

MỘT SỐ KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU ỨNG DỤNG NANO BẠC TRONG CHẾ TẠO VẬT LIỆU LỌC XỬ LÝ NƯỚC SINH HOẠT NHIỄM KHUẨN

Hoàng Anh Sơn¹, Ngô Quốc Bưu², Trần Anh Tuấn¹, Phạm Hồng Nam¹

¹ Viện Khoa học Vật liệu, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam

18 Hoàng Quốc Việt, quận Cầu Giấy, Hà Nội; Email: sonha@ims.vast.ac.vn

² Viện Công nghệ Môi trường, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam

Tóm tắt. Vật liệu lọc trên cơ sở composít polyuretan/nano bạc được chế tạo bằng cách khuấy trộn đều (siêu âm) nano bạc vào dung dịch Polyol trước khi thực hiện phản ứng tạo xốp của dung dịch này với toluendiisoxianat. Sau quá trình tạo xốp, các hạt nano bạc phân tán rất đồng đều và bám dính trên xốp một cách chắc chắn. Đặc biệt là chúng không bị rửa ra bởi nước và cấu trúc của xốp polyuretan vẫn được giữ nguyên sau khi phủ nano bạc. Vật liệu lọc xốp polyuretan chế tạo được trong đó có hàm lượng nano bạc là 500 ppm cho phép xử lý nước nhiễm khuẩn có mật độ (E.Coli, Coliform, nấm) 10^6 C.F.U/ml với công suất 1 – 1,2 lít/giờ đạt các kết quả âm tính.

GIỚI THIỆU

Từ thời xa xưa con người đã biết sử dụng các bình chứa bằng bạc để giữ cho nước khỏi bị ô nhiễm, và cách đây khoảng 200 năm các nhà khoa học đã xem huyết thanh người như là một dịch keo, vì vậy keo bạc đã có thể được sử dụng làm chất kháng khuẩn ngay trong cơ thể con người. Kể từ đó keo bạc được xem như là một chất sát khuẩn mạnh nhất tồn tại trong tự nhiên và được sử dụng rộng rãi để chữa các bệnh nằm trên da, điều trị các vết thương, vết bỏng, các bệnh răng miệng, làm thuốc nhỏ mắt. Dung dịch keo bạc đã được sử dụng để điều trị tại chỗ, cho uống hoặc tiêm ven [1]. Tuy nhiên, sau khi thuốc kháng sinh được phát minh (giữa thế kỷ 20) với hiệu lực mạnh hơn, keo bạc đã bị thay thế dần. Nhưng chỉ 30 năm sau đó, người ta đã nhận ra rằng có rất nhiều loại vi khuẩn có khả năng chống lại tác dụng của thuốc kháng sinh và ngày càng trở thành vấn đề đáng lo ngại. Vì vậy nguyên tố bạc đã gây lại được sự chú ý nơi các nhà y học, đặc biệt là do nó có phổ tác dụng rộng và không bị ràng buộc bởi hiệu ứng kháng thuốc [2].

Cơ chế kháng khuẩn của nano bạc là một vấn đề từ lâu đã được quan tâm nghiên cứu và cho đến hôm nay các nhà khoa học đã đi đến một số quan điểm tương đối thống nhất [3]. Nhờ tỉ số diện tích/khối (bề mặt) lớn các hạt nano có khả năng phản ứng đặc biệt cao và có vai trò quan trọng trong việc làm sạch nước. Cụ thể là, các hạt nano bạc sau khi đã chuyển thành ion Ag^+ tấn công đồng thời nhiều vị trí trong tế bào vi sinh vật, vô hiệu hóa các tổ chức chức năng quan trọng trong tế bào làm ảnh hưởng đến quá trình tổng hợp thành tế bào, quá trình vận chuyển các chất qua màng, tổng hợp và dịch mã axit nucleic (RNA, DNA), tổng hợp protein cũng như vận chuyển điện tử qua màng. Ion bạc có ái lực mạnh đối với các nhóm chức mang điện tích âm trên phân tử sinh học. Đó là các nhóm -SH, -COOH, PO_4^{3-} và các nhóm chức tích điện âm khác phân bố khắp trong tế bào vi sinh vật [4,5,6]. Chính phản ứng liên kết đó đã làm thay đổi cấu trúc của các đại phân tử, làm chúng trở nên mất tác dụng trong tế bào. Vì vậy các vi sinh vật hầu như không thể có khả năng chống lại tính sát khuẩn của bạc, bởi vì để chống lại bạc, vi sinh vật buộc

phải đột biến đồng thời tất cả các tổ chức chức năng quan trọng đã nêu trên.

Một ưu điểm nổi bật của nguyên tố bạc là mặc dù nó được xem là một chất sát trùng tự nhiên mạnh nhất, nhưng lại có độc tính thấp đối với con người. Theo tài liệu hướng dẫn của USEPA (Tổ chức Bảo vệ Môi trường của Mỹ) [7], cơ thể con người (với trọng lượng trung bình 70kg) trong suốt cả cuộc đời của mình mỗi ngày được phép tiếp nhận tối đa 0,35mg bạc. Nếu trung bình mỗi ngày người ta tiêu thụ 2lít nước, thì nồng độ bạc tối đa cho phép tính ra tương ứng là 0,175mg/lít, và nếu trừ đi 0,1mg/lít có sẵn trong nước uống (theo tiêu chuẩn của Mỹ), thì nồng độ bạc tối đa được phép cho thêm vào nước uống hàng ngày là 0,075mg/lít. Theo bản chỉ dẫn này, nồng độ bạc an toàn tuyệt đối được quy định là 25% giá trị nồng độ cho phép tối đa (0,019 mg/lít), trong khi đó chỉ cần sự có mặt của 0,01mg/lít ion bạc là nhiều loài vi khuẩn đã có thể bị vô hiệu hóa hoàn toàn. Như vậy nồng độ gây tác dụng khử trùng còn thấp hơn nồng độ an toàn tuyệt đối do USEPA quy định đối với nguyên tố bạc.

THỰC NGHIỆM

Nguyên liệu, hoá chất, phương pháp chế tạo và các chỉ tiêu cơ lý của vật liệu lọc composít polyuretan/nano bạc (PU/nano bạc).

Nguyên liệu, hoá chất:

- Chế phẩm nanô bạc SCV-730 của hãng NANOGIST, Hàn Quốc được điều chế bằng phương pháp dung dịch trong dung môi Ethanol. Hàm lượng nanô bạc trong dung dịch là 10.000 ppm, kích thước hạt cỡ 7 nm.

- Polyol trên cơ sở của etylen oxit và glycol có công thức cấu tạo dạng $\text{HO}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}]_n\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$. Để tăng mức độ phân nhánh của các Polyol, ngoài Glycol người ta còn cho thêm vào hỗn hợp phản ứng các rượu đa chức (glyxerin, trimetylolpropan, pentaeritrit). Hiện nay, để đơn giản hóa cho quá trình chế tạo xốp, trong quá trình phối liệu các hãng cung cấp thường giới thiệu loại Polyol đã được pha chế sẵn (nước 0,69%; silicol: 1,3%; thiếc hữu cơ: 0,19%; amin: 0,24%)

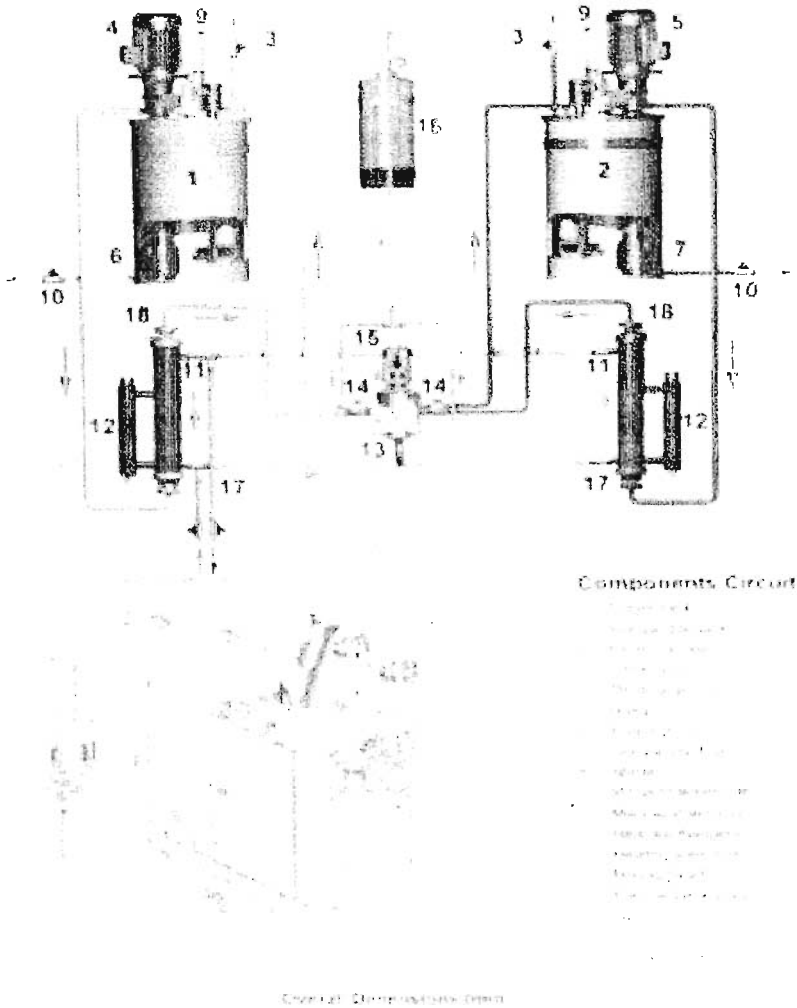
- Toluendiisoxianat.

Phương pháp chế tạo:

Vật liệu lọc composít PU/nanô bạc được chế tạo trên thiết bị B-Sys 60. Quy trình chế tạo bao gồm các bước: Dung dịch nanô bạc được khuấy trộn đều (khuấy từ hoặc rung siêu âm) vào trong Polyol, sau đó được nạp vào thùng chứa số 1 có cánh khuấy và bơm hút. Toluendiisoxianat được nạp vào thùng chứa số 2. Các cánh khuấy làm việc với tốc độ khoảng 6000 vòng/phút sau đó hai dòng nguyên liệu được bắn vào nhau, hỗn hợp từ đầu phun số 13 được rót vào khuôn có nắp đậy kín để tạo áp lực và phản ứng tạo bọt xốp diễn ra chỉ trong vòng mấy giây (hình 1). Để chế tạo xốp Polyurethane nanô bạc có kích thước $20 \times 25 \times 5$ cm, tỉ trọng $0,022 \text{ g/cm}^3$ trong đó hàm lượng nanô bạc theo khối lượng của toàn bộ hỗn hợp dung dịch ban đầu là 500 ppm có thể thấy tỉ lệ phối liệu như sau:

STT	Nguyên liệu, hóa chất	Khối lượng (g)
1	Polyol	100
2	Nước	0,69
3	Silicol	1,3
4	Amin	0,24
5	SCV-730; 10.000 ppm	8,01

6	Toluendiisoxianat	50
---	-------------------	----



Hình 1. Sơ đồ thiết bị chế tạo vật liệu lọc composít PU/nanô bạc và qui trình vận hành.

Các chỉ tiêu cơ lý của sản phẩm

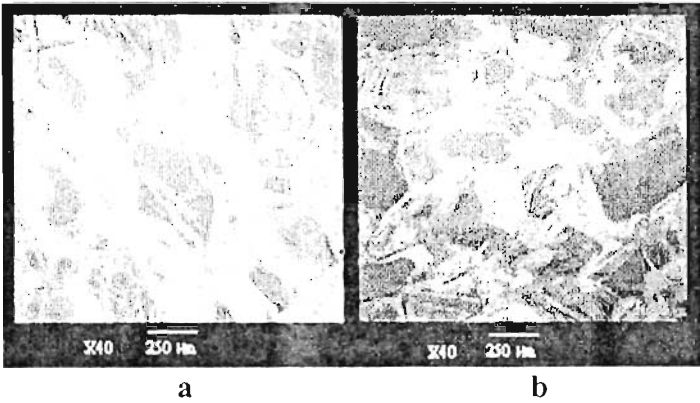
Các đặc tính cơ lý của vật liệu lọc PU/nanô bạc được xác định theo TC ISO-2000. Ở hàm lượng nanô bạc trong polyuretan dưới 500 ppm, độ bền kéo đứt, độ giãn dài, độ xé rách, khối lượng riêng và độ xếp của sản phẩm sau 48 giờ ép với tải trọng 20N bị giảm sút không đáng kể so với mẫu không có nanô bạc. Các chỉ tiêu này tương đương với tiêu chuẩn của đệm mút dân dụng. Vì vậy chúng hoàn toàn có thể đáp ứng các yêu cầu để làm vật liệu lọc nước.

Chúng ta vẫn có thể nâng cao hàm lượng nanô bạc trong polyuretan mà không gây ảnh hưởng nhiều đến tính chất cơ lý của sản phẩm bằng cách lựa chọn các chế phẩm nanô bạc có nồng độ bạc trong dung dịch cao hơn 20.000, 30.000 và thậm chí đến 50.000 ppm. Tuy nhiên việc này không nhất thiết vì vật liệu lọc chế tạo được chỉ nên với hàm lượng nano bạc đủ để khử trùng.

Bảng 1. Kết quả thử nghiệm các chỉ tiêu cơ lý của sản phẩm; TC ISO-2000

Mẫu	Độ bền kéo đứt, N/cm ²		Độ giãn dài khi đứt, %		Độ bền xé rách, N/cm		Khối lượng riêng, g/cm ³		Độ xẹp sau 48h ép với tải 20N, %	
Hàm lượng nano bạc trong PU	Chưa có nano bạc	Có nano bạc	Chưa có nano bạc	Có nano bạc	Chưa có nano bạc	Có nano bạc	Chưa có nano bạc	Có nano bạc	Chưa có nano bạc	Có nano bạc
400ppm	15,2	13,5	105	80	2,3	1,7	0,025	0,025	1,96	1,96
500ppm	15,2	13,0	105	75	2,3	1,5	0,025	0,025	1,96	1,96

Nghiên cứu hình thái học và cấu trúc của vật liệu lọc polyuretan chế tạo được trên kính hiển vi điện tử quét (SEM) cho thấy mẫu vật liệu lọc không có nanô bạc có màu trắng, mẫu có nanô bạc cho màu từ vàng nhạt đến vàng nâu tùy thuộc vào hàm lượng nanô bạc (hình 2a, 2b). Đặc biệt khác hẳn với hình 3.a, 3.b (ảnh SEM của mẫu vật liệu lọc có và không có nanô bạc), chi rõ cấu trúc và sự phân bố tương đối đồng đều của các hạt nanô bạc trên các mao quản xốp và toàn bộ thể tích của vật liệu. Điều này giúp cho nước xử lý qua vật liệu lọc sẽ được tiếp xúc dễ dàng với các hạt nanô bạc làm tăng hiệu quả diệt vi khuẩn.



Hình 2. Ảnh chụp qua kính hiển vi quang học của Polyuretan không có nanô bạc (a) và có nanô bạc (b). Màu vàng trong mẫu b ứng với sự có mặt của các hạt nanô bạc.



Hình 3. Ảnh SEM của polyurethane không có nano bạc (a) và có nano bạc (b).

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

1. Thử nghiệm invitro trên các chủng vi khuẩn có mật độ 10^6 C.F.U/ml

Chủng vi sinh được phân lập từ tự nhiên và nhân giống trong Phòng thí nghiệm điện hoá môi trường, Viện Công nghệ Môi trường. E.coli có mật độ $2,5 \times 10^7$ cfu/ml; coliform: 1×10^6 cfu/ml

Mô tả thí nghiệm:

- + Chuẩn bị 3 ống nghiệm, mỗi ống chứa 15 ml nước cất. Bỏ xung vào mỗi ống nghiệm 0,1 ml canh trường E coli đã phân lập (mật độ $2,5 \times 10^7$ cfu/ml). Như vậy theo lý thuyết mỗi ống nghiệm có xấp xỉ 10^6 cfu/ml.
- + Chuẩn bị 3 mẫu xốp polyuretan: mẫu 1- polyuretan không có nano bạc; mẫu 2 - hàm lượng nano bạc trong polyuretan bằng 400 ppm; mẫu 3 - 500 ppm.

Tiến hành thí nghiệm:

- + Dùng panh kẹp gấp 3 mẫu xốp cho vào 3 ống nghiệm, ngâm trong vòng 05 phút (đủ để thấm dịch canh trường) sau đó lấy các mẫu trên ra đặt vào 3 ống nghiệm đã vô trùng trong vòng 05 phút (để sát khuẩn).
- + Chiết dịch thấm từ các mẫu xốp ra nuôi cấy ở các nồng độ khác nhau.

Kết quả thí nghiệm được nêu ở bảng 2 và hình 4

Bảng 2. Phân tích mật độ vi khuẩn ở các nồng độ nuôi cấy khác nhau và kết quả tổng hợp.

Tên mẫu \ Nồng độ Nuôi cấy	10^0	10^1	10^2	10^4	10^5	Mật độ vi khuẩn trong các mẫu chiết ra từ mẫu xốp, cfu/ml
1	-	-	-	139	25	$1,5 \times 10^6$
2	-	115	16	-	-	$1,2 \times 10^3$
3	0	0	0	0	0	0

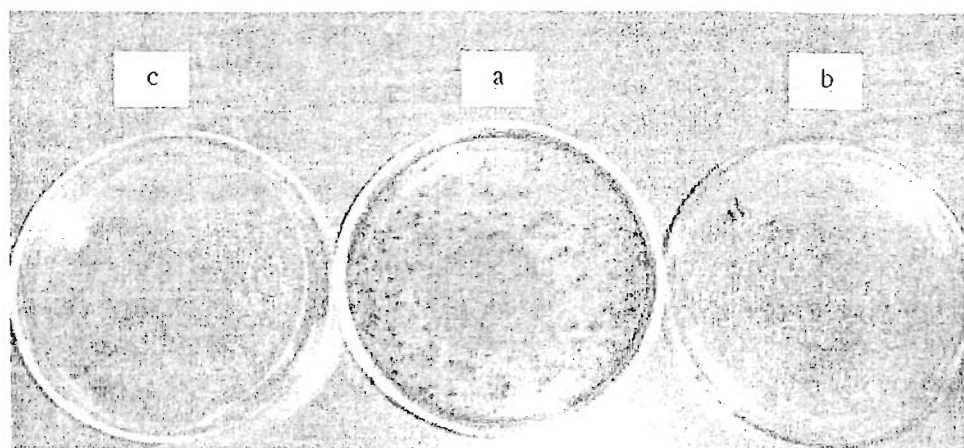
Ghi chú:

- Mẫu số 1: mẫu đối chứng (mẫu vật liệu lọc không có nano bạc).
- Mẫu số 2: mẫu có hàm lượng nano bạc trong PU bằng 400 ppm
- Mẫu số 3: mẫu có hàm lượng nano bạc trong PU bằng 500 ppm.

So sánh với các mẫu đối chứng (nước được chiết ra từ mẫu màng không có nano bạc cho thấy:

- Vật liệu lọc không có nano bạc không có khả năng diệt vi khuẩn (mẫu 1).
- Vật liệu lọc polyuretan/nano bạc 400 ppm (mẫu 2) xử lý được 98,8% số vi khuẩn có trong nước đầu vào;
- Vật liệu lọc polyuretan/nano bạc 500 ppm (mẫu 3) diệt 100% số vi khuẩn.

Từ đây có thể kết luận sơ bộ: để đạt được hiệu quả cao nhất trong quá trình xử lý nước nhiễm khuẩn, vật liệu lọc polyuretan/nano bạc phải được chế tạo có hàm lượng nano bạc tối thiểu là 500 ppm. Do vậy việc lựa chọn chế phẩm nano bạc dạng dung dịch trong dung môi nào để tương thích với các polyol, chế phẩm có hàm lượng nano bạc là bao nhiêu để lượng dung môi đưa vào polyol không gây ảnh hưởng đến các chỉ tiêu cơ lý của sản phẩm cuối cùng như độ bền kéo đứt, độ bền xé, độ xẹp khi ép là rất quan trọng.



Hình 4. Mật độ E.coli của các mẫu nước sau khi được xử lý qua vật liệu lọc trong môi trường nuôi cấy.

- a- Mẫu đối chứng (không có nano bạc)
 b- Mẫu qua vật liệu PU nano bạc 400 ppm
 c- Mẫu qua vật liệu PU nano bạc 500 ppm

2. Xác định các thông số công nghệ tối ưu liên quan giữa tốc độ lọc và hiệu quả diệt vi khuẩn

Nước nhiễm khuẩn có mật độ Ecoli 10^5 C.F.U/ml (được phân lập từ tự nhiên và được nhân giống trong phòng thí nghiệm) cho chảy qua màng được bố trí trong 1 bộ lọc có thể điều chỉnh được tốc độ. Không chế tốc độ lọc để thu được 160 ml nước sau 10 phút (tương đương tốc độ 1 lit/h); 160 ml sau 8 phút (~1,2 lit/h); 160 ml sau 5 phút (~ 2 lit/h). Đây chính là khoảng thời gian đã được tính toán sao để gần tương đương với thời gian mà các mẫu màng lọc được ngâm vào dung dịch canh trùng vi khuẩn và đã được tiến hành trong ống nghiệm ở phần thử nghiệm invitron (Bảng 3).

Bảng 3. Kết quả phân tích các mẫu nước thu được qua màng lọc với các tốc độ khác nhau

	Tốc độ lọc	E. coli (cfu/ml)
Mẫu đối chứng (mẫu qua màng lọc không có nano bạc)	160 ml/5 phút	$8,3 \times 10^5$
	160 ml/8 phút	
	160 ml/10 phút	
Mẫu qua màng lọc có nano bạc, hàm lượng 500 ppm.	160 ml/5 phút	$4,1 \times 10^2$
	160 ml/8 phút	0
	160 ml/10 phút	0

Như vậy các mẫu nước qua màng lọc không có nano bạc không có tác dụng diệt khuẩn. Đối với màng lọc có nano bạc hàm lượng 500 ppm, ở tốc độ lọc 160 ml/5 phút

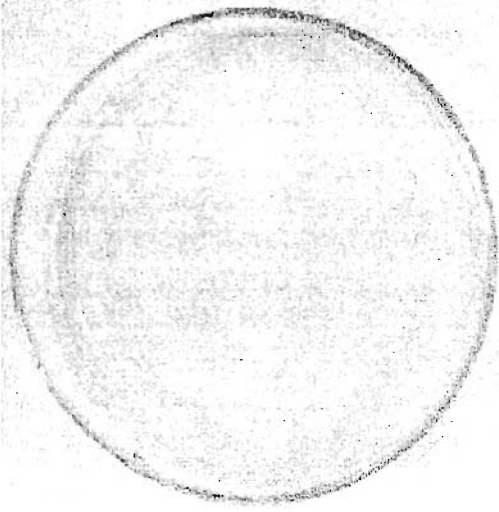
(khoảng 2 lít/h) mật độ vi khuẩn giảm được hơn 3 bậc nghĩa là giảm hơn 99%. Có thể lý giải được là do có thể khoảng thời gian này chưa đủ để bề mặt của các hạt nanô bạc tiếp xúc được với tất cả vi khuẩn trong nước vì vậy hiệu quả diệt khuẩn chưa đạt 100%. Ở tốc độ lọc 160 ml/8 phút và 160 ml/10 phút (nghĩa là từ 1–1,2 lít/h) hiệu quả diệt khuẩn đạt 100%.

Tiến hành thử nghiệm lần 2 trên chính màng lọc này nhưng sau khi đã sử dụng (cho nước chảy qua) một tháng kết quả cho thấy với tốc độ lọc khoảng 1lít/h hiệu quả diệt vi khuẩn của màng lọc vẫn đảm bảo (bảng 4), chứng tỏ nanô bạc không bị rửa ra bởi quá trình lọc. Tuy nhiên do hiệu ứng diệt vi khuẩn của nanô bạc chỉ có tác dụng trong vòng 6 tháng, vì vậy màng lọc cũng chỉ nên sử dụng tốt nhất trong khoảng thời gian này. Kết quả phân tích chỉ ra rằng sau 6 tháng sử dụng hiệu suất diệt khuẩn của màng lọc chỉ còn trên 70% (bảng 5, hình 5).

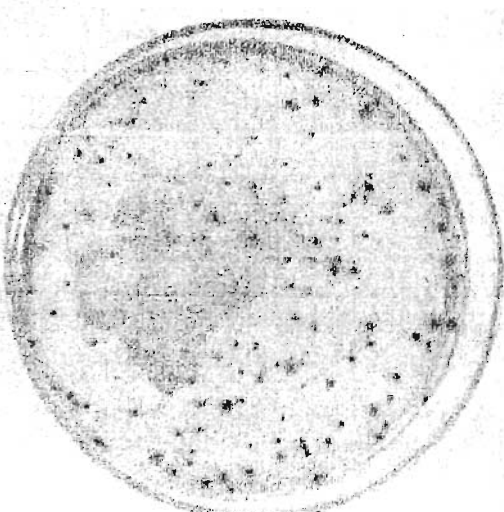
Bảng 4. Kết quả phân tích các mẫu nước nhiễm khuẩn trước và sau khi xử lý qua hệ thiết bị và màng lọc polyuretan/nanô bạc sau thời gian sử dụng 1 tháng.

Nồng độ nuôi cấy Tên mẫu	10 ⁰	10 ¹	10 ²	10 ³	E.Coli, cfu/ml
Mẫu chưa xử lý	-	-	-	139	1,39x10 ⁵
Mẫu xử lý qua thiết bị lọc	-	0	0	0	0

Mẫu nước nhiễm khuẩn đã được xử lý qua thiết bị lọc và nuôi cấy ở nồng độ pha loãng 10³



Mẫu nước nhiễm khuẩn chưa xử lý nuôi cấy ở nồng độ pha loãng 10³



Hình 5. Mật độ E.Coli của các mẫu nước trước và sau khi xử lý qua thiết bị lọc

Bảng 5. Kết quả phân tích các mẫu nước nhiễm khuẩn trước và sau khi xử lý qua hệ thiết bị và màng lọc polyuretan/nanô bạc sau thời gian sử dụng 6 tháng.

Tên chỉ tiêu	Phương pháp thử	Kết quả phân tích		
		Mẫu không lọc	Mẫu qua lọc	Hiệu suất diệt khuẩn
E.Coli CFU/ml	NFV08-17	$8,8 \times 10^4$	$2,6 \times 10^4$	70,4%

KẾT LUẬN

Đã chế tạo vật liệu nanocompozit xấp trên cơ sở polyurethane/nano bạc và nghiên cứu cấu trúc của chúng bằng phương pháp kính hiển vi điện tử quét (SEM).

Đã chế tạo hệ thiết bị và màng lọc bằng vật liệu nanocompozit xấp Polyurethane/nanô bạc có hàm lượng 500 ppm cho phép xử lý nước nhiễm khuẩn có mật độ (E.Coli, Colioform, nấm) 10^6 C.F.U/ml đạt công suất 1 – 1,2 lít/giờ đạt kết quả âm tính. Quy trình công nghệ dễ dàng cho phép sản xuất với số lượng nhiều, cải thiện công suất lọc.

Lời cảm ơn. Công trình đã được thực hiện trên cơ sở kinh phí nghiên cứu cơ sở của Viện Khoa học Vật liệu, mã số CS.12.07. Các tác giả xin chân thành cảm ơn Lãnh đạo Viện Khoa học Vật liệu đã động viên và tạo điều kiện thuận lợi trong quá trình nghiên cứu.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Veracity D. Colloidal silver gaining ground as a proven, effective antibiotic remedy. <http://www.newstarget.com/z010038.html>, 28.12.2006
2. Greefield E., McManus A. T. (1997). Infection complication: prevention and strategies for their control. Nursing Clinics of North America, 32: 297-309
3. Wagener M. 2004. Anti-infective nanocomposite materials for medical applications. <http://www.hexagon.dk/pages/Proceedings/>
4. Nedatchin A.E. 2002. So sánh tác dụng khử trùng của các nồng độ bạc trong hai trạng thái khác nhau. B/C thực hiện đề tài nghiên cứu khoa học của Viện Nghiên cứu Sinh thái người và Vệ sinh môi trường, Viện HLKH Nga 9-11/4/2002.
5. Revina A.A., Baranova E.K., Mulukin A.L., Sorokin B.B., Một số đặc điểm tác động của nano Bạc đến chủng vi khuẩn nấm Candida. Tạp chí Khoa học điện tử “Nghiên cứu ở Nga”, năm 2005
6. Antibiotic effect and features of Anson nanosilver.
7. Silver 100 – ionic silver complex enhanced delivery system. U.S. Patent N° 6,838,095. <http://www.silver100.com/details.html>, 28.12.2006