

NGHIÊN CỨU ẢNH HƯỞNG CỦA THỜI GIAN ĐIỆN PHÂN ĐẾN HIỆU QUẢ ĐIỀU CHẾ NANO BẠC BẰNG PHƯƠNG PHÁP ĐIỆN HÓA ĐIỆN THỂ THẤP KHÔNG SỬ DỤNG HÓA CHẤT

Đến toà soạn 23-06-2022

Hoàng Thị Mai*, Nguyễn Thị Thúy, Nguyễn Thanh Tùng, Đoàn Quang Hà

Viện Công nghệ môi trường – Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

Email: hoangmai2201@gmail.com

SUMMARY

STUDYING THE EFFECT OF ELECTROLYSIS TIME ON NANO SILVER PRODUCTION BY ELECTROCHEMICAL AT LOW VOLTAGE WITHOUT USING OF CHEMICALS

Nano silver has been studied and applied in many fields but is mainly known in medicine for its strong antibacterial properties. The framework of this paper presents silver nanosolution prepared by electrochemical method without using chemicals with high content of 108.5mg/L, without residual toxic metal, average particle size below 40nm, the stability of the solution is expressed through a zeta potential of -43.5mV. The bactericidal effect (Staphylococcus aureus; Pseudomonas.aeruginosa; Shigella flexneri) of the nano solution was evaluated by direct contact with bacteria at concentrations of 80 times dilution after 3 minutes, reaching over 84%.

Keywords: antibacterial activity, electrochemistry, nano silver.

1. MỞ ĐẦU

Công nghệ nano là lĩnh vực khoa học mới xuất hiện nhưng đang dần chiếm lĩnh sự quan tâm về tiềm năng vượt trội trong việc chế tạo ra những vật liệu mới độc đáo có khả năng ứng dụng cao trong rất nhiều ngành khoa học liên quan. Ngày càng có nhiều sự chú ý đối với các nano kim loại vì khả năng ứng dụng chuyên sâu của chúng trong nhiều lĩnh vực khoa học như dược phẩm, hóa học, nông nghiệp, công nghệ sinh học. Công nghệ nano cung cấp khả năng mở ra một hướng đi mới để ngăn ngừa và điều trị bệnh bằng cách biến tính vật liệu ở quy mô nguyên tử. Ngoài ra, sự quan tâm đến việc sử dụng các phương pháp thân thiện với môi trường ngày càng tăng của các nano được tổng hợp mà không tạo ra hay sử dụng các hợp chất gây hại đối với môi trường cũng như sức khỏe con người. Phương pháp

sinh học để tổng hợp nano được coi là lựa chọn thân thiện với hệ sinh thái thay thế cho tổng hợp hóa học [1]. Vật liệu nano cung cấp các giải pháp cho các thách thức công nghệ và môi trường trong các lĩnh vực chuyển đổi năng lượng mặt trời, xúc tác, dược phẩm và xử lý nước.

Do những thuộc tính riêng biệt, các hạt nano bạc đang nhận được sự quan tâm trong các ứng dụng y sinh học như cảm biến sinh học, thuốc mỡ kháng sinh, chẩn đoán y tế, điều trị ung thư, phân phối thuốc, và cấy ghép nhân tạo [2]. Đặc tính kháng khuẩn của các ion bạc và các hợp chất của bạc đã được báo cáo cho một loạt các ứng dụng. Nhiều nghiên cứu đã chỉ ra rằng các hạt nano bạc có tính ổn định cao và độc hại đối với vi khuẩn, nấm, virus, như *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus*, *Bacillus subtilis*,

Klebsiella mobilis, *Mycobacterium tuberculosis*, *Candida albicans*, viêm gan B, virus-1 suy giảm miễn dịch của con người, và hợp bào virus [3,4]. Việc giải phóng của các ion bạc từ lõi tinh thể của các hạt nano bạc đóng góp cho hoạt động kháng khuẩn của các vật liệu nano, làm cho chúng hữu ích cho nhiều ứng dụng trong điều trị kháng sinh. Các tác dụng kháng khuẩn của bạc đã được biết đến trong nhiều năm. Trong vài năm qua, việc sử dụng bạc hoặc bạc muối là thành phần quan trọng để kiểm soát sự phát triển của vi sinh vật đã ngày càng trở nên phổ biến. Là một tác nhân kháng khuẩn phổ rộng, các hạt nano bạc được sử dụng rộng rãi trong các sản phẩm y tế và sản phẩm tiêu dùng, bao gồm cả thuốc xịt khử trùng gia dụng và lớp phủ kháng khuẩn cho thiết bị y tế.

Tuy nhiên trong lĩnh vực y tế yêu cầu tính an toàn của vật liệu phải cao, tức là phải lựa chọn được phương pháp điều chế thân môi trường không tồn dư các sản phẩm của quá trình sản xuất. Trước tình hình dịch bệnh Covid-19 diễn biến nghiêm trọng các đơn vị sản xuất đã lựa chọn các phương pháp hóa học sử dụng hóa chất để tổng hợp dung dịch nano. Phương pháp hóa học tuy đem lại hiệu quả tổng hợp cao trong thời gian ngắn nhưng việc sử dụng hóa chất đi đôi với lợi nhuận kinh tế sẽ dẫn đến việc nguồn hóa chất sử dụng không an toàn, từ đó dẫn đến nhiều tác hại không mong muốn khi đưa sản phẩm đến người sử dụng. Vì vậy việc tối ưu hóa phương pháp để có được sản phẩm nano bạc an toàn thân thiện là xu hướng tất yếu của ứng dụng nghiên cứu khoa học vào thực tiễn.

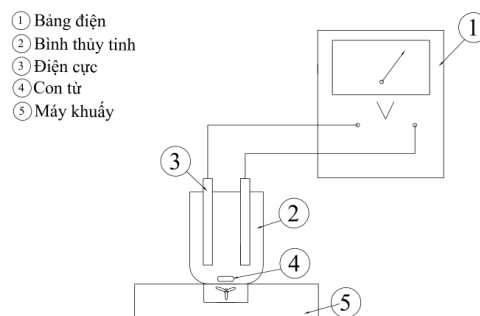
2. THỰC NGHIỆM

2.1 Vật liệu thử nghiệm

Thiết bị nguồn cung cấp DC Pintek PW-3032 (0-30V/0~5A). Điện cực bạc có độ sạch 99,9%, đường kính 7 mm.

Chủng vi sinh vật nghiên cứu *Staphylococcus aureus*; *Pseudomonas.aeruginosa*; *Shigella flexneri* được cung cấp nguồn giống tại Viện Công nghệ sinh học – Viện Hàn lâm KH-CN Việt Nam.

2.2 Bố trí thí nghiệm và phương pháp nghiên cứu



Hình 1. Sơ đồ thí nghiệm điện phân tạo dung dịch nano

Cố định các yếu tố: điện thế 1 chiều sử dụng; khoảng cách giữa 2 điện cực, dòng điện, thể tích dung dịch. Thời gian điện phân thay đổi: 30, 60, 90, 120 phút

Bảng 1. Các thông số của thí nghiệm

Mẫu	M1	M2	M3	M4
Điện áp đặt vào (V)	30			
Thể tích dung dịch (mL)	1000			
Khoảng cách giữa 2 điện cực (cm)	4			
TDS của dung dịch phản ứng (mg/L)	5-6			
Thời gian phản ứng (phút)	30	60	90	120

Tính ứng dụng của nano bạc phụ thuộc vào các tính chất của hạt nano. Do đó, khảo sát tính chất của nano bạc là cần thiết và phải tức thời sau quá trình tổng hợp, một số thiết bị sử dụng như sau:

Nồng độ Bạc trong dung dịch được xác định bằng máy quang phổ hấp thụ nguyên tử (AAS) tại Viện Hóa học - Viện Hàn lâm KH-CN Việt Nam.

Máy quang phổ UV-Vis hai chùm tia Hitachi UH-5300 để xác định nguyên tố bạc tại Viện Công nghệ môi trường.

Kính hiển vi điện tử truyền qua để xác định kích thước tuyệt đối hạt nano tại Viện Khoa học vật liệu - Viện Hàn lâm KH-CN Việt Nam.

Thiết bị đo thế zeta SZ-100 để xác định độ ổn định dung dịch nano bạc tại Viện Công nghệ môi trường.

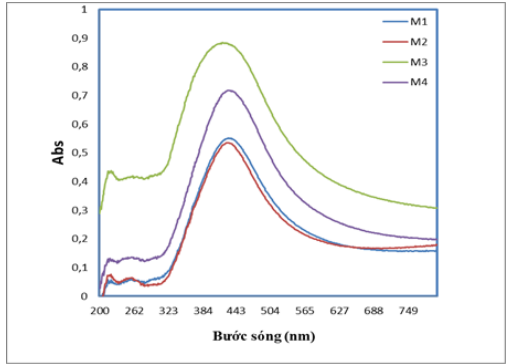
3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Phương pháp vật lý có ưu điểm là tạo ra hạt nano Ag có kích thước nhỏ, phân bố kích thước hẹp, và độ tinh khiết cao do không dùng hóa chất [5, 6].



Hình 2. Ảnh điện cực trước và sau khi điện phân

Phương pháp UV-Vis đã được sử dụng để xác định bước sóng cực đại plasmon của hạt nano bạc tổng hợp ở các mốc thời gian khác nhau. Từ kết quả đo UV-Vis nhận thấy rằng 4 mẫu dung dịch nano Ag tổng hợp được có bước sóng hấp phụ ở vùng 410 – 420 nm, đỉnh hấp phụ cực đại nhọn và cường độ hấp phụ cao, độ bán rộng pic hẹp và cân đối nhất ở mẫu số 3. Kết quả này cho thấy các hạt nano bạc có kích thước nhỏ và khá đồng đều. Tuy nhiên khi thời gian điện phân tăng lên ở mẫu 4 làm cho đỉnh hấp phụ từ hiệu ứng plasmon kém khả năng tạo ra các hạt có kích thước lớn.

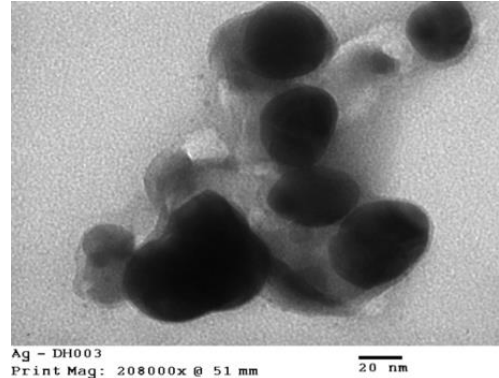


Hình 3. Hình ảnh so sánh bước sóng cực đại các mẫu nano bạc tạo thành

Bảng 2. Kết quả phân tích hàm lượng bạc và các chỉ tiêu kim loại độc hại trong dung dịch

Chỉ tiêu phân tích	Mẫu M1	Mẫu M2	Mẫu M3	Mẫu M4
Ag(mg/L)	30,4	73,5	108,5	119,2
Pb(mg/L)	KPH	KPH	KPH	KPH
Hg(mg/L)	KPH	KPH	KPH	KPH
As(mg/L)	KPH	KPH	KPH	KPH

Dung dịch thu được có dạng huyền phù màu vàng nâu phản xạ ánh sáng. Nồng độ nano bạc = 108,5 mg/L với các hạt nano có độ ổn định cao và không kết tủa sau 6 tháng bảo quản trong tối. Sau khi kết thúc quá trình điều chế nhận thấy bề mặt catốt vẫn còn một lớp màng mỏng của Ag₂O. Tuy nhiên, mặc dù thời gian điện phân hòa tan anốt kéo dài hơn so nhưng có thể thấy phần lớn lượng oxit bạc trên bề mặt điện cực đã được tan trở lại vào trong dung dịch điện ly và chuyển thành dạng nano bạc hóa trị zero. Ảnh chụp TEM trên hình 4 cho thấy hầu hết các hạt nano bạc thu được có dạng hình cầu với kích thước hạt ≤ 40 nm) và phân bố tương đối chụm.



Hình 4. Ảnh TEM của các hạt nano bạc mẫu M3 Bên cạnh đó trong bảng 3 thế zeta trung bình của các mẫu M1 đến M3 đạt được giá trị trung bình trên -40mV chứng tỏ độ ổn định mẫu. Tuy nhiên sang đến M4 thì giá trị này tụt hẳn xuống dưới -30mV chứng tỏ độ ổn định của mẫu bắt đầu kém dần là do nồng độ hạt nano tăng lên dẫn đến sự co cụm làm kích thước hạt lớn dẫn đến giảm sự ổn định trong dung dịch [11,12].

Bảng 3. Thế zeta trung bình của các mẫu

Tên mẫu	Thế zeta (mV)
M1	-49,4
M2	-45,3
M3	-43,5
M4	-29,1

So sánh kết quả điều chế nano bạc trong cả 4 mẫu dễ dàng nhận thấy rằng các tham số kỹ thuật áp dụng trong mẫu M3 này thực sự là các tham số tối ưu đối với quá trình điều chế keo nano bạc bằng phương pháp điện hóa điện thế thấp. Sản phẩm dung dịch keo nano bạc điều chế theo các tham số tối ưu mẫu M3 sau khi được pha loãng 10 lần (tương ứng 10,8 mg/L) đã được

khảo sát đánh giá hoạt tính kháng khuẩn tại Viện Công nghệ môi trường (bảng 4) với kết quả như sau:

Bảng 4. Tỷ lệ ức chế vi khuẩn của dung dịch keo nano bạc ở các nồng độ pha loãng khác nhau sau 3 phút tiếp xúc trực tiếp

Vi khuẩn và nồng độ ban đầu của chúng	Khả năng ức chế vi khuẩn tại các tỷ lệ pha loãng khác nhau				
	[Ag] _{ban đầu} = 10,8mg/L	1:2	1:4	1:8	1:16
<i>Staphylococcus.aureus</i> 10 ⁶ cfu/ml	99,9%	99%	98%	87%	70%
<i>Pseudomonas.aeruginosa</i> 10 ⁶ cfu/ml	99,9%	99%	95%	84%	78%
<i>Shigella flexneri</i> 10 ⁶ cfu/ml	99,9%	99%	93%	84%	78%

Từ các số liệu ở bảng 4, chúng ta thấy nano bạc được điều chế bằng phương pháp điện phân sử dụng nguồn điện và dòng thấp cho khả năng diệt các loại vi khuẩn gây bệnh rất tốt thậm chí là ở liều lượng bạc rất nhỏ cỡ 1,3ppm Ag ức chế trên 84% vi khuẩn gây hại. Chúng tôi việc hạt nano được điều chế bằng phương pháp đơn giản này đem lại hiệu quả cao trong việc tấn công và diệt tế bào vi khuẩn gây hại. Do được chế tạo rất đơn giản và không có hóa chất tồn dư nên vật liệu này có lợi thế hơn hẳn về mặt giá thành cũng như độ độc hại, giúp chúng có triển vọng được ứng dụng trong thực tiễn.

4. KẾT LUẬN

Nano bạc giờ đây là một chất diệt khuẩn phổ biến và có nhiều ứng dụng rộng rãi trong đời sống con người. Dựa trên tính thân thiện và hiệu quả của bạc mà các nhà đầu tư, nhà khoa học tập trung vào nghiên cứu và sản xuất ứng dụng ở nhiều lĩnh vực khác nhau. Tuy vậy tùy đối tượng sử dụng để chọn lựa phương pháp điều chế cho phù hợp, đối với con người thì phương pháp điện hóa điện thể thấp là một phương pháp đơn giản, an toàn và hiệu quả đạt được cũng cao vì các hạt nano bạc tạo ra rất linh động và không tồn dư kim loại độc hại cho người sử dụng. Với hàm lượng bạc 108,5mg/L khi pha loãng 80 lần để sử dụng có tác dụng ức chế các vi khuẩn trên 80% sau 3 phút tiếp. Từ các kết quả thu được trong nghiên cứu này, chúng ta thấy rằng mặc dù phương pháp này có hiệu quả chế tạo nano bạc ở nồng độ không cao so với các phương pháp hóa học, nhưng lợi thế về sự an toàn, hiệu quả có thể sẽ giúp sản phẩm này được ứng dụng trong thực tế đời sống con người.

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu được thực hiện trong khuôn khổ đề tài cấp cơ sở Viện Công nghệ môi trường

“Nghiên cứu điều chế nano bạc bằng phương pháp điện hóa điện thể thấp không sử dụng hóa chất an toàn sinh học có tính diệt khuẩn mạnh”, mã số: CSNU.01/22-22.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Võ Thị Quý Vinh, Lê Quốc Chơn. 2019. “Nghiên cứu tổng quan về nano bạc: Từ tổng hợp đến ứng dụng”. Tạp chí KHCN Đại học Duy Tân 01(32), 30-39.
2. M. J. Hajipour, K. M. Fromm, A. Akbar Ashkarran et al. 2012. “Antibacterial properties of nanoparticles,” Trends in Biotechnology, vol. 30, no. 10, pp. 499–511.
3. M. Rai, A. Yadav, and A. Gade. 2009. “Silver nanoparticles as a new generation of antimicrobials”. Biotechnology Advances, vol. 27, no. 1, pp. 76–83.
4. Kim KJ, Sung WS, Suh BK, Moon SK, Choi JS, Kim JG. 2009. “Antifungal activity and mode of action of silver nano-particles on *Candida albicans*”. Biometals. 22(2):235-42. doi: 10.1007/s10534-008-9159-2.
5. Maria Starowicz, Barbara Stypuła, Jacek Banaś. 2006. “Electrochemical synthesis of silver nanoparticles Electrochemistry”. Communications Volume 8, Issue 2, 227–230.
6. R. SURUDŽIĆ, Ž. JOVANOVIĆ, N. BIBIĆ, B. NIKOLIĆ and V. MIŠKOVIĆ-STANKOVIĆ. 2013. “Electrochemical synthesis of silver nanoparticles in Poly (vinyl alcohol) solution”. J. Serb. Chem. Soc. 78 (12) 2087–2098
7. N. DOBRE, A. PETIĆ, M. BUDA. 2014. “Electrochemical synthesis of snps in aqueous electrolytes”. U.P.B. Sci. Bull., Series B, Vol. 76, Iss. 4.
8. Humzet A.L. 2009. A novel thermal electrochemical synthesis method for production of stable colloids of “naked” metal (Ag) nanocrystals. Mater. Sci & Eng. C, Elsevier Science S.A., CH, vol. 29, N3, 726-736.
9. Rodriguez-Sanchez L., Blanco MC., Lopez-Quintela MA. 2000. Electrochemical synthesis of SNPs. J. Phys. Chem. B 104, 9683-9688.
10. Boris Sergeevich, KustovDimitry Sergeevich, DergachevSergey Alekseevich Nazarov. 2018. “Colloidal solution of silver nanoparticles and method of it preparation”. Patent WO 148312A2.
11. Trung Minh Nguyen, Dinh Hung Doan, Cu Sy Thang. 2015. “Zeta study of water samples on Ba and Dong Nai river basins”, Vietnam Journal of Earth Sciences, 37(2), DOI: /10.15625/0866-7187/37/2/7364.
12. HORIBA SZ-100 Nanoparticle Size and Zeta Potential Analyzer.