/10.1002/jccs.201700067>.
9. D. Malina, A. Sobczak-Kupiec, Z. Wzorek, and Z. Kowalski, Dig. J. Nanomater. Biostructures 7 (2012) 1527-1534.
10. S. M. Lee, K. C. Song, and B. S. Lee, Korean J. Chem. Eng. 27 (2010) 688-692. <https://doi.org/10.1007/s11814-010-0067-0>.

11. F. P. Mehr, M. Khanjani, and P. Vatani, *Orient. J. Chem.* 31 (2015) 1831–1833.
<https://10.13005/ojc/310367>.
<https://10.1016/j.catcom.2015.09.001>.
13. T. Rehab K. Mahmoud et al, *Journal of Environmental Chemical Engineering* 7 (2019)
<https://102977.doi.org/10.1016/j.jece.2019.102977>
14. G. M. Meheretu, D. Cialla, and J. Popp, *Int. J. Biochem. Biophys.* 2 (2014) 63–67.
<https://10.13189/ijbb.2014.020403>.
15. A. Rana, K. Yadav, and S. Jagadevan, *J. Clean. Prod.* 272 (2020) 122880.
<https://10.1016/j.jclepro.2020.122880>.
16. T. T. Thuy et al., *Biochem. Syst. Ecol.* 44 (2012), 205–207.
<https://10.1016/j.bse.2012.05.009>.
17. N. Van Quan, et al., *Int. J. Pharmacol. Phytochem. Ethnomedicine* 4 (2014) 14–26.
<https://10.18052/www.scipress.com/ijppe.4.14>.
18. R. Brouillard, G. A. Iacobucci, and J. G. Sweeny, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 7585–7590.
<https://10.1021/ja00390a033>.
19. C. Qin, Y. Li, W. Niu, Y. Ding, R. Zhang, and X. Shang, *Czech J. Food Sci.* 28 (2010) 117–126.
<https://10.17221/228/2008-cjfs>.
20. L. Zhang, Y. Liu, Y. Wang, M. Xu, and X. Hu, *Food Chem.* 263 (2018) 208–215.
<https://10.1016/j.foodchem.2018.05.009>.
21. G. J. Yang et al., *J. Chromatogr. B Anal. Technol. Biomed. Life Sci.* 856 (2007) 222–228.
<https://10.1016/j.jchromb.2007.06.002>.
22. M. T. de A. F. José et al., *African J. Biotechnol.* 18 (2019) 920–927.
<https://10.5897/ajb2019.16905>.
23. H. K. Lichtenthaler and C. Buschmann, *Curr. Protoc. Food Anal. Chem.* 1 (2001) 431–438.
<https://10.1002/0471142913.faf0403s01>.
24. A. J. Meléndez-Martínez, C. M. Stinco, and P. Mapelli-Brahm, *Nutrients* 11 (2019) 1093–1133.
<https://10.3390/nu11051093>.
25. T. T. Thuy, et al., *Nat. Prod. Res.* 27 (2013) 771–774.
<https://10.1080/14786419.2012.698409>.
12. S. Ghosh, S. S. Acharyya, R. Singh, P. Gupta, and R. Bal, *Catal. Commun.* 72 (2016) 33–37.
26. J. Phaopongthai, J. Noiphrom, S. Phaopongthai, N. Pakmanee, and J. Sichaem, *Nat. Prod. Res.* 30 (2016) 697–699.
<https://10.1080/14786419.2015.1038810>.
27. R. T. Evitasari, E. Rahayuningsih, and A. Mindaryani, *AIP Conf. Proc.* 2085 (2019).
<https://10.1063/1.5095033>.
28. D. B. Khue et al., *Ann. food Sci. Technol.* 15 (2014) 1–9.
29. T. T. Thuy et al., *Biochem. Syst. Ecol.* 44 (2012) 205–207.
<https://10.1016/j.bse.2012.05.009>.
30. V. H. Mai, V. H. La, and H. C. Do, *Syst. Rev. Pharm.* 11 (2020) 114–117.
<https://10.31838/srp.2020.8.16>.
31. Q.-U. Le, H.-L. Lay, M.-C. Wu, and T. H.-H. Nguyen, *J. Food, Nutr. Agric.* 1 (2018) 40.
<https://10.21839/jfna.2018.v1i1.220>.
32. N. Anh Luu-dam and B. K Ninh, *Anthropology*, 4 (2016) 1–6.
<https://10.4172/2332-0915.1000158>.
33. Nguyen Cong Tu, Ho Minh Sang, Luu Thi Lan Anh, and Nguyen Huu Lam, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 21 (2021) 1–8.
<https://10.1166/jnn.2021.19102>.
34. G. A. Molina et al., *Colloids Surfaces B Biointerfaces* 180 (2019) 141–149.
<https://10.1016/j.colsurfb.2019.04.044>.
35. V. D. Doan et al., *J. Nanomater.*, 2020 (2020), 1–18.
<https://10.1155/2020/8492016>.
36. V. T. Le et al., *J. Nanomater.* 2021 (2021) 1–11 pages
<https://doi.org/10.1155/2021/5571663>.
37. Z. L. Cai, H. Zeng, M. Chen, and A. W. D. Larkum, *Biochim. Biophys. Acta - Bioenerg.* 1556 (2002), 89–91.
[https://10.1016/S0005-2728\(02\)00357-2](https://10.1016/S0005-2728(02)00357-2).
38. A. Gall, A. A. Pascal, and B. Robert, *Biochim. Biophys. Acta - Bioenerg.* 1847 (2015) 12–18.
<https://10.1016/j.bbabi.2014.09.009>.