GẮN BẠC NANO LÊN SỨ XỐP -ỨNG DỤNG CHO CÔNG NGHỆ XỬ LÝ NƯỚC UỐNG TRỰC TIẾP

Nguyễn Thụy Ái Trinh - Đặng Tú Suyền* Nguyễn Tấn Đức**

> Đặng Văn Phú - Lê Anh Quốc *** Nguyễn Quốc Hiến****

Tóm tắt

Sứ xốp (PC) sau khi xử lý bằng 3-aminopropyltriethoxysilane (AS) được ngâm tẩm trong dung dịch keo bạc nano (AgNPs) để gắn AgNPs thông qua liên kết phối trí giữa nhóm $-NH_2$ của AS với Ag^o của AgNPs. Hàm lượng bạc gắn trên sứ xốp đạt từ 200 mg/kg đến 250 mg/kg. Lượng bạc ly giải từ cột sứ xốp gắn AgNPs (AgNPs/PC) vào nước lọc với tốc độ khoảng 5 L/giờ được xác định là <10 µg/L, đạt tiêu chuẩn cho phép của WHO (<100 µg/L) đối với nước uống. Kết quả khảo sát khả năng diệt khuẩn E.coli của cột lọc AgNPs/PC cho thấy chỉ tiêu vi sinh của nước lọc đã đạt tiêu chuẩn WHO đối với nước uống và tiêu chuẩn TCVN 6096-2004 đối với nước uống đóng chai (<1 CFU/100 ml).

Từ khóa: bạc nano, sứ xốp, vi khuẩn, nước.

1. GIỚI THIỆU

Nước sạch là một trong những thành phần thiết yếu cho sự sống của con người. Sự bền vững và thịnh vượng của mỗi quốc gia đều ít nhiều liên quan đến nguồn tài nguyên nước. Theo báo cáo của WHO, trên thế giới có ít nhất một tỉ người không nhận được nước sạch, nước đảm bảo chất lượng dùng cho sinh hoạt và ăn uống [1]. Do vậy, việc nghiên cứu tìm kiếm những giải pháp mới để cải thiện chất lượng nước nhằm bảo vệ nguồn tài nguyên nước, đặc biệt công nghệ xử lý nước uống trực tiếp (point of use technology -POUt) là một đề tài đang được các nhà khoa học quan tâm.

Trong các phương pháp xử lý nước uống bị nhiễm bẩn áp dụng ở qui mô nhỏ như: phương pháp xử lý hypochlorite trong bể chứa, phương pháp tủa lắng kết hợp chlorin, cột lọc bằng cát sinh học (biosand filter), sục ozon... thì cột lọc nước từ sứ xốp có ưu điểm như tính bền cơ, bền nhiệt, bền hóa học và thỏa mãn nhiều tiêu chí của công nghệ POUt [2,3]. Do sứ xốp (PC) chỉ giữ lại chứ không có khả năng tiêu diệt các vi sinh vật, nên sau một thời gian sử dụng vi sinh vật phát triển gây nên hiện tượng tắc nghẽn sinh học [4]. Để khắc phục nhược điểm này, bạc nano (AgNPs)

^{*} ThS, Trường Đại học Bách Khoa Tp.HCM

^{**} ThS, Trường Đại học Cần Thơ

^{***} ThS, Trung tâm nghiên cứu và Triển khai Công nghệ Bức xạ Tp.HCM

^{****} PGS.TS, Trung tâm nghiên cứu và Triển khai Công nghệ Bức xạ Tp.HCM

được ứng dụng trong nhiều công trình nghiên cứu để xử lý nước vì nó có hoạt tính diệt khuẩn cao và góp phần giảm thiểu hiện tượng tắc nghẽn màng sinh học [5]. Đặc biệt hơn, loại vật liệu lọc nước chứa AgNPs không tạo ra sản phẩm phụ độc hại và không phát sinh các dòng vi sinh vật kháng AgNPs như đối với các chất hóa học xử lý nước thông thường [4]. Tuy nhiên, vẫn có một trở ngại rất lớn là AgNPs thường không liên kết chặt chẽ trực tiếp với bề mặt polymer hay sứ xốp nên dễ dàng ly giải vào nước sau khi lọc, vượt giới hạn nồng độ cho phép của WHO (<100 µg/L nước uống) [6]. Trong công trình này, chúng tôi nghiên cứu gắn bạc nano lên vật liệu cột lọc nước sứ xốp thương mại để ứng dụng cho công nghệ xử lý nước uống trực tiếp.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Nguyên vật liệu

AgNO₃ loại tinh khiết của Trung Quốc; Polyvinylpyrrolidone (PVP) K90 loại dược dụng của BASF, Đức; Etanol (EtOH) tinh khiết của Cty Trường Thịnh; Aminosilan (AS) loại 3-aminopropyltriethoxysilane, NH₂-C₃H₆-Si(OC₂H₅)₃ tinh khiết của Merck, Đức và nước cất một lần được sử dụng theo yêu cầu của thí nghiệm. Cột sứ xốp hình trụ rỗng, kích thước $20 \times 4 \times 0.8$ cm, diện tích bề mặt riêng $1,83 \text{ m}^2/\text{g}$, thể tích lỗ xốp $2,8 \times 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{g}$ và kích thước trung bình lỗ xốp $61,9 \text{ A}^{\circ}$ là sản phẩm thương mại của Cty Sứ xốp Hải Dương. Dung dịch keo bạc nano (AgNPs) có nồng độ bạc 5mM được chế tạo bằng phương pháp chiếu xạ trên nguồn gamma Co-60 có suất liều ~1,2 kGy/giờ tại Trung tâm VINAGAMMA, Tp. Hồ Chí Minh. Môi trường nuôi cấy vi khuẩn là Luria-Bertani (LB) của Himedia, Ấn Độ. Vi khuẩn *Escherichia coli ATCC 6538 (E.coli*) được cung cấp bởi Trường ĐH Y được, Tp. Hồ Chí Minh.

2.2. Phương pháp

2.2.1. Gắn bạc nano lên sứ xốp biến tính với Aminosilan

Xử lý biến tính sứ xốp (PC) với aminosilan (AS): ngâm các mẫu PC có kích thước $\sim 3,0\times2,5\times0,8$ cm trong dụng dịch H₂SO₄ 10%, ở 60°C, 90 phút. Lấy mẫu, rửa sạch bằng nước và sấy khô ở $\sim 110^{\circ}$ C. Sau đó, ngâm các mẫu PC vào dụng dịch 2% AS trong EtOH theo thời gian khác nhau. Lấy mẫu PC đã ngâm AS và để khô không khí, sau đó sấy ~ 2 giờ trong tủ sấy (Memmert của Đức) ở 110°C để tạo liên kết siloxan giữa PC với AS. Đo hàm lượng bạc gắn trên mẫu PC/AgNPs để khảo sát thời gian ngâm PC trong dụng dịch AS. Hàm lượng bạc gắn trên mẫu PC/AgNPs để khảo sát thời gian ngâm Kỹ thuật đo phổ ICP-AES tại Trung tâm Dịch vụ Phân tích Thí nghiệm Tp. Hồ Chí Minh.

Ngâm tẩm cột lọc PC biến tính AS vào dung dịch AgNPs để gắn PC/AgNPs: ngâm các mẫu PC/AS có kích thước ~20×4×0,8 cm ở 24 giờ trong dung dịch keo AgNPs ổn định bằng PVP, có kích thước hạt AgNPs ~10-15 nm được chế tạo bằng phương pháp chiếu xạ tia Gamma. Lấy mẫu, để khô ở nhiệt độ phòng, rồi rửa sạch phần AgNPs không liên kết bằng cách rung siêu âm mẫu trong bể nước ~3 lần, 15 phút/lần. Sấy khô mẫu trong tủ sấy quạt gió (DNP 410, Yamato, Nhật) ở ~80°C nhận được sản phẩm PC/AS/gắn AgNPs (PC/AgNPs). Phổ UV-Vis định tính hàm lượng bạc và phổ FTIR định tính các nhóm chức đo tại Trung tâm Nghiên cứu và Triển khai Công Nghệ Bức xạ Tp.HCM. Phổ tán sắc năng lượng tia X (EDS) đo tại Viện khoa học quân sự Cầu Giấy, Hà Nội. Kích thước lỗ xốp, bề mặt riêng, thể tích lỗ xốp được xác định bằng phương pháp đo hấp phụ khí BET tại phòng thí nghiệm trọng điểm Quốc gia trường ĐHBK tp HCM.

2.2.2. Xác định lượng bạc ly giải vào nước của cột lọc PC/AgNPs

Kết nối cột lọc PC/AgNPs đã được chế tạo theo qui trình tương tự của mẫu PC/AgNPs $(3,0\times2,5\times0,8 \text{ cm})$ vào vòi nước máy, điều chỉnh tốc độ lọc ~5 L/giờ. Dùng bình sạch thu mẫu nước lọc cho đến 400 L, rồi phân tích hàm lượng bạc trong nước lọc theo thể tích bằng kỹ thuật phân tích kích hoạt nơtron tại Viện Nghiên cứu Hạt nhân, Đà Lạt.

2.2.3. Đánh giá hiệu quả diệt khuẩn của PC/AgNPs trên mô hình lọc nước máy

Lắp hệ thống mô hình lọc nước máy như trên, dùng ống kim tiêm bơm vào ống dẫn nước 4 ml huyền phù *E.coli* 10⁶ CFU/100ml ở đầu vào của hệ thống lọc. Cứ sau mỗi 20L nước lọc lại được bơm thêm 4 ml huyền phù *E.coli*. Thực hiện lọc nước qua cột cho đến 400L, sử dụng cột PC không gắn AgNPs làm đối chứng. Mật độ *E.coli* trong nước sau lọc theo thể tích được xác định bằng phương pháp TCVN-6187-1: 2009 tại Trung tâm 3, Biên Hòa, Đồng Nai.

3. KẾT QUẢ VÀ BÀN LUẬN

3.1. Gắn bạc nano lên sứ xốp biến tính với Aminosilan

Hàm lượng bạc gắn lên mẫu PC/AgNPs theo kết quả ở bảng 1 cho thấy, để đạt được lượng bạc gắn tối đa trên PC từ 226 mg/kg đến 228 mg/kg thì thời gian ngâm sứ xốp trong dung dịch AS là 90-120 phút.

Bảng 1. Thời gian ngâm sứ xốp trong dung dịch AS ảnh hưởng đến hàm lượng bạc gắn trên mẫu PC/AgNPs (3,0×2,5×0,8 cm)

| Thời gian ngâm (phút) | 30 | 60 | 90 | 120 | 150 |
|-----------------------|-----|-----|-----|-----|-----|
| Hàm lượng Ag (mg/kg) | 200 | 205 | 228 | 226 | 222 |

Sau khi ngâm tẩm cột lọc sứ xốp biến tính AS vào dung dịch AgNPs đến 24 giờ, phổ UV- Vis (hình 1) hiện đỉnh Bạc nano tại bước sóng 400 nm cho biết đã có AgNPs gắn trên cột lọc sứ xốp.



Hình 1. Phổ UV-Vis của dung dịch AgNPs và PC/AgNPs

Phổ FTIR của cột PC xử lý dd H_2SO_4 (hình 2a) và cột PC sau khi biến tính AS (hình 2b), cho thấy xuất hiện các liên kết của nhóm –OH trong dải tần số khoảng 3400 cm⁻¹ và nhóm –NH₂ trong dải tần số 3473 cm⁻¹. Chứng tỏ trên bề mặt PC sau khi biến tính với AS có các nhóm silanol (Si-OH) và nhóm –NH₂.



Hình 2. Phổ FTIR của cột PC xử lý dd H₂SO₄ (2a) và cột PC sau khi biến tính AS (2b)

Vì bạc có ái lực cao với nhóm chức –NH₂ nên một số chất chứa nhóm -NH₂ đã được sử dụng để làm cầu nối hóa học (binder hoặc coupler) giữa vật liệu nền và bạc nano [7]. AgNPs gắn lên cột lọc sứ xốp biến tính AS theo cơ chế: PC xử lý axít được biến tính AS thông qua phản ứng khử H₂O tạo liên kết siloxan (Si-O-Si) giữa các phân tử AS và nhóm silanol (Si-OH) trên bề mặt PC; sau đó, hạt AgNPs đã được kết nối với PC/AS bằng liên kết phối trí của nhóm –NH₂ với Ag^o [8]. Phản ứng gắn AgNPs lên cột lọc sứ xốp biến tính AS như sau:



Bảng 2. Đặc trưng kích thước lỗ xốp của cột sứ xốp thương mại $(20 \times 4 \times 0, 8 \text{ cm})$ và cột sứ xốp thương mại gắn AgNPs.

| Đặc trưng mẫu sứ xốp | Sứ xốp | Sứ xốp gắn AgNPs | | |
|--------------------------------------|----------------------|----------------------|--|--|
| Diện tích bề mặt riêng (m²/g) | 1,83 | 1,51 | | |
| Thể tích lỗ xốp (cm ³ /g) | 2,8×10 ⁻³ | 1,8×10 ⁻³ | | |
| Kích thước lỗ trung bình (A°) | 61,9 | 48,2 | | |

Kết quả đo BET (bảng 2) cho thấy diện tích bề mặt riêng, thể tích lỗ xốp và kích thước lỗ xốp trung bình giảm sau khi gắn AgNPs lên sứ xốp. Cụ thể là diện tích bề mặt riêng của sứ xốp gắn AgNPs giảm từ 1,83 m²/g xuống còn 1,51 m²/g, thể tích lỗ xốp giảm từ 2,8×10⁻³ cm³/g xuống còn 1,8×10⁻³ cm³/g và kích thước lỗ xốp trung bình giảm từ 61,9 A° xuống còn 48,2 A°. Nguyên nhân có thể được giải thích là do sự chiếm không gian của AS và hạt AgNPs làm giảm diện tích bề mặt riêng và thể tích lỗ xốp của cột lọc sứ xốp, đồng thời làm giảm kích thước lỗ xốp trung bình.



Hình 3. Phổ EDS của cột PC (3a) và cột PC gắn AgNPs (3b)

So sánh kết quả phổ X (EDS) ở hình 3a và hình 3b, cho thấy mẫu PC ban đầu có thành phần chủ yếu là silic, nhôm và oxy, không phát hiện vết của bạc. Sau khi PC được gắn AgNPs thì phổ EDS xuất hiện các đỉnh đặc trưng của bạc tại mức năng lượng 3 keV và 3,2 keV. Điều này khẳng định cho sự có mặt của AgNPs trong cấu trúc lỗ xốp của cột lọc PC/AgNPs. Tác giả Klemenčič và ccs [9], Gusseme và ccs[10] cũng đã sử dụng kỹ thuật EDS để xác nhận sự có mặt của AgNPs trong mẫu sợi cellulose và màng polyvinyliden florua.

3.2. Khảo sát hàm lượng bạc ly giải từ cột PC/AgNPs vào nước sau khi lọc

Bảng 3. Hàm lượng bạc ly giải trong nước máy sau khi lọc nước với tốc độ ~5 L/giờ qua cột PC/AgNPs

| Thể tích nước lọc (L) | nước máy | 40 | 80 | 100 | 200 | 400 |
|-----------------------|----------|------|------|------|------|------|
| Hàm lượng Ag (µg/L) | 0,02 | 7,49 | 4,12 | 2,66 | 0,64 | 0,34 |

Cột PC gắn AgNPs sau khi biến tính AS theo quy trình ở 2.2.1 được rung siêu âm 45 phút, sấy khô và thiết kế thành bộ lọc gắn vào vòi nước máy. Lấy nước máy sau khi lọc qua cột PC/AgNPs với thể tích từ 40 L đến 400 L đem phân tích kích hoạt notron. Kết quả bảng 3 cho thấy hàm lượng bạc có trong nước sau khi lọc trong khoảng <10 μ g/L, nhỏ hơn nhiều so với tiêu chuẩn cho phép của WHO (<100 μ g/L) đối với nước uống [6,10]. Tác giả Oyanedel-Craver và ccs (2008) [12], Van Halem và ccs (2009) [3] cũng đã nghiên cứu ngâm tẩm AgNPs đối với bình sứ xốp để xử lý nước uống. Tuy nhiên, trong các công trình này các tác giả không sử dụng chất tạo cấu nối AS nên bạc dễ dàng ly giải trong nước với hàm lượng cao.

3.3. Thí nghiệm diệt khuẩn của cột PC/AgNPs trên mô hình lọc nước máy

Tương tự, theo mô hình lọc nước máy như trên, khi đưa vi khuẩn *E.coli* nhiễm trong nước đầu vào ~ 10^6 CFU/100 ml chạy qua cột lọc PC/AgNPs từ 20 L cho đến 400 L và phân tích độ nhiễm *E.coli* trong nước đầu ra (bảng 4).

| Thể tích nước lọc (L) | | 20 | 40 | 160 | 260 | 400 | |
|-----------------------|----------------|--------------|------------|-------------------|-----|-----|----|
| | Mật độ E. Coli | cột PC/AgNPs | < 1 | <1 | <1 | <1 | <1 |
| | (CFU/100ml) | cột PC | $4 x 10^4$ | $2,5 \times 10^4$ | - | - | - |

Bảng 4. Mật độ E. coli trong nước sau khi lọc qua cột PC/AgNPs và cột PC

So sánh số lượng tế bào *E. coli* trong các mẫu nước qua hai loại cột lọc, ta thấy mẫu nước lọc 40 L qua cột PC có độ nhiễm giảm từ 10^6 CFU/100ml xuống còn ~ 10^4 CFU/100ml và các mẫu nước lọc qua cột PC/AgNPs hầu như không phát hiện nhiễm *E.coli*.

Như vậy, sứ xốp PC cũng có khả năng lọc vi khuẩn nhưng hiệu quả không cao vì nó không tiêu diệt được vi khuẩn mà chỉ giữ lại chúng. Các nghiên cứu của Mwabi và cộng sự (2012) cũng đã ghi nhận cột lọc PC có hiệu quả lọc khuẩn *E. coli* và coliform đạt từ 80% đến 99% nhưng nó nhanh chóng gây ra hiện tượng tắc nghẽn sinh học [4]. Kết quả nhận được về độ nhiễm *E.coli* trong nước lọc qua cột PC/AgNPs cải thiện đáng kể chất lượng nước uống, đáp ứng được tiêu chuẩn WHO về an toàn nước uống [13] và đạt tiêu chuẩn TCVN 6096-2004 đối với nước uống đóng chai (<1 CFU/100 ml).

4. KÊT LUÂN

Hạt AgNPs có kích thước trung bình ~10-15 nm được gắn vào cột lọc PC thương mại biến tính AS có hàm lượng bạc ~200-250 mg/kg, diện tích bề mặt riêng 1,51 m²/g, thể tích lỗ $1,8\times10^{-3}$ cm³/g và kích thước lỗ xốp trung bình ~ 48,2 A°. Kết quả khảo sát mức độ ly giải bạc và hiệu lực diệt khuẩn *E.coli* trong nước của cột lọc PC/AgNPs qua mô hình lọc nước máy với tốc độ lọc ~ 5L/giờ, đến 400L cho thấy hàm lượng bạc ly giải <10 µg/L và mật độ *E.coli* <1 CFU/100 ml đáp ứng được tiêu chuẩn WHO về an toàn đối với nước uống và tiêu chuẩn TCVN 6096-2004 đối với nước uống đóng chai. Do vậy, cột lọc PC/AgNPs chế tạo được rất có tiềm năng ứng dụng để lọc nước uống theo công nghệ dùng trực tiếp (POUt)

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Dankovich, T.A. and Gray, D.G., 2011. Bactericidal paper impregnated with silver nanoparticles for point-of-use water treatment. *Environmental Science and Technology* 45, pp. 1992-1998.
- [2] Sobsay, M.D. et al., (2008). Point of use household drinking water filtration: A practical, effective solution for providing sustained access to safe drinking water in developing world. *Environmental Science and Technology*. 42, pp. 4261-4267.
- [3] Van Halem, D., van der Laan, H., Heijman, S.G.J., van Dijk. J.C., Amy, G.L., 2009. Assessing the sustainability of the silver-impregnated ceramic pot filter for low-cost household drinking water treatment. *Physics and Chemistry of the Earth*, 34, pp. 36-42.
- [4] J.K. Mwabi, B.B. Mamba, M.N.B. Momba, 2012. Removal of Escherichia coli and fecal coliforms from surface water and groundwater by household water treatment devices/systems: A sustainable solution for improving water quality in rural communities of the Southern African development community region. *Int. J. Environ. Res. Public Health*, 9, 139-170.
- [5] Zodrow, K., Brunet, L., Mahendra, S., Li, D., Zhang, A., Li, Q., Alvarez, P.J.J., 2009. Polysulfone ultrafiltration membranes impregnated with silver nanoparticles show improved biofouling resistance and virus removal. *Water Research* 43, pp. 715-723.
- [6] Taurozzi, J.S., Arul, H., Bosak, V.Z., Burban, A.F., Voice, T.C., Bruening, M.L.,

Tarabara, V.V., 2008. Effect of filler incorporation route on the properties of polysulfone-silver nanocomposite membranes of different porosities. *Journal of Membrane Science* 325, pp. 58-68.

- [7] Zhu, X. et al., (2010). Membrane surfaces immobilized with ionic or reduced silver and their anti-biofouling performances. *Journal of Membrane Science*. *363*, pp. 278-286.
- [8] Lv, Y., Liu, H., Wang, Z., Liu, S., Hao, L., Sang, Y., Liu, D., Wang, J., Boughton, R.I., 2009. Silver nanoparticle-decorated porous ceramic composite for water treatment. *Journal of Membrane Science* 331, pp. 50-56.
- [9] Gusseme, B.D. et al., (2011). Virus disinfection in water by biogenic silver immobilized in polyvinylidene fluoride membranes. *Water Res.* 45, pp. 1856-1864.
- [10] Klemenčič, D. et al., (2010). Biodegradation of silver functionalised cellulose fibres. *Carbohydr. Polym. 80*, pp. 427-436.
- [11] The national standard of Vietnam for bottled drinking water TCVN 6096-2004.
- [12] Oyanedel-Craver, V.A., Smith, J.A. (2008). Sustainable colloidal-silver-impregnated ceramic filter for point-of-use water treatment. *Environmental Science and Technology*. 42, pp. 927-933.
- [13] WHO, (2010). Water for health: WHO Guidelines for Drinking-water Quality. *Geneva: World Health Organization.*

Abstract

Fixing silver nanoparticles in porous ceramic for point of -use technology drinking water treatment

3-Porous ceramic (PC)samples after being treated with a aminopropyltriethoxysilane (AS) were impregnated in colloidial silver nanoparticles (AgNPs) solution to load AgNPs through coordination bonds between $-NH_2$ groups of the aminosilan and the silver atoms. The AgNPs content in porous ceramic (AgNPs/PC) was about 200-250 mg/kg. Silver contents was released from AgNPs/PC into filtrated water at the rate of approximately 5 litters/h is less than 10 µg/L, it is satisfactory to WHO guideline $(< 100 \mu g/L)$ for drinking water. Results on antibacterial activity showed that the contamination of E. coli in filtrated water was <1 CFU/100 ml which is in accordance with WHO standards and TCVN 6096-2004 for drinking water.

Key words: silver nanoparticles, porous ceramic, antibacterial, water