

Nghiên cứu tạo màng bạc nano diệt khuẩn lên bề mặt thủy tinh, sứ

Nguyễn Đức Hùng*, Nguyễn Thùy Linh, Trần Thị Ngọc Dung

Viện Công nghệ Môi trường, 18 Hoàng Quốc Việt, Cầu Giấy, Hà Nội, Việt Nam

Nhận ngày 25 tháng 7 năm 2016

Chỉnh sửa ngày 20 tháng 8 năm 2016; Chấp nhận đăng ngày 01 tháng 9 năm 2016

Tóm tắt: Bạc nano (AgPNs) có khả năng diệt khuẩn tốt, đặc biệt có hiệu quả đối với các chủng khuẩn tả sẽ tạo được môi trường sạch, giảm thiểu khả năng lây lan các bệnh từ bề mặt vật liệu kính, sứ. Bằng kỹ thuật in lưới lên bề mặt sứ với tỷ lệ bạc nano, dầu và men nhũ tương ứng là: 2 mL/ 1 mL/ 0,5 g cũng như lên bề mặt kính với tỷ lệ bạc nano, dầu là: 1 mL/ 1 mL có thể đưa được Ag lên bề mặt sứ là: 0,73% khối lượng và lên bề mặt thủy tinh là: 2,07% khối lượng sau khi nung 30 phút tại các nhiệt độ: 550 °C cho sứ và 650 °C cho thủy tinh. Khả năng diệt khuẩn của bề mặt sứ có AgPNs đạt đến 90% còn thủy tinh đến 98% và ổn định trong thời gian nhiều tháng.

Từ khóa: AgPNs-bạc nano, kính phủ bạc nano, sứ phủ bạc nano, lớp phủ diệt khuẩn.

1. Mở đầu

Các vật liệu thủy tinh, gốm, sứ được sử dụng rất phổ biến trong xây dựng và trong cuộc sống hàng ngày. Bề mặt thủy tinh, gốm, sứ là những vật liệu thường sử dụng để tạo ra các sản phẩm như: sứ vệ sinh, cốc, chén, bát... cũng như xây dựng các công trình nhà vệ sinh, bể, bể bơi... nơi công cộng như: sân bay, bệnh viện, nhà trẻ, trường học ... Bề mặt các sản phẩm và thiết bị này thường xuyên tiếp xúc với môi trường không khí và nước. Đây cũng là môi trường các vi sinh vật bám và phát triển, đặc biệt nguy hiểm khi nhiễm những chủng khuẩn dễ gây bệnh dịch như: khuẩn tả, vius cúm,... Bạc nano (AgPNs) có khả năng diệt hơn 650 chủng loại vi sinh vật có hại [1-3] nên được ứng dụng để diệt khuẩn làm sạch không

khí như bằng bình xịt, màng lọc hoặc khẩu trang mang AgPNs [4, 5], lọc nước sinh hoạt bằng vật liệu xốp mang AgPNs [6, 7]. Khi tạo được màng AgPNs lên bề mặt sứ, thủy tinh sẽ làm tăng khả năng chống nhiễm khuẩn, tạo được môi trường sạch và tăng khả năng phòng chống bệnh đặc biệt các bệnh dễ gây dịch như tả, cúm,... Nghiên cứu tạo màng bạc nano lên bề mặt kính, sứ và thử nghiệm khả năng diệt khuẩn của các màng tạo thành là nội dung của bài báo này.

2. Thực nghiệm

Bạc nano được điều chế theo phương pháp ướt [8] với dung dịch có nồng độ: 4.000 ppm. Vật liệu kính và men sứ của Vitlacera sản xuất được cắt vuông: (100 × 100) mm. Để tạo màng AgPNs lên kính sử dụng dung dịch dầu của nhà máy kính Đáp Cầu với các tỷ lệ: AgPNs (mL)/dầu (mL) là: 1 /1; 2 /1 và 4 /1, còn tạo

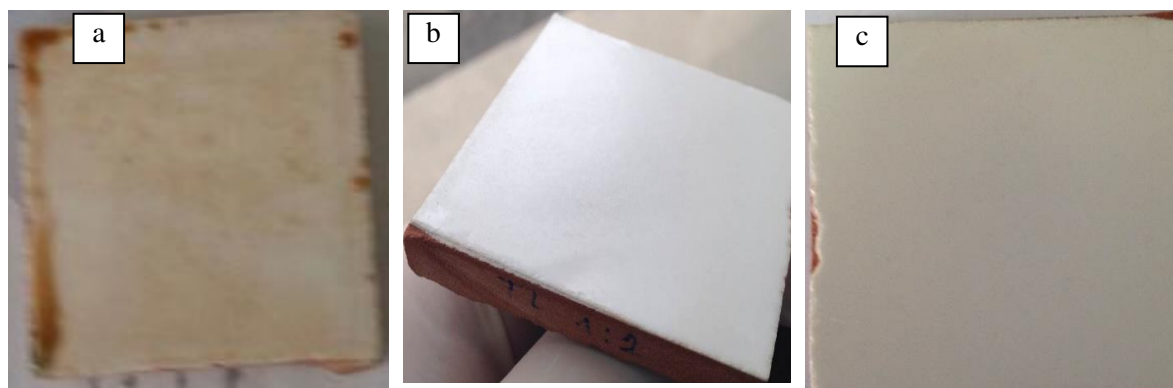
* Tác giả liên hệ. ĐT.: 84-913557908

Email: nguyenduchung1946@gmail.com

màng lên men sứ sử dụng thêm men nhẹ lửa của Bát Tràng có nhiệt độ nóng chảy dưới 600 °C với các tỷ lệ: AgPNs (mL)/dầu (mL)/men (g) là: 1/ 1 /1; 1 /1 /0,5; 2 /1 /0,5; 2 /1 /1 và 4 /1 /1. Màng mang AgPNs diệt khuẩn được tạo lên bề mặt sứ và kính bằng kỹ thuật in lưới với mật độ: 120 lỗ/mm². Màng AgPNs trên thủy tinh, men sứ được sấy khô tại 60 °C và nung tại vùng nhiệt độ khảo sát từ: 400 ÷ 750 °C trong thời gian 30 phút. Hình ảnh bề mặt và thành phần của lớp phủ được khảo sát bằng chụp ảnh và xác định EDX trên thiết bị JMS 6610LV-JED2300, JEOL của Nhật Bản. Khả năng kháng khuẩn của lớp phủ được kiểm nghiệm theo Dược điển Việt Nam như tài liệu [2] với mẫu chuẩn là chủng Ecoli.

3. Kết quả và biện luận

Hình 1 trình bày ảnh các mẫu sứ phủ màng men có AgPNs bằng phương pháp in lưới để màng được trải đều trên bề mặt (hình 1a). Tại vùng nhiệt độ nung: 450 ÷ 700 °C, khi đạt đến giá trị 550 ÷ 600 °C lớp men AgPNs đã chảy và bám đều trên toàn bộ bề mặt sứ (hình 1 b, c), còn ở vùng nhiệt độ thấp hơn lớp men chưa chảy dễ bong tróc, nhưng ở nhiệt độ cao hơn sẽ tốn nhiều năng lượng và AgPNs cũng dễ bị chôn sâu vào lớp men chảy mà hiện diện ít trên bề mặt.



Hình 1. Ảnh bề mặt lớp men phủ AgPNs a: trước và sau nung tại b: 550 °C, c: 600 °C.

Kết quả phân tích EDX tại bảng 1 cũng cho thấy với lớp men phủ theo tỷ lệ phối trộn: 2 mL AgPNs (4.000 ppm)/1 mL dầu / 0,5 g men nhẹ

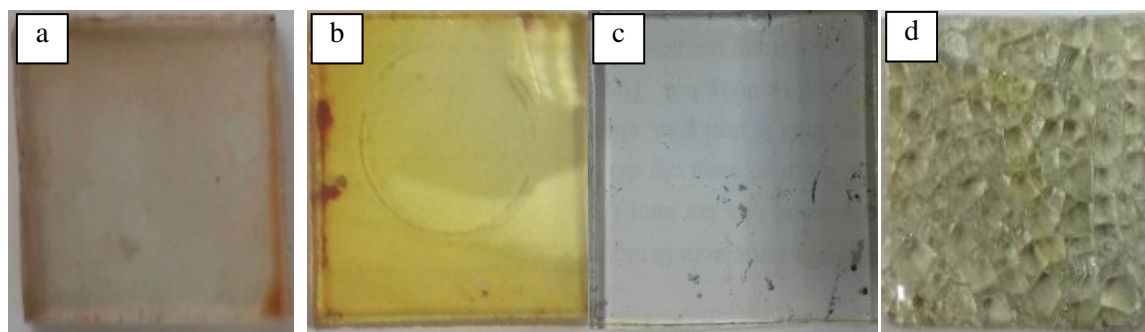
lửa đã có tất cả các nguyên tố của men cũng như Ag với hàm lượng 0,73% khối lượng hoặc 0,49% nguyên tố.

Bảng 1. Tỷ lệ phần trăm về khối lượng của các nguyên tố trên bề mặt mẫu sứ phủ men tỷ lệ 2 mL AgPNs / 1 mL dầu/ 0,5 g men nhẹ lửa sau khi nung tại 550 °C.

Nguyên tố	O	Na	Mg	Al	Si	S	Ca	Zn	Ag	Cd	Pb
% khối lượng	9,15	0,53	9,88	2,80	14,48	3,37	15,52	0,41	0,73	5,15	32,83
% Nguyên tố	25,48	1,03	16,11	4,33	23,15	3,96	15,04	0,29	0,49	2,64	7,16

Đối với thủy tinh được phủ màng: AgPNs 1 mL (4.000 ppm)/ 1 mL men dầu sau khi nung 30 phút tại vùng nhiệt độ 450 ÷ 750 °C, khi đạt đến giá trị 550 °C bề mặt kính vẫn chưa thay đổi, song lớp phủ đã bám đều nhưng màu vàng của AgPNs vẫn còn tồn tại (hình 2b). Khi nung

đến nhiệt độ 650 °C bề mặt đạt được độ bóng và màu trong suốt như thủy tinh (hình 2c). Tuy nhiên, khi tăng nhiệt độ nung cao hơn lớp bề mặt sẽ bị rạn nứt (hình 2d). Vì vậy nhiệt độ thích hợp để tạo màng AgPNs trên bề mặt thủy tinh là 650 °C.



Hình 2. Ảnh bề mặt kính phủ AgPNs.
a: trước và sau nung tại b: 550 °C, c: 650 °C, d: 750 °C

Kết quả phân tích EDX tại bảng 2 cũng cho thấy thành phần của tất cả các nguyên tố tạo nên thủy tinh và hàm lượng Ag của mẫu thí

nghiệm tại hình 2 đã đạt được giá trị 2,07% theo khối lượng hoặc 0,45% theo nguyên tố.

Bảng 2. Tỷ lệ phần trăm về khối lượng và các nguyên tố trên bề mặt thủy tinh có màng phủ AgPNs/ dầu : 1 mL (4.000 ppm) / 1 mL sau khi nung tại 650 °C

Nguyên tố	O	Na	Mg	Si	Ca	Ag
% khối lượng	27,87	12,47	2,66	48,64	6,30	2,07
% Nguyên tố	40,48	12,60	2,54	40,27	3,66	0,45

Kết quả thí nghiệm phơi nhiễm bởi nồng độ khuẩn Ecoli chuẩn trong môi trường không khí là 103 cfu/mL đối với bề mặt sứ đã phủ AgPNs tại các tỷ lệ 1/1/1, 2/1/0,5 và 2/1/1 được trình bày tại bảng 3. Kết quả cho thấy với tỷ lệ 2 mL

AgPNs (4.000 ppm)/1 mL dầu /0,5 g men đã đạt được hiệu quả đến 90%. Với những mẫu màng phủ lên sứ có tỷ lệ AgPNs thấp hơn cho hiệu quả chống nhiễm khuẩn kém có thể do sự hiện diện của Ag trên bề mặt sứ ít.

Bảng 3. Hiệu quả diệt khuẩn của bề mặt sứ phủ AgPNs với các tỷ lệ: a/b/c với a: mL AgPNs (4.000 ppm)/b: mL dầu / c: g men được nung 550 °C trong 30 phút.

Tỷ lệ: a/b/c	Đối chứng	1/1/1	1/1/0,5	2/1/0,5	2/1/1	4/1/1
Cfu/mL	$8,5 \times 10^3$	$8,3 \times 10^3$	$2,7 \times 10^3$	$8,3 \times 10^2$	$2,3 \times 10^3$	$1,5 \times 10^3$
Hiệu quả, %	-	2	68	90	72	82

Kết quả thí nghiệm phơi nhiễm bởi nồng độ khuẩn Ecoli chuẩn trong môi trường không khí đối với bề mặt kính đã phủ AgPNs tại các tỷ lệ: AgPNs/dầu/men được trình bày tại bảng 4. Kết

quả cho thấy với các tỷ lệ AgPNs/dầu đều đã đạt được hiệu quả đến 98% thể hiện sự hiện diện của Ag trên bề mặt kính.

Bảng 4. Hiệu quả diệt khuẩn trên bề mặt của các mẫu vật liệu kính phủ AgPNs

Mẫu	Đối chứng	1 / 1	2 / 1	1 / 2
Cfu/mL	$8,5 \times 10^4$	$2,1 \times 10^2$	$1,9 \times 10^2$	$1,8 \times 10^2$
Hiệu quả (%)	-	98	98	98

Độ bền của diệt khuẩn của AgPNs được phủ lên bề mặt sứ và thủy tinh theo thời gian cũng đã được thử nghiệm và hiệu quả diệt

khẩn của màng phủ lên sứ và thủy tinh có AgPNs theo thời gian thử nghiệm được trình bày tại bảng 5 và 6.

Bảng 5. Hiệu quả diệt khuẩn của bề mặt vật liệu sứ phủ AgPNs với tỷ lệ: 2 mL AgPNs/ 1 mL dầu/ 0,5 g men sau ba tháng

	Đối chứng	30 phút	1 tháng	3 tháng
Cfu/mL	$7,2 \times 10^3$	$8,3 \times 10^2$	$5,6 \times 10^3$	$7,0 \times 10^3$
Hiệu quả (%)	-	90	22	2
Ag, % khối lượng		0,73		0,0

Bảng 6. Hiệu quả diệt khuẩn của bề mặt vật liệu kính phủ AgPNs sau thời gian phơi nhiễm

	Đối chứng	30 phút	60 phút	90 phút	1 tháng	3 tháng
Cfu/ mL	$8,5 \times 10^4$	$2,1 \times 10^2$	$1,6 \times 10^2$	$1,7 \times 10^2$	$1,5 \times 10^2$	$1,3 \times 10^2$
Hiệu quả (%)	-	98	98	98	98	98
Ag, % khối lượng	0	2,07				0,70

Kết quả phân tích hàm lượng Ag trên bề mặt thủy tinh có màng phủ mang AgPNs cũng cho thấy lượng Ag đã giảm song vẫn còn lượng đủ lớn trên bề mặt sứ không còn phát hiện thấy. Kết quả này cũng chứng tỏ khả năng diệt khuẩn của bề mặt sứ và thủy tinh mang AgPNs rất liên quan đến sự hiện diện của lượng AgPNs. Hàm lượng Ag trong lớp phủ bề mặt sứ cũng như thủy tinh theo thời gian rất có thể do tương tác của AgPNs với môi trường không khí hoặc với các thành phần của lớp phủ. Để khắc phục cần nghiên cứu đưa lượng AgPNs nhiều hơn hoặc ngăn tương tác của AgPNs với các thành phần trong lớp phủ.

4. Kết luận

Lớp phủ trên bề mặt sứ, thủy tinh được tạo thành bằng phương pháp in lưới với vật liệu có tỷ lệ tương ứng: 2 mL AgPNs 4.000 ppm/ 1 mL dầu/ 0,5 g men nhẹ lửa và 2 mL AgPNs / 1 mL dầu và nung 30 tại các nhiệt độ 550 °C và 650 °C. Bề mặt sứ và thủy tinh được phủ AgPNs có khả năng diệt khuẩn tốt đến 90 % và 98 % tương ứng với có lượng Ag trên bề mặt 0,73 % và 2,07%. Khả năng diệt khuẩn của lớp phủ có đưa bạc nano trên bề mặt sứ và thủy tinh tương đối ổn định theo thời gian có liên quan

đến độ bền tương đối của lượng AgPNs có trong lớp mang của bề mặt sứ và thủy tinh.

Tài liệu tham khảo

- [1] Wen-Ru Li, Xiao-Bao Xie, Qing-Shan Shi, Hai-Yan Zeng, You-Sheng OU-Yang, Yi-Ben Chen, (2010): Antibacterial activity and mechanism of silver nanoparticles on Escherichia coli, Appl Microbiol Biotechnol, Vol. 85, pp.1115-1122.
- [2] Trần Thị Ngọc Dung, Ngô Quốc Bưu, Nguyễn Hoài Châu, Nguyễn Vũ Trung, (2009), Nghiên cứu hiệu lực khử khuẩn của dung dịch nano bạc đối với phẩy khuẩn vibrio cholerae gây bệnh tả, Tạp chí Khoa học và Công nghệ, T. 47, Số 2, trang 47 - 53
- [3] Ngo Quoc Bưu, Nguyen Hoai Chau, Tran Thi Ngoc Dung, Nguyen Gia Tien, (2011): Studies on manufacturing of topical wound dressings based on nanosilver produced by aqueous molecular solution method. Journal of Experimental Nanoscience, Vol. 6, No. 4, pp. 409 - 421.
- [4] Trần Thị Ngọc Dung, Nguyễn Hoài Châu, Ngô Quốc Bưu, Nguyễn Thị Lý, Đặng Việt Quang, (2009): Nghiên cứu sử dụng nano bạc làm dung dịch khử trùng dưới dạng bình xịt, Tạp chí khoa học công nghệ, T. 47, Số 4, trang 95 - 102.
- [5] Lê Thanh Sơn, Nguyễn Đình Cường, (2014): Nghiên cứu chế tạo và đánh giá khả năng diệt khuẩn trong không khí của tấm lọc tấm nano bạc,

- Tạp chí phân tích Hóa, Lý và Sinh học, Tập 19, Số 4, trang 15 - 20.
- [6] Trần Thị Ngọc Dung, Nguyễn Hoài Châu, (2015): Nghiên cứu gắn nano bạc lên màng gốm xốp bằng phương pháp khử in-situ, Tạp chí Khoa học công nghệ, T. 53, Số 6 trang 715 - 722.
- [7] Tran Hong Con, Dong Kim Loan, Pham Phuong Thao, (2009): Preparation of nanodimensional silver metal and application for drinking water treatment, Journal of Science and Technology, T. 47, No. 2, pp. 83 – 90.
- [8] Tran Thi Ngoc Dung, Ngo Quoc Buu, Dang Viet Quang, Huynh Thi Hà, Le Anh Bang, Nguyen Hoai Chau, Nguyen Thi Ly, Nguyen Vu Trung, (2009): Synthesis of nanosilver particles by reverse micelle method and study of their bactericidal properties, Journal of Physics: Conference Series, 187 (1), 012054, pp. 1 - 8.

Study on Fabrication of Antibacterial Surface with Nano Silver for Glass, Ceramic

Nguyen Duc Hung, Nguyen Thuy Linh, Tran Thi Ngoc Dung

Institute of Enviromental Technology, 18 Hoang Quoc Viet, Cau Giay, Hanoi, Vietnam

Abstract: Applying silver nanoparticles in ceramic and glass surfaces can give a good bactericidalability and particularly effective against strains of cholera. This would create a cleaner environment, reduce the possibility of spreading the disease from hard surfaces of glass materials. By using screen printing on ceramic surface with ratio of nano-silver, oil and light fire yeast of 2 mL / 1 mL / 0.5 g respectively and on glass surface with ratio of nano-silver, oil of 1 mL / 1 mL, the amount of Ag that can be introduced on ceramic surface is 0.73% and on glass surface is 2.07% after 30 min of sintering at 550°C for ceramic and 65°C for glass.

Keywords: AgPNs-silver nano, nano silver coated glass, ceramic coated silver nano, anti-bacterial coating.