

SỬ DỤNG CHITOSAN TAN VÀ POLYETHYLENE GLYCOL (PEG) LÀM CHẤT ỔN ĐỊNH ĐỂ CHẾ TẠO BẠC NANO VÀ NGHIÊN CỨU HOẠT TÍNH KHÁNG NẤM

Đặng Xuân Dục¹, Phan Tử Quý², Trịnh Lan Vy¹, Ngô Thùy Trang¹, Lê Văn Trung Hiếu¹

(1) Trường Đại học Sài Gòn

(2) Trường Đại học Tây Nguyên

Tóm tắt

Bài báo trình bày kết quả nghiên cứu chế tạo dung dịch keo bạc nano bằng cách dùng chất khử axit ascorbic khử ion Ag^+ với các chất ổn định là chitosan tan trong nước và polyethylene glycol (PEG). Tính chất đặc trưng của keo bạc nano được phân tích bằng các phương pháp như TEM, XRD và UV-Vis. Kích thước hạt bạc nano chế tạo được khoảng 2 - 9 nm. Dung dịch keo bạc nano chế tạo được có khả năng kháng nấm rất hiệu quả ở nồng độ khá thấp khoảng 20 ppm.

Từ khóa: bạc nano, chitosan tan trong nước, hoạt tính kháng nấm

Abstract

PREPARATION OF SILVER NANOPARTICLES USING WATER SOLUBLE CHITOSAN AND POLYETHYLENE GLYCOL (PEG) AS STABILIZING AGENTS AND ITS ANTIFUNGAL ACTIVITY

Dang Xuan Du¹, Phan Tu Quy², Trinh Lan Vy¹, Ngo Thuy Trang¹, Le Van Trung Hieu¹

(1) Sai Gon University

(2) Tay Nguyen University

This paper presented the research result of preparing silver nanoparticle solution by reducing Ag^+ ion using ascorbic acid as reducing agent with water soluble chitosan and polyethylene glycol (PEG) as stabilizing agents. The characteristic of silver nanoparticles was determined by TEM, XRD and UV – Vis methods. Results showed that silver nanoparticles had the size of 2 - 9 nm. The obtained silver nanoparticle solution exhibit good antifungal activity at the quite low concentration, ~20 ppm.

Keywords: silver nanoparticles, water soluble chitosan, antifungal activity.

1. MỞ ĐẦU

Từ hàng ngàn năm trước, bạc đã được xem như một kim loại quý với nhiều ứng dụng khác nhau như làm đồ trang sức, đồng xu,... Thời cổ đại, bình bạc đã được sử dụng để giữ nước hoặc rượu vang. Vào thế kỷ XVII và XVIII, bạc nitrat đã được sử dụng để điều trị viêm loét. Hoạt tính kháng khuẩn của bạc vì thế cũng đã được công nhận vào thế kỷ XIX. Các ứng dụng có ý nghĩa của bạc là khử trùng và làm lành vết thương. Tuy nhiên, sau khi thuốc kháng sinh được đưa vào sử dụng thì việc sử dụng muối bạc giảm dần [1]. Ngày nay, các vi sinh vật trở nên kháng thuốc ở phổ rộng, nên tác dụng của thuốc kháng sinh đã trở nên hạn chế đối với vi sinh vật. Vì vậy, việc ứng dụng hoạt tính kháng khuẩn của bạc vào y học ngày càng được quan tâm hơn. Bạc và các hợp chất của bạc thể hiện tính độc với vi khuẩn, vi rút, tảo và nấm [2] nhưng hầu như không thể hiện tính độc với con người. Đây là

điểm khác biệt của bạc với các kim loại khác như Pb, Hg,... Những năm gần đây, công nghệ nano đã tạo nên những bước đột phá trong ngành điện tử, tin học, y sinh... làm thay đổi đời sống nhờ các ứng dụng thực tế như kem đánh răng nano, bình sữa nano, tủ lạnh và máy điều hòa không khí ứng dụng công nghệ nano... Đối với công nghệ nano thì bạc nano được chú ý nhờ hoạt tính kháng khuẩn tăng lên khoảng 50.000 lần so với bạc khối. Như vậy, 1 gam bạc nano có thể sát khuẩn cho hàng trăm mét vuông chất nền [3]. Các sản phẩm chứa bạc nano như dung dịch khử mùi cơ thể, nước sát khuẩn, băng gạc y tế... cũng đã được thương mại hóa.

Có nhiều phương pháp chế tạo bạc nano như khử hóa học, ăn mòn laser, sinh học, hóa lý hay vật lý. Trong đó phương pháp ăn mòn laser, sinh học hay vật lý mang lại hiệu quả khá cao nhưng khá đắt tiền và điều kiện về thiết bị chưa phổ biến. Phương

Địa chỉ liên hệ: Đặng Xuân Dục, email: dangxuandu@gmail.com

Ngày nhận bài: 17/12/2017, Ngày đồng ý đăng: 11/1/2018; Ngày xuất bản: 18/1/2018

pháp khử hóa học có một số trở ngại lớn là do sử dụng chất khử hóa học có nguy cơ gây hại cho môi trường sinh thái và sản phẩm thu được có độ tinh khiết không cao do tồn dư chất khử. Tuy nhiên, thời gian gần đây, phương pháp khử ion bạc bằng axit ascorbic lại được chú ý do khá thân thiện với môi trường, chi phí thấp. Tuy vậy, vấn đề ổn định dung dịch keo bạc sau quá trình khử bằng các chất thân thiện với môi trường thì mức độ quan tâm vẫn còn ít.

Trong nghiên cứu này, dung dịch keo bạc nano được tổng hợp bằng phương pháp khử ion Ag^+ với tác nhân khử là axit ascorbic (vitamin C). Các chất ổn định cho hệ keo bạc gồm poly ethylene glycol (PEG) và chitosan tan là những chất thân thiện với môi

trường. Ảnh hưởng của nồng độ axit ascorbic đến kích thước hạt cũng đã được khảo sát. Dung dịch keo bạc nano sau khi chế tạo cũng đã được kiểm tra hoạt tính kháng nấm.

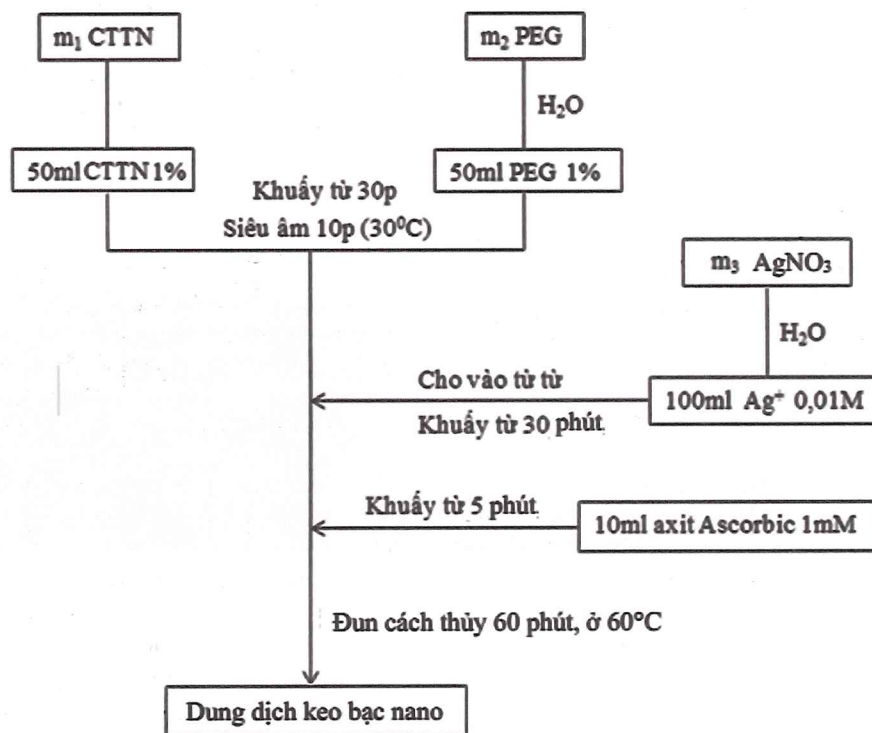
2. THỰC NGHIỆM

2.1. Nguyên liệu, hóa chất

Chitosan tan (CTTN) có nguồn gốc từ vỏ tôm, có khối lượng phân tử khoảng 100 kDa, độ đề axetyl khoảng 50%. AgNO_3 là sản phẩm tinh khiết của Labscan, Thái Lan. PEG khối lượng phân tử khoảng 6000, là sản phẩm tinh khiết của Ấn Độ. Axit ascorbic và một số hóa chất khác được dùng ở dạng tinh khiết phân tích. Nước cất một lần được sử dụng cho toàn bộ thí nghiệm.

2.2. Phương pháp nghiên cứu

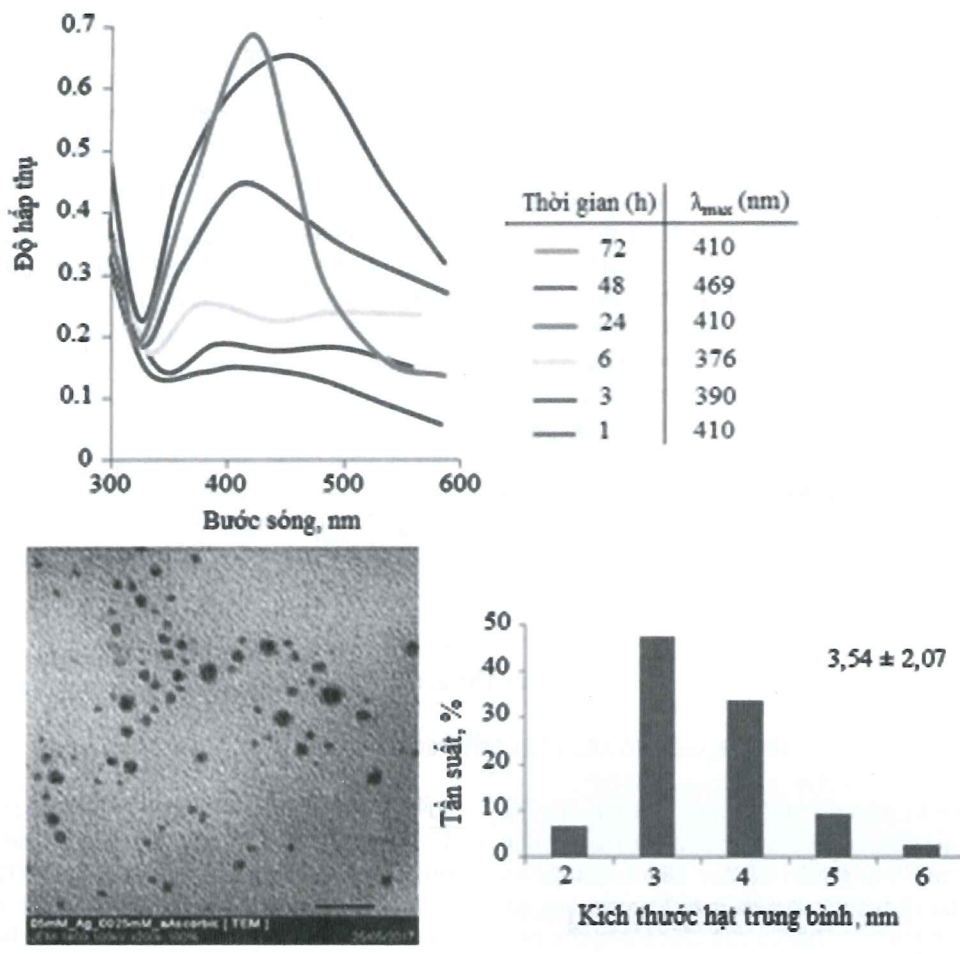
2.2.1. Chế tạo bạc nano



Hình 1. Sơ đồ quy trình chế tạo bạc nano

Sơ đồ quy trình chế tạo bạc nano được thể hiện trên hình 1. Cân một lượng m_1 gam CTTN, thêm nước để thu được 50ml dung dịch CTTN 1%, để qua đêm, khuấy từ để CTTN tan hết. Cân một lượng m_2 gam PEG, thêm nước để thu được 50ml dung dịch PEG 1%. Trộn CTTN và PEG với nhau thu được dung dịch A, khuấy từ 30 phút, sau đó siêu âm 10 phút ở nhiệt độ 30°C. Cân một lượng m_3 gam AgNO_3 , thêm nước để được 100ml dung dịch chứa ion Ag^+ 0,01M, gọi là dung dịch B. Cho từ từ

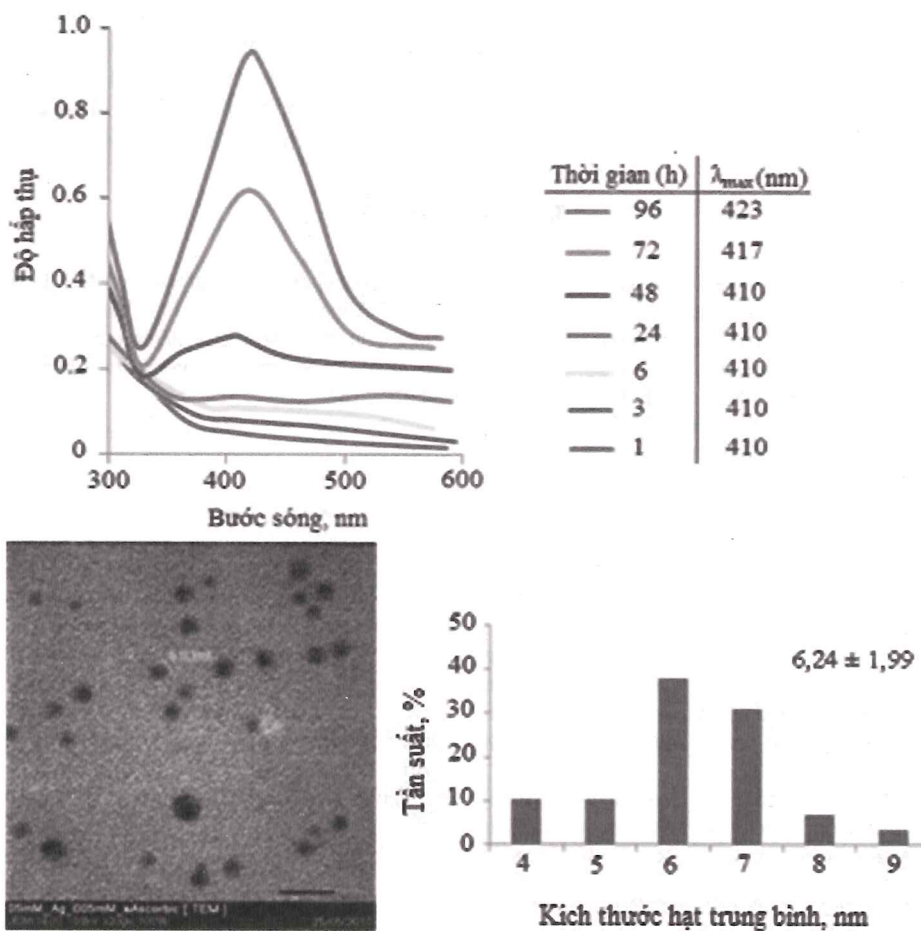
dung dịch B vào dung dịch A, tiếp tục khuấy từ 30 phút. Nhỏ từ từ 10ml axit ascorbic 1mM vào dung dịch trên, tiếp tục khuấy từ 5 phút. Sau đó, cho dung dịch phản ứng vào bình cầu, đun cách thủy ở 60°C, rồi lấy mẫu theo thời gian để đo độ hấp thụ bằng máy UV – Vis. Mẫu bạc nano thu được sau đó được đo TEM để xác định kích thước hạt và phân bố của chúng. Ngoài ra, phương pháp XRD cũng được sử dụng để xác nhận sự hình thành của bạc nano.



Hình 4. Phổ UV – Vis, ảnh TEM và phân bố kích thước hạt của dung dịch keo bạc nano khi sử dụng axit ascorbic 0,025mM

Kết quả xác định kích thước hạt trung bình cho thấy khi tăng nồng độ axit ascorbic từ 0,025 mM lên 0,05 mM thì kích thước hạt nano bạc cũng tăng lên. Kích thước hạt trung bình tương ứng với hai nồng độ trên lần lượt là $3,54 \pm 2,07$ nm và $6,24 \pm 1,99$ nm. Độ rộng phân bố kích thước hạt trong cả hai nồng độ là khác nhau không nhiều. Nguyên nhân của sự gia tăng kích thước hạt có thể là do sau 72 giờ phản ứng với nồng độ axit ascorbic 0,025 mM các ion Ag^+ có thể chưa bị khử hết. Khi gia tăng nồng độ lên 0,05 mM sau thời gian phản ứng 96 giờ các ion Ag^+ trên tiếp tục bị khử làm cho kích thước hạt tương đối lớn

hơn. Ngoài ra, cũng có thể có sự hình thành các hạt mới làm cho nồng độ hạt nano tăng lên dẫn đến độ hấp thụ trên phổ Uv-vis tăng (hình 5). Nhìn chung, quan hệ giữa nồng độ chất khử đến kích thước hạt nano bạc trong những hệ ổn định khác nhau là khá phức tạp [4] cần được nghiên cứu thêm. Như vậy, các hạt bạc nano kích thước khoảng từ 2 - 9 nm có thể chế tạo khá hiệu quả bằng hệ ổn định là CTTN và PEG với axit ascorbic làm chất khử. Các tác nhân phản ứng đều khá thân thiện với môi trường vì vậy sản phẩm chế tạo được rất có triển vọng ứng dụng, đặc biệt là làm chất sát khuẩn ứng dụng trong y tế.

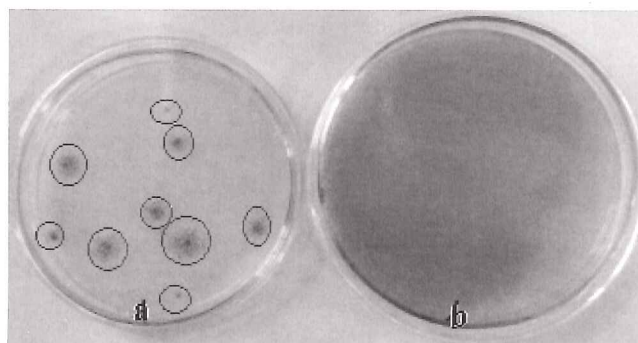


Hình 5. Phổ UV – Vis, ảnh TEM và phân bố kích thước hạt của dung dịch keo bạc nano khi sử dụng axit ascorbic 0,05mM

3.3. Hoạt tính kháng nấm của bạc nano

Dung dịch bạc nano kích thước khoảng 6 nm sau khi chế tạo được đem đi khảo sát khả năng kháng mốc *Aspergillus Niger* theo quy trình như ở mục 2.2.2. Kết quả trên Hình 6 cho thấy với đĩa petri không chứa bạc nano đã có sự hình thành mốc đen

theo từng đám. Trong khi đó, đĩa petri có chứa bạc nano ở nồng độ 20ppm thì hầu như không quan sát thấy sự phát triển của nấm mốc. Kết quả này chứng tỏ khả năng kháng mốc *Aspergillus Niger* của bạc nano là rất tốt, hiệu quả kháng mốc đạt được gần như 100% ở nồng độ thấp khoảng 20ppm.



Hình 6. Mẫu nấm mốc *Aspergillus Niger* sau 4 ngày nuôi cấy không có bạc nano (a) và mẫu có chứa bạc nano nồng độ 20ppm (b)

4. KẾT LUẬN

Dung dịch keo bạc nano đã được chế tạo bằng phương pháp khử ion Ag^+ bằng axit ascorbic với hệ ổn định là CTTN và PEG. Hạt nano bạc thu được có dạng hình cầu, kích thước hạt 2 – 9 nm, có độ phân

tán tốt. Khi tăng nồng độ axit ascorbic, kích thước hạt thu được tăng. Dung dịch keo bạc nano kích thước hạt 6 nm có khả năng kháng nấm mốc tốt. Hiệu suất kháng nấm mốc đạt được gần như 100% ở nồng độ tương đối thấp, khoảng 20 ppm.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. García-Barrasa, J., López-de-Luzuriaga, J. M., Monge, M. (2011). Silver nanoparticles: synthesis through chemical methods in solution and biomedical applications. *Central European Journal of Chemistry*, **9**, pp. 7-19.
2. Nguyễn Thị Mỹ Huyền, Nguyễn Thị Bích Linh, Đặng Xuân Dự (2016). Nghiên cứu chế tạo chitosan tan trong nước làm chất khử và chất ổn định để chế tạo bạc nano. *Tạp chí Khoa học Đại học Sài Gòn*, **15** (40), tr. 47-53.
3. Đỗ Quỳnh My, Phan Diệu Phương, Trương Minh Hoàng (2012). *Nghiên cứu chế tạo vật liệu tổ hợp Ag – Nano / Carbon nanotubes (CNTs) / Cotton và ứng dụng trong xử lý nước nhiễm khuẩn*. Đại học Bách khoa, Đại học Đà Nẵng, Đề tài nghiên cứu khoa học cấp cơ sở.
4. Suriati, G., Mariatti, M., Azizan, A. (2014). Synthesis of silver nanoparticles by chemical reduction method: Effect of reducing agent and surfactant concentration. *International Journal of Automotive and Mechanical Engineering*, **10** (1), pp. 1920-1927.
5. Rashid, M. U., Bhuiyan, K. H., Quayum, M. E. (2013). Synthesis of Silver Nano Particles (Ag -NPs) and their uses for Quantitative Analysis of Vitamin C Tablets. *Dhaka University Journal of Pharmaceutical Sciences*, **12** (1), pp. 29-33.
6. Long, D., Wu, G., Chen S. (2007). Preparation of oligochitosan stabilized silver nanoparticles by gamma irradiation. *Radiation Physics and Chemistry*, **76** (7), pp. 1126-1131.
7. Popa, M., Pradell, T., Crespo, D., Calderon – Moreno, J. M. (2007). Stable silver colloidal dispersions using short chain polyethylene glycol. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **303** (3), pp. 184 - 190.
8. Huang, N. M., Radiman, S., Lim, H. N., Khiew, P. S., Chiu, W. S., Lee, K. H., Syahira, A., Hashim, R., Chia C. H. (2009). γ -ray assisted synthesis of silver nanoparticles in chitosan solution and antibacterial properties. *Chemical Engineering Journal*, **155** (1-2), pp. 499-507.
9. Nguyễn Thị Kim Loan, Đặng Văn Phú, Võ Thị Kim Lăng, Nguyễn Ngọc Duy, Trương Thị Hạnh, Nguyễn Tuệ Anh, Nguyễn Quốc Hiến (2010). Nghiên cứu chế tạo bạc nano bằng phương pháp chiếu xạ gamma Co-60 sử dụng alginat làm chất ổn định. *Tạp chí Hóa học*, **48** (3), tr. 298-302.