

ĐIỀU CHẾ BẠC KIM LOẠI KÍCH THƯỚC NANOMET VÀ ỨNG DỤNG LÀM VẬT LIỆU KHỬ TRÙNG NƯỚC

TRẦN HỒNG CÔN, ĐỒNG KIM LOAN, PHẠM PHƯƠNG THẢO

1. MỞ ĐẦU

Bạc kim loại có khả năng diệt khuẩn rất tốt. Các vua chúa ngày xưa đã biết dùng đồ bạc trong sinh hoạt để tránh bị nhiễm khuẩn. Nhưng đồ dùng bằng bạc không được sử dụng rộng rãi; một mặt có giá rất cao, mặt khác không hợp thị hiếu của người tiêu dùng hiện đại. Từ khi công nghệ nano ra đời, việc ứng dụng bạc trong cuộc sống đã tìm được chỗ đứng của mình [1]. Do có cấu trúc nano cho nên hiệu ứng kích thước đã làm cho khả năng diệt khuẩn của bạc nano tăng một cách đột biến. Điều này khiến khối lượng bạc sử dụng trong các ứng dụng giảm rất mạnh nên tỷ trọng của bạc trong giá thành trở nên không đáng kể. Thí dụ như để diệt khuẩn hoàn toàn cho một mét khối nước chỉ cần 10 đến 20 miligam bạc hay nhựa plastic làm đồ dùng kháng khuẩn chỉ chứa 100 miligam bạc trong một kilogam [2].

Điều chế bạc kim loại có kích thước nanomet có thể tiến hành bằng nhiều phương pháp khác nhau [3 - 8]; nhưng phương pháp hóa học được xem là rẻ tiền và ít rủi ro nhất. Theo phương pháp hóa học, thông thường nano bạc kim loại được điều chế trong dung dịch bằng cách hoàn nguyên bạc từ bạc cơ nguyên tố [4] hay trực tiếp từ bạc nitrat trong môi trường có mặt chất hữu cơ hay / và các chất phân tán (các polyme tan trong nước). Dung dịch bạc nano sau khi điều chế có thể sử dụng ngay hoặc dùng để điều chế / sản xuất các vật liệu sử dụng trong lĩnh vực kháng khuẩn.

Trong nghiên cứu này, chúng tôi đã điều chế dung dịch bạc nano trong môi trường nước, nước - ethanol từ bạc nitrat với tác nhân hoàn nguyên bạc là formaldehyd đường hoặc hydroxylamin. Bạc nano được mang trên các hạt silicagel để làm vật liệu khử trùng. Kết quả thử nghiệm cho thấy khả năng diệt khuẩn của vật liệu rất tốt và có khả năng ứng dụng trong thực tế.

2. THỰC NGHIỆM

Quá trình thực nghiệm được chia làm ba phần. Phần thứ nhất là điều chế dung dịch nano bạc, phần thứ hai là tiến hành mang những hạt nano bạc lên trên bề mặt các hạt silica gel và phần thứ ba là thử nghiệm khả năng diệt khuẩn của dung dịch nano bạc và vật liệu silicagel phủ bạc nano.

2.1. Điều chế dung dịch nano bạc

Dung dịch bạc nitrat làm việc (10^{-1} đến 10^{-2} M) được chuẩn bị từ dung dịch gốc 1,0 M. Lấy chính xác thể tích dung dịch làm việc cho vào cốc thủy tinh chịu nhiệt. Lượng cồn etylic được cho vào tiếp theo lần lượt cho từng mẻ thực nghiệm có hàm lượng tương ứng là 10; 20; 30; 40; 50; 60; 70 và 80%. Thêm một lượng dung dịch amoniac vào cốc sao cho amoniac có nồng độ gấp ít nhất 5 lần nồng độ bạc. Dung dịch nghiên cứu được đặt trên bếp khuấy từ, có thể đun nhẹ đến 50 - 60°C. Thêm tiếp một lượng dư formaldehyd, đường glucose hoặc hydroxylamin và

khuyến liên tục tới khi dung dịch chuyển sang màu vàng hoặc vàng nâu không thay đổi. Ta thu được dung dịch nano bạc. Trong trường hợp nồng độ bạc nitrat cao, nên thêm chất phân tán như PVA với nồng độ phù hợp. Dung dịch nano bạc được điều chế theo phương pháp trên rất bền theo thời gian và có thể tách ra khỏi dung dịch một cách dễ dàng. Kích thước của các hạt nano bạc được kiểm tra bằng thiết bị hiển vi điện tử truyền qua (TEM).

2.2. Mang nano bạc lên bề mặt silica gel

Silica gel (hạt hút ẩm) được để ngoài không khí sạch cho no nước, sau đó cân 500 gam cho vào cốc chịu nhiệt. Rót 250 ml dung dịch nano bạc vào khối hạt silica gel, đảo nhẹ và để yên một giờ để các hạt nano bạc khuếch tán bám hầu hết vào bề mặt silica gel. Sấy khô khối vật liệu, sau đó nâng nhiệt độ lên 105°C và để yên ở nhiệt độ đó 2 giờ. Lấy khối vật liệu ra, để nguội tới nhiệt độ phòng sau đó rửa bằng nước deion tới khi không còn phát hiện thấy các ion nitrat. Vật liệu sau khi được sấy khô sẽ có màu vàng đến vàng nâu. Để kiểm tra mật độ và kích thước hạt của bạc nano, vật liệu được chụp bề mặt trên kính hiển vi điện tử quét (SEM).

2.3. Khảo sát khả năng diệt khuẩn của các sản phẩm

Để khảo sát khả năng diệt khuẩn của bạc nano đối với nước nhiễm khuẩn, thử nghiệm được tiến hành như sau: Lấy 20 lít nước máy, pha thêm một thể tích nước lấy từ sông kim ngưu, sao cho mật độ e-coli khoảng dưới 1000 MPN/100 ml. Lấy mẫu đầu để phân tích vi khuẩn. Thêm một thể tích dung dịch bạc nano vào trong khối nước nhiễm khuẩn trên lần lượt là 1; 2; 3; 4 và 5 ppb, khuấy đều. Mẫu phân tích vi khuẩn được lấy lần lượt sau 5; 10; 15; 20; 25 và 30 phút.

Khảo sát khả năng diệt khuẩn của vật liệu silicagel phủ nano bạc được tiến hành với cột vật liệu có chiều dày 1 đến 3 cm, đường kính 2,5 cm. Nước nhiễm khuẩn chuẩn bị như thí nghiệm trên được dội qua cột vật liệu với tốc độ thay đổi từ 1,5 đến 12,0 ml/phút. cm^2 . Mẫu phân tích vi khuẩn được lấy sau khi cột chạy ổn định 20 phút.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

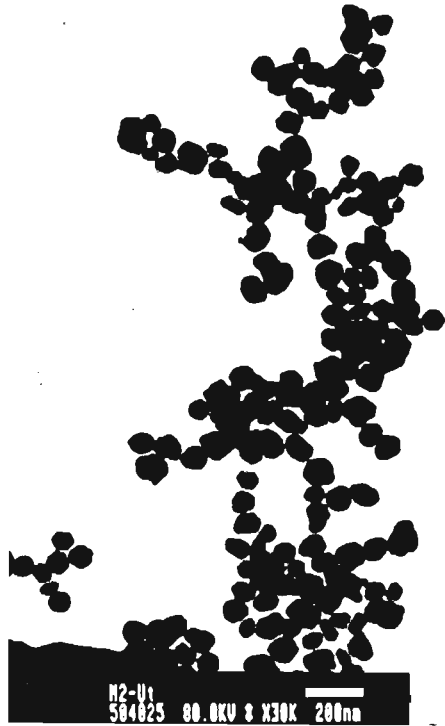
Trong quá trình điều chế dung dịch nano bạc, nồng độ của bạc có ảnh hưởng rất lớn đến kích thước của hạt bạc hình thành. Với nồng độ bạc ban đầu nhỏ hơn 10^{-4}M , những hạt bạc hình thành có kích thước khoảng 3 – 5 nm. Khi nồng độ bạc tăng dần, kích thước của hạt bạc hình thành cũng tăng dần. Khi nồng độ bạc 100 ppm, dung dịch huyền phù bạc thu được sẽ có màu vàng sẫm và các hạt bạc có kích thước khoảng từ 30 – 40 nm (hình 1a). Khi nồng độ bạc là 200 ppm thì kích thước của hạt bạc lúc này đạt tới 60 nm (hình 1b).

Để điều chế dung dịch nano bạc có mật độ cao và kích thước hạt nằm trong một giải hẹp hơn cần thiết phải sử dụng chất phân tán. Thử nghiệm với chất phân tán là PVA, chúng tôi nhận thấy với nồng độ tối thiểu là 5 ppm, chất phân tán đã phát huy hiệu lực rất tốt. Nồng độ chất phân tán càng cao thì cho khả năng điều chế được dung dịch nano bạc có mật độ cao hơn (hình 2).

Nồng độ ethanol trong dung dịch có ảnh hưởng không những đến tốc độ hình thành nano bạc kim loại mà còn có tác dụng như một chất ổn định và kiểm soát quá trình khử bạc ion về bạc kim loại. Sự có mặt của dung môi hữu cơ trong nước làm thay đổi tính chất và cấu trúc của nước đã được ứng dụng từ lâu [9]; song ứng dụng trong quá trình điều chế các hạt nano trong dung dịch thì là điều hoàn toàn mới mẻ. Những ảnh hưởng tích cực của môi trường nước – dung môi hữu cơ đang được chúng tôi khai thác tích cực [10].



Hình 1a. Ảnh TEM các hạt nano bạc điều chế từ dung dịch 100 ppm



Hình 1b. Ảnh TEM các hạt nano bạc điều chế từ dung dịch 200 ppm

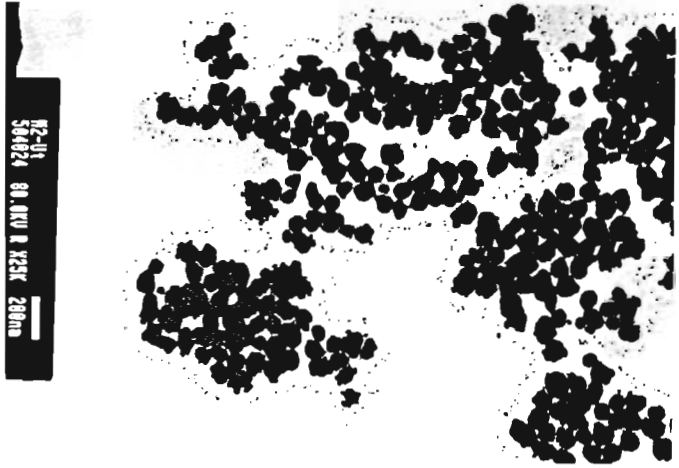
Trong quá trình điều chế nano bạc, nồng độ ethanol từ 10 đến 50% có ảnh hưởng rất tích cực đến hiệu quả quá trình. Khi nồng độ ethanol cao trên 50%, bắt đầu xuất hiện những hiện tượng khử quá nhanh ion bạc và quá trình trở nên rất khó kiểm soát.

Dung dịch nano bạc sau điều chế được mang trên silica gel như trình bày ở phần trên. Với nồng độ bạc nano là 10 và 100 mg/l tẩm trên silica gel cho thấy, với nồng độ 10 mg/l, những hạt bạc có kích thước khoảng từ 50 đến 60 nm phân bố khá đều trên bề mặt vật liệu (như trên ảnh SEM, hình 3a). Khi nồng độ của bạc kim loại là 100 mg/l khi mang trên silica gel thì các hạt bạc phân bố dày hơn, kích thước hạt cũng lớn hơn và nằm trong một dải khá rộng. Ảnh SEM (hình 3b) cho thấy, bên cạnh những hạt bạc đa số có kích thước khoảng 80 nm thì xuất hiện những mảng hình khối có kích thước tới 600 nm. Đặc biệt khi nồng độ bạc cao trên 200 mg/l, các hạt bạc tạo thành có kích thước lớn hơn nhiều.

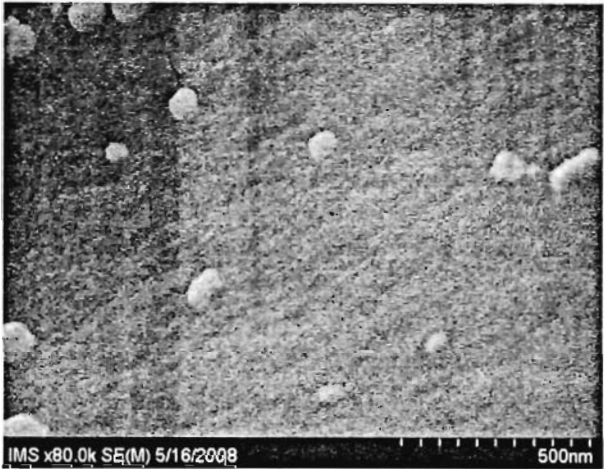
Qua kết quả trên có thể thấy rằng nếu không sử dụng chất phân tán, nồng độ bạc ảnh hưởng rất mạnh đến kích thước các hạt bạc kim loại hình thành và được phủ trên vật liệu mang là silicagel

Khảo sát khả năng diệt khuẩn của 2 loại vật liệu trên (VL2 và VL3) cho thấy chúng có khả năng diệt khuẩn gần như nhau mặc dầu nồng độ bạc trong dung dịch huyền phù lớn nhỏ hơn nhau 10 lần. Điều này có thể lý giải là do trên bề mặt VL3 đã xuất hiện những hạt bạc lớn, hậu quả của sự co cụm có liên quan đến tính chất bề mặt của vật liệu gốc (silicagel) và quá trình lắng đọng cũng như bám dính của các hạt nano bạc (vấn đề này đang được tiếp tục nghiên cứu). Vì

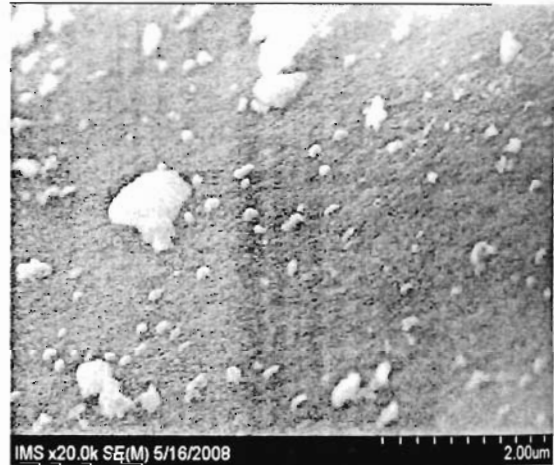
vậy để nghiên cứu ảnh hưởng của chiều dày lớp vật liệu và tốc độ dòng chảy đến khả năng diệt khuẩn của vật liệu, chúng tôi đưa ra kết quả khảo sát trên loại vật liệu VL2.



Hình 2. Ảnh TEM các hạt nano bạc điều chế từ dung dịch 400 ppm với sự có mặt của PVA



Hình 3a. Dung dịch Bạc 10 mg/l mang trên silicagel (VL 2)



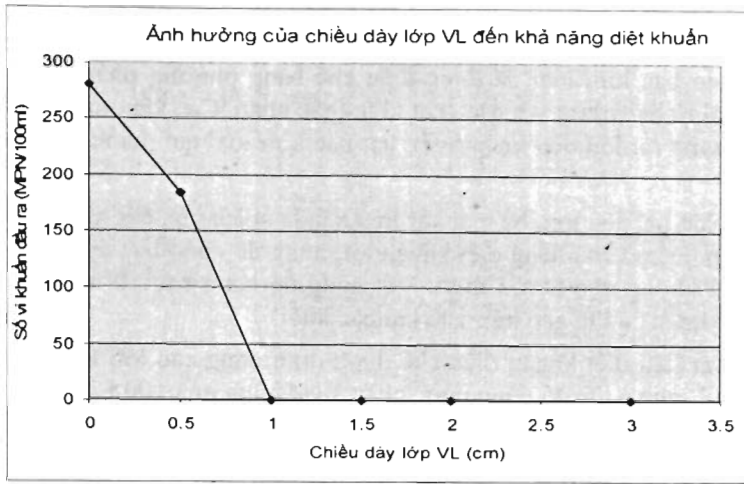
Hình 3b. Dung dịch Bạc 100 mg/l mang trên silicagel (VL 3)

Bảng 1. Ảnh hưởng chiều dày lớp vật liệu đến khả năng diệt khuẩn

Chiều dày lớp vật liệu (cm)	0,5	1,0	1,5	2,0	3,0
Coliform đầu ra (MPN/100 ml)	184	0	0	0	0

Kết quả trên bảng 1 và hình 4 cho thấy, với tốc độ dòng chảy là 13 L.m²/phút và độ dày lớp vật liệu chỉ cần 1 cm, khi cho nước có mật độ vi khuẩn đầu vào là 300 MPN/100 ml chảy qua thì tất cả vi khuẩn đã có thể bị tiêu diệt hoàn toàn.

Khảo sát ảnh hưởng của tốc độ dòng chảy qua lớp vật liệu đến khả năng diệt khuẩn của vật liệu cho kết quả trên bảng 2 và hình 5.

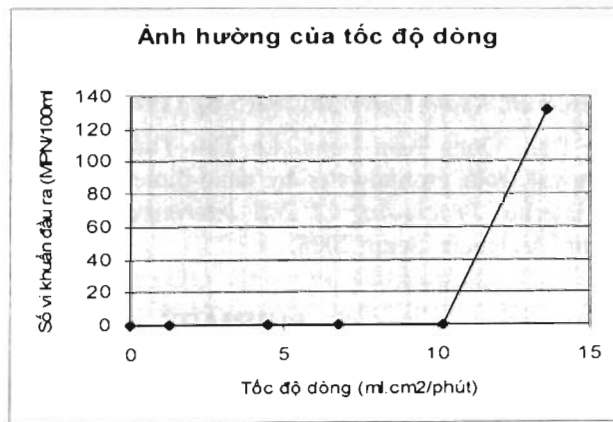


Hình 4. Ảnh hưởng của chiều dày lớp vật liệu đến khả năng diệt khuẩn

Bảng 2. Ảnh hưởng của tốc độ dòng chảy đến khả năng diệt khuẩn của vật liệu

Tốc độ chảy ($\text{ml} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^2$)	1,3	4,5	6,8	10,2	13.6
Coliform đầu ra (MPN/100 ml)	0	0	0	0	132

Với chiều dày lớp vật liệu 1 cm và nước đầu vào có mật độ vi khuẩn trên 300 MPN/100 ml, tốc độ dòng nước chảy qua lớp vật liệu lên tới 100 L.m²/phút vi khuẩn vẫn bị tiêu diệt hoàn toàn.



Hình 5. Ảnh hưởng của tốc độ dòng nước chảy qua lớp vật liệu đến khả năng diệt khuẩn

Thực tế so sánh với khả năng diệt khuẩn của bạc kim loại dạng khối thì bạc kim loại giải phóng dưới dạng các hạt có kích thước dưới 10 nm có khả năng diệt khuẩn gấp tới trên 100 lần. Đây là một điều kiện quan trọng để có thể sử dụng bạc làm tác nhân diệt khuẩn cho hiệu quả cao mà không đòi hỏi chi phí quá lớn.

4. KẾT LUẬN

Dung dịch nano bạc kim loại đã được điều chế bằng phương pháp khử trong dung dịch nước, nước - ethanol từ bạc nitrat với các chất khử khác nhau. Các kết quả đều cho thấy nồng độ bạc ban đầu ảnh hưởng rất lớn đến kích thước hạt bạc kim loại tạo thành nếu không có mặt của chất phân tán.

Khi mang các hạt bạc lên trên bề mặt vật liệu nền là silica gel, các vật liệu thu được đều có khả năng diệt khuẩn. Để có khả năng diệt khuẩn tốt, nồng độ nano bạc trong dung dịch khi đem mang trên silica gel không nhỏ hơn 5 mg/l. Với nồng độ nano bạc 10 mg/l đến 100 mg/l, cho thấy khả năng diệt khuẩn có thể gấp trên 100 lần bạc khối.

Sử dụng các vật liệu diệt khuẩn điều chế được dưới dạng các lớp lọc cho nước chảy qua, với độ dày tối thiểu 1 cm và tốc độ dòng nước chảy qua không quá 100 L.m²/phút tất cả vi khuẩn có trong nước sẽ bị diệt hoàn toàn.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. www.Space-age.com/Silverinfo.html
2. www.nanoine.com;
3. www.inspiraz.com.sg
4. www.photocatalystproduct.com
5. B. C. Crandall, Jame Lewis. *Nanotechnology: Research and Perspective*, MIT Press: Cambridge, Massachusetts; London, England, 1992.
6. www.nanobiosilver.com
7. US Patent, 4272556
8. US Patent 7384448.
9. Kumagai T. "The distribution behavior of Zinc chloride and perchlorate complexes in acetone-water solutions by the cation exchange method", *Bulletin of the institute for chemical research, Kyoto University*, 62(5-6), (1984), pp. 325-332.
10. Tran Hong Con, Dong Kim Loan, Le Thu Thuy, Pham Dinh Tuan. Investigation of arsenic removal from groundwater by nano-dimensional MnO₂ and FeOOH coating on calcinated laterite. *Proceeding of 2nd International Congress As2008 "Arsenic on the Environment"*, Valencia, Spain 2008.

SUMMARY

PREPARATION OF NANODIMENSIONAL SILVER METAL AND APPLICATION FOR DRINKING WATER TREATMENT

A long time ago, silver was used as a sterilizing substance. In the dispersed nanodimensional form, the bacterial removing ability of silver was anomaly increased. Those were proved in this investigation.

High dispersed nanodimensional silver metal was prepared from silver nitrate solution of concentration of 10⁻⁴ to 10⁻² M in water, water-ethanol media alkalified by ammonium

hydroxide. Reductive reagent used was hydroxylamine, glucose or formaldehyde and dispersing reagent was polyvinylalcohol.

Prepared nanodimensional silver metal solution had characteristic yellow to brown color. The nanodimensional silver was used as a direct sterilizing reagent or coating on silica gel grains to create sterilizing layer in bacterial removing filter for drinking water.

The investigation results showed that 10 mm thick layer of silica gel coated nano silver could remove all bacteria in water current which flowed through it with maximum flow rate of 100 Lm²/min. The material was nontoxic and applicable for drinking water treatment.

Địa chỉ:

Nhận bài ngày 12 tháng 6 năm 2008

Trường Đại học Khoa học tự nhiên, ĐHQG Hà Nội