

Chế tạo giấy kháng khuẩn từ nano Bạc và giấy Dó truyền thống của Việt Nam

Fabrication of antimicrobial paper based on silver nanoparticles and Vietnamese traditional paper

Võ Thị Quý Vĩnh^a, Lê Quốc Chơn^{b,*}
Quy Vinh Vo, Quoc Chon Le

^aKhoa Môi trường và Công nghệ Hóa, Đại học Duy Tân, 03 Quang Trung, Đà Nẵng, Việt Nam
Department of Environmental and Chemical Engineering, Duy Tan University, 03 Quang Trung, Danang, Vietnam

^bTrung tâm Hóa Tiên tiến, Viện Nghiên cứu và Phát triển Công nghệ cao, Đại học Duy Tân,
03 Quang Trung, Đà Nẵng, Việt Nam

Center for Advanced Chemistry, Duy Tan University, 03 Quang Trung, Danang, Vietnam

(Ngày nhận bài: 16/11/2018, ngày phản biện xong: 20/11/2018, ngày chấp nhận đăng: 20/01/2019)

Tóm tắt

Hiện tượng nhiễm khuẩn không khí trong nhà đang diễn ra ở nhiều nơi, đặc biệt là trong bệnh viện, trường học và thư viện. Tìm kiếm giải pháp để tiêu diệt và hạn chế sự phát triển của vi sinh vật đang là vấn đề cấp thiết. Trong nghiên cứu này chúng tôi chế tạo thành công giấy kháng khuẩn dựa trên giấy Dó truyền thống của Việt Nam tẩm nano Bạc (Ag). Kết quả cho thấy giấy có khả năng kháng lại sự phát triển của vi khuẩn *Bacillus subtilis* nhờ vào nano Ag bám dính tốt và khá đồng đều. Nghiên cứu này mở ra tiềm năng ứng dụng mới cho giấy Dó như giấy trang trí kháng khuẩn, hay bao bì thực phẩm và lọc nước.

Từ khóa: giấy kháng khuẩn, giấy Dó phủ Bạc, giấy Dó, nano Bạc

Abstract

Bioaerosol is getting serious in many places, particularly in hospitals, schools and libraries. It is important to find techniques to remove or inhibit the development of the microorganism. This study successfully developed antimicrobial paper based on Vietnamese traditional paper (Do paper) - and silver nanoparticles. The results show that silver-coated Do paper inhibited efficiently the development of bacillus subtilis due to strong and stable binding of silver to the paper. This paper can develop potential applications of Vietnamese traditional paper to antimicrobial decoration papers, food packaging and wastewater treatment.

Keywords: antimicrobial paper, silver-coated paper, Viet Nam traditional paper, silver nanoparticles

1. Giới thiệu

Không khí trong nhà bị ô nhiễm là vấn đề đang nổi lên ở mọi nơi, từ nước đang phát triển cho đến các nước phát triển [1]. Không khí trong nhà bị ô nhiễm bởi các hạt bụi vô cơ, bởi các hóa chất, khí thải, các loại vi sinh vật (vi khuẩn, virus, nấm)

và các loại côn trùng [2]. Đặc biệt là sự ô nhiễm gây ra bởi các vi sinh vật trong môi trường không khí (bioaerosol) đang được chú tâm nhiều hơn do nguy cơ gây bệnh của chúng [1, 3]. Một số môi trường trong nhà đặc biệt có nguy cơ ô nhiễm cao bởi các loại vi sinh vật như bệnh viện [4], trường

mầm non [5], tiểu học [6], thư viện [7]. Trong bệnh viện và các phòng khám tư như phòng nha sĩ thì nguy cơ lây nhiễm bệnh do vi sinh vật rất cao [8]. Zemouri và đồng nghiệp cho biết có khoảng 55 loại vi khuẩn, 45 loại nấm, và 10 loại vi rút đã được tìm thấy trong môi trường bệnh viện [8]. Con số vi khuẩn ở phòng nha sĩ thì ít hơn, 16 loại vi khuẩn và 23 loại nấm. Trẻ em vốn chưa phát triển hoàn thiện và rất dễ bị viêm nhiễm bệnh do vi khuẩn. Nghiên cứu cho thấy do trẻ em tiếp xúc với môi trường không khí sát dưới đất (children breathe zone) nên nguy cơ nhiễm khuẩn càng cao hơn so với người lớn. Thư viện, nơi chứa nhiều tài liệu và là nơi nhiều người lui tới, cũng là môi trường ô nhiễm bởi vi sinh vật [7].

Vì vậy, rất cần các giải pháp kiểm soát để đảm bảo môi trường trong lành và an toàn. Hiện nay có nhiều cách thực hiện như lắp đặt hệ thống thông gió, lọc khí, máy điều hòa, sử dụng hóa chất diệt khuẩn [2, 9]. Nhưng các giải pháp này có giá thành cao và có thể gây ra ô nhiễm trở lại do các vi sinh vật tích tụ bên trong hệ thống lọc và phát triển trở lại khi độ ẩm cao [9]. Vì vậy cần thêm các giải pháp khác bổ sung, có hiệu quả, thân thiện môi trường và giá rẻ.

Nano Ag được biết đến rộng rãi với tính năng diệt khuẩn cao và hoạt tính hiệu quả với nhiều loại vi khuẩn, nấm mốc, vi rút [10 - 13]. Trên thực tế, nano Ag đã được sử dụng trong nhiều sản phẩm tiêu dùng [14], y tế [15] và trong lĩnh vực môi trường [16,17]. Từ năm 1980 đến 2010 có trên 7500 bằng phát minh sáng chế liên quan đến nano Ag, các sản phẩm này chủ yếu khai thác tính năng kháng khuẩn của nano Ag [14]. Điều này cho thấy tiềm năng ứng dụng của nano Ag là rất lớn. Nghiên cứu năm 2011 cho thấy có khoảng trên 300 sản phẩm tiêu dùng sử dụng nano Ag. Cơ chế kháng khuẩn của nano Ag dựa trên các tương tác của nano Ag và ion Ag^+ với màng tế bào, DNA, hay các thành phần khác bên trong tế bào sinh ra các gốc tự do có tính phá hủy cao [18].

Đã có nhiều nghiên cứu hướng đến khai thác tính năng kháng khuẩn của nano Ag để cải thiện môi trường không khí trong nhà. Nghiên cứu của Jung và đồng nghiệp về mạ composite của nano Ag và ống nano carbon lên thiết bị lọc khí cho thấy khả năng diệt khuẩn tăng gấp hơn 30 lần so với điều kiện lọc không sử dụng composite [19]. Nghiên cứu của Joe và cộng sự về mạ nano Ag và SiO_2 lên thiết bị lọc khí cho thấy khả năng kháng vi rút trong không khí là khá hiệu quả [20]. Tuy nhiên, nhược điểm của phương pháp mạ tác nhân kháng khuẩn, nấm và vi rút lên các thiết bị lọc khí là làm giảm công suất lọc khí, tăng chênh lệch áp suất giữa hai bên màng lọc và hệ quả là tăng tiêu thụ điện năng để vận hành thiết bị [9, 17].

Do đó, tìm kiếm các giải pháp khác bổ sung để vừa đạt mục đích kháng các vi sinh vật trong môi trường không khí vừa tiết kiệm năng lượng và thân thiện môi trường là cần thiết. Như nghiên cứu của Kumar và đồng sự chế tạo loại sơn kháng khuẩn sử dụng nano Ag làm tác nhân [21]. Sơn được sử dụng rộng rãi để vừa làm chức năng cải tạo bề mặt (tường, vật liệu gỗ, kim loại, polymer), vừa làm trang trí. Ngoài ra, giấy cũng là một vật liệu được sử dụng phổ biến, giá thành rẻ, thân thiện môi trường do được làm từ vật liệu thiên nhiên phổ biến - cellulose. Giấy được dùng làm các vật liệu bao bì thực phẩm, dược phẩm và cũng được dùng làm các vật trang trí trong nhà, dán tường và sàn nhà. Do đó, cũng là một vật liệu có thể khai thác trong ứng dụng kháng khuẩn góp phần cải thiện môi trường không khí trong nhà.

Đã có nhiều nghiên cứu ứng dụng nano Ag để tạo ra các loại vật liệu chức năng kháng khuẩn thông qua vật liệu composite đặc biệt là kết hợp với sợi cellulose [22 - 28] hay là kết hợp nano Ag với giấy [29 - 33]. Trong đó, nhiều nghiên cứu tạo giấy kháng khuẩn sử dụng nano Ag làm tác nhân chính [29, 30]. Tuy các nghiên cứu này chủ yếu hướng đến ứng dụng cho ngành y tế, bao bì thực phẩm, hay xử lý nước nhưng tính kháng khuẩn của nano Ag có thể ứng dụng diệt khuẩn hay hạn

chế sự phát triển trong không khí nhờ vào sự tiếp xúc thường xuyên của giấy trên các dụng cụ, vật dụng với môi trường không khí trong nhà. Việc mạ nano Ag lên giấy vừa làm tăng bề mặt tiếp xúc của nano Ag với môi trường, tăng tính hiệu quả kháng khuẩn, đồng thời hạn chế sự phân tán của hạt nano Ag ra môi trường để hạn chế tác hại tiêu cực có thể có của vật liệu này [34].

Ở Việt Nam, giấy Dó được sử dụng lâu đời, đặc biệt nổi tiếng với tranh Đông Hồ. Loại giấy này được làm từ vỏ cây Dó và vỏ cây được làm theo quy trình thủ công [35]. Theo quy trình này, vỏ cây được loại bỏ phần lớp ngoài cùng, sau đó đem tước mỏng, nhồi với nước vôi ($\text{Ca}(\text{OH})_2$). Sau đó, vắt bỏ nước vôi, và luộc trong nước nóng liên tục 48 giờ để cho vỏ cây mềm hơn. Sau đó, rửa sạch nước vôi và giã thật mịn. Sợi giấy Dó lúc này có kích thước tầm 5 - 10 μm (Hình 2). Sau đó, vỏ cây mịn này được trộn với nhựa cây Mò hay cây Bìm bịp để tăng độ bám dính và độ nhót của hỗn hợp tạo thuận lợi cho quá trình tráng lên khuôn tạo màn giấy. Hỗn hợp vỏ cây mịn và nhựa cây được đổ lên khuôn, nước chảy qua để lại lớp vỏ cây mịn, đều. Lớp này khi đạt được độ dày vừa ý thì đem phơi khô dưới nắng tự nhiên. Khi khuôn và giấy khô, người ta lật ra và đây chính là sản phẩm cuối cùng - giấy Dó. Giấy Dó rất bền, và với đặc tính bền này, nếu được kết hợp với các vật liệu chức năng sẽ nâng cao giá trị sử dụng. Trong nghiên cứu này, chúng tôi tẩm nano Ag lên giấy dó để tạo nên loại giấy kháng khuẩn hướng đến các ứng dụng như làm giấy trang trí trong nhà, bao bì các loại thực phẩm phù hợp, hay làm vật liệu lọc nước.

2. Phần thực nghiệm

2.1. Nguyên liệu và hóa chất

Dung dịch chuẩn AgNO_3 0.1 N được sử dụng để làm nguyên liệu tạo hạt Ag kim loại. NaOH hạt 97%, axit ascorbic 97%, NaCl 97%, sodium dodecylbenzenesulfonate (SDBS) 97% với chất lượng ở mức độ phân tích (analytical grade). Bột agar, pepton và cao thịt chuyên dùng cho ngành công nghệ vi sinh được mua từ HiMedia

Laboratories (Ấn Độ). Giấy Dó thương mại được mua từ làng nghề thủ công ở Nghệ An, Việt Nam. Vi khuẩn *Bacillus subtilis* thuần chủng, chất lượng theo tiêu chuẩn ngành Dược được mua từ tiệm thuốc tây ở Đà Nẵng.

2.2. Tổng hợp dung dịch nano Ag

Nano Ag được tổng hợp theo phương pháp khử hóa học. Nguyên liệu ban đầu là AgNO_3 , chất khử là axit ascorbic, chất làm bền dung dịch là SDBS. Đầu tiên pha 50 ml dung dịch AgNO_3 với nồng độ khác nhau: 5×10^{-4} M, 10^{-3} M hay 10^{-2} M, và sau đó thêm từ từ dung dịch SDBS vào. Khuấy dung dịch liên tục trong 15 phút với tốc độ 400 vòng/phút. Sau 15 phút nhỏ từ từ dung dịch ascorbic có nồng độ dư so với nồng độ Ag^+ vào dung dịch trên, và tiếp tục khuấy đều dung dịch trong 45 phút thì kết thúc phản ứng. Khi cho dung dịch ascorbic vào thì dung dịch chuyển từ không màu sang màu vàng nhạt. Sự hình thành nano Ag được kiểm tra bằng phổ UV - Vis trên máy Cary 60 UV-Vis (Agilent Technologies).

2.3. Chế tạo giấy kháng khuẩn

Giấy Dó thương mại được cắt nhỏ (4 cm²), và ngâm 2 mẫu giấy Dó này vào 2 dung dịch nano bạc Ag được tổng hợp trước đó: bình 1 chứa nano Ag được tổng hợp từ dung dịch có nồng độ AgNO_3 ban đầu là 10^{-3} M và bình 2 có nồng độ AgNO_3 ban đầu là 10^{-2} M được tổng hợp ở trên. Ngâm qua 12 h để các hạt nano bạc bám dính trên bề mặt của giấy. Sau đó, giấy dó được sấy khô ở nhiệt độ 60°C trong 24 h. Kết thúc quá trình ngâm giấy trong dung dịch nano Ag các mẫu giấy có màu vàng đậm hơn so với giấy ban đầu do hiện tượng plasmon bề mặt của nano Ag.

2.4. Khảo sát tính chất vật liệu

Sự hình thành nano Ag được khẳng định bằng đo phổ UV - Vis trong phạm vi bước sóng từ 350 đến 500 nm. Hạt nano Ag hình thành sẽ cho dãy phổ với đỉnh cao nhất xung quanh 400 - 410 nm. Màu vàng nhạt của dung dịch cũng là chỉ dấu cho sự hình thành nano Ag.

Kích thước của hạt nano Ag được đo trên giấy Dó sử dụng kính hiển vi điện tử quét (Scanning Electron Microscope, gọi tắt là máy SEM, loại JSM-6010 Plus/LV, Jeol). Giấy Dó thương mại, giấy Dó tẩm nano Ag, và giấy Dó tẩm nano Ag - đánh siêu âm được khảo sát. Vì giấy Dó được làm từ nguyên liệu (cellulose và nhựa cây) không dẫn điện nên trước khi đo tất cả các mẫu được mạ bởi kim loại platin nhằm mục đích phân tán điện tích tụ để có hình rõ nét hơn.

2.5. Khảo sát tính kháng khuẩn của giấy

Tính kháng khuẩn của giấy Dó, giấy Dó mạ nano Ag và giấy Dó mạ nano Ag qua đánh siêu âm được đánh giá bằng phương pháp khuếch tán đĩa agar (dish diffusion method) [9] dựa trên số đơn vị vi khuẩn phát triển trên đĩa (colony - forming unit, viết tắt là CFU). Vi khuẩn gram dương *Bacillus subtilis* được chọn làm vi khuẩn mô hình cho khảo sát này vì đây là loại vi khuẩn được sử dụng phổ biến trong các nghiên cứu lọc khí [9, 36]. Các bước tiến hành được mô tả như sau:

Chuẩn bị môi trường nuôi cấy vi khuẩn

Chuẩn bị môi trường dinh dưỡng nuôi vi khuẩn bằng cách trộn Pepton 0.05g, cao thịt 0.1g, NaCl 0.05g vào trong 10 ml nước cất đã được đun sôi ở 100°C trong 30 phút, hấp khử trùng môi trường 30 phút. Tiếp theo cho 0.01g men vi sinh sống (có thành phần là vi khuẩn *Bacillus Subtilis*) vào dung dịch dinh dưỡng và ủ ở 37°C trong 24 h và lắc liên tục với tốc độ 100 vòng/phút.

Chuẩn bị môi trường thạch agar bằng cách cho 0.5g Pepton, 1 g cao thịt, và 0.5g NaCl vào trong 100 ml nước, khuấy tan đều rồi điều chỉnh pH của môi trường về 7-7.2 bằng dung dịch loãng NaOH. Tiếp theo, cho 2g bột agar vào dung dịch, khuấy tan đều rồi hấp khử trùng môi trường thạch cùng với các đĩa petri trong 1 h ở nhiệt độ 120°C. Sau khi hấp xong, các đĩa petri được sấy

khô trước khi đổ thạch. Đổ thạch khoảng 2/3 đĩa petri và sử dụng đèn cồn để khử trùng trong quá trình đổ thạch. Sau 30 phút làm nguội tự nhiên thì đĩa agar đóng rắn.

Thí nghiệm khảo sát tính kháng khuẩn của giấy

Cấy 0,1 ml dịch chứa vi khuẩn ở trên vào đĩa thạch agar, trải đều. Đặt các mẫu giấy (diện tích tầm 0.4 cm²) cần kiểm tra tính kháng khuẩn lên đĩa thạch: (1) giấy Dó thương mại không tẩm nano Ag, (2) giấy được ngâm trong dung dịch tăng độ tin cậy của kết quả thí nghiệm. Trong quá trình cấy, đèn cồn được sử dụng để vô trùng môi trường xung quanh. Cuối cùng các mẫu được ủ ở 37°C trong 24 h. Vòng ức chế xung quanh các mẫu giấy được sử dụng làm căn cứ xác minh tính kháng khuẩn.

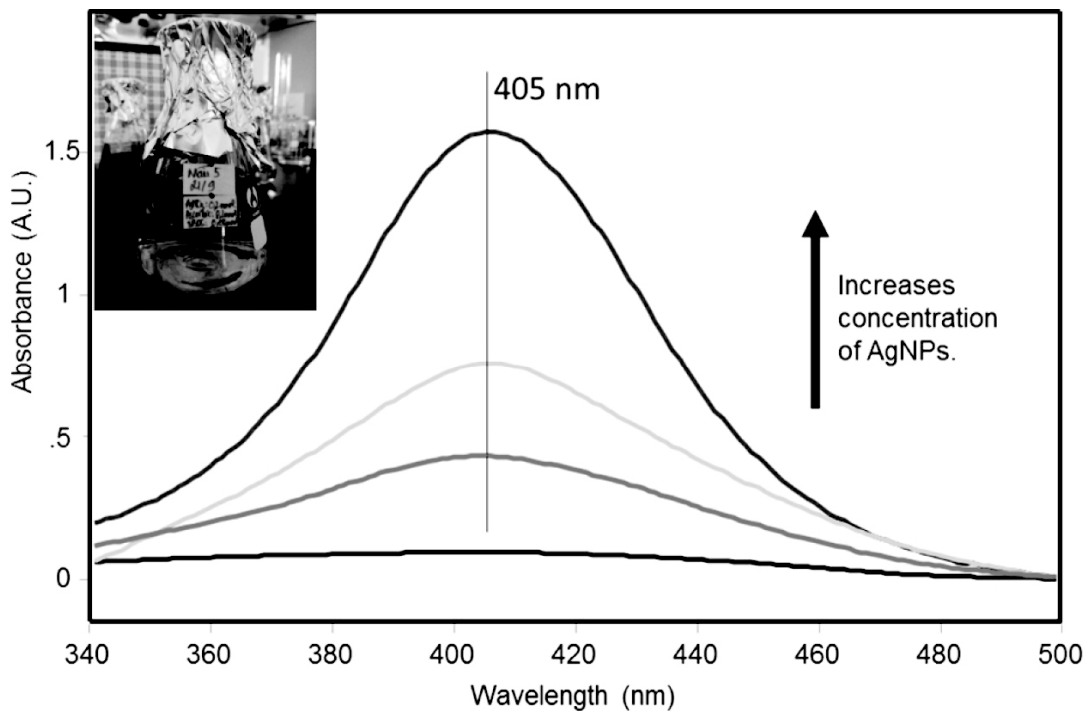
Thí nghiệm khảo sát độ bền của tính kháng khuẩn

Vì tính kháng khuẩn của giấy Dó tẩm nano Ag có được là do có nano Ag. Do đó, đánh siêu âm với mục đích kiểm tra độ bền của nano Ag trên giấy Dó. Tính kháng khuẩn của mẫu giấy sẽ giảm nếu lượng nano bị tách bớt ra khỏi giấy. Trong thí nghiệm này giấy Dó tẩm nano Ag sẽ trải qua đánh siêu âm 10 phút. Và tính kháng khuẩn của giấy sau đánh siêu âm được kiểm tra theo quy trình tương tự như trên.

3. Kết quả và thảo luận

Dung dịch và kích thước hạt nano Ag

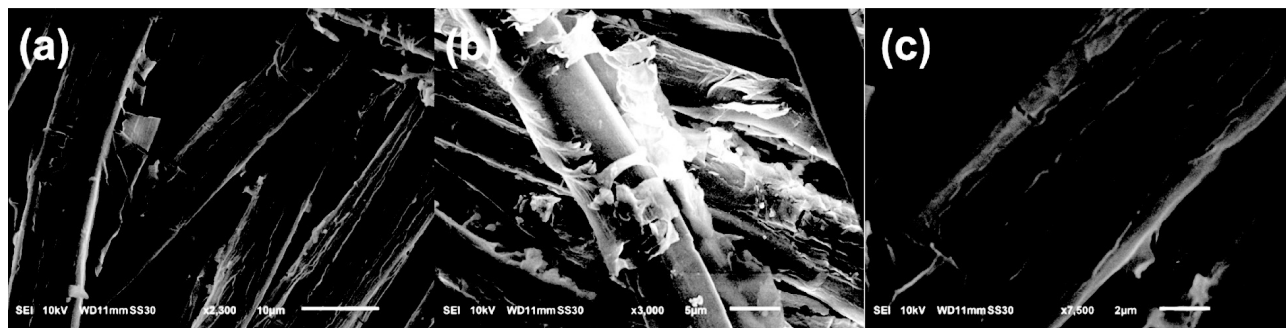
Dung dịch nano Ag được tổng hợp thành công và dung dịch có màu vàng nhạt là do hiện tượng cộng hưởng plasmon ở bề mặt của hạt nano Ag [37]. Phổ UV-Vis của dung dịch nano Ag cho đỉnh pic ở 405 nm, đặc trưng cho dung dịch hạt Ag có kích thước trong phạm vi nano [38 - 42].



Hình 1. Phổ UV-Vis của dung dịch nano Ag với dung dịch vàng nhạt của dung dịch nano Ag tăng theo nồng độ Ag+ ban đầu: dung dịch trắng (màu đen), dung dịch 5×10^{-4} M (màu đỏ), dung dịch 10^{-3} M (màu xanh lá), và dung dịch 10^{-2} M (màu xanh).

Để đo kích thước hạt của nano Ag sau quá trình tổng hợp, nano Ag được tẩm lên giấy Dó thương mại (Hình 2). Sợi giấy Dó có kích thước từ 5 đến $10 \mu\text{m}$. Bề mặt sợi gỗ gồ ghề với các vân dọc theo chiều dài sợi. Do giấy làm

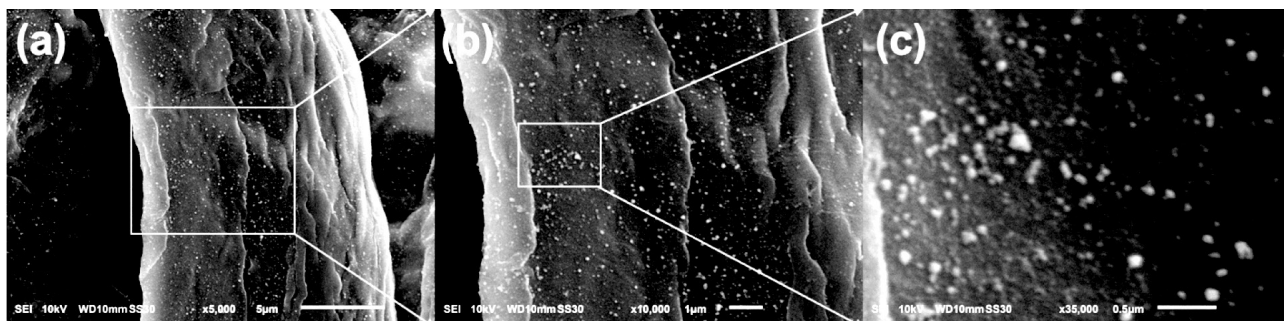
từ quy trình thủ công nên vẫn còn nhiều lớp vỏ chưa được loại bỏ nên bong ra (Hình 2(b)). Các vân và sự gồ ghề bề mặt này có thể góp phần tạo sự kết dính tốt với nhau khi có mặt của nhựa cây.



Hình 2. Giấy Dó thương mại với độ phóng đại tăng dần theo thứ tự (a) x2300, (b) x3000 và (c) x7500.

Hạt nano Ag có kích thước tầm 30 - 70 nm (Hình 3) và phân bố khá đều trên mặt giấy Dó. Tuy nhiên kích thước hạt nano Ag không được đồng đều, một số hạt có kích thước lớn hơn 100 nm, có thể do trong quá trình tổng hợp các hạt nhỏ kết dính lại với nhau tạo hạt lớn hơn. Cơ chế bám dính của hạt nano Ag lên sợi giấy Dó đến nay chưa được nghiên cứu. Thông thường, cellulose tinh khiết có nhóm

chức $-\text{OH}$ bậc một, bậc 2 và $-\text{O}-$ là chủ yếu [26, 43, 44]. Xét về mức độ hoạt tính, các nhóm chất này không hoạt tính nhiều. Như trong quy trình tổng hợp cellulose formate, phải sử dụng môi trường acid, có xúc tác hay nhiệt độ cao để thực hiện phản ứng [45]. Hay để tổng hợp cellulose acetate Filho phải sử dụng anhydride có hoạt tính cao để thực hiện phản ứng ester hóa vì nhóm $-\text{OH}$ của cellulose ít hoạt tính [46].



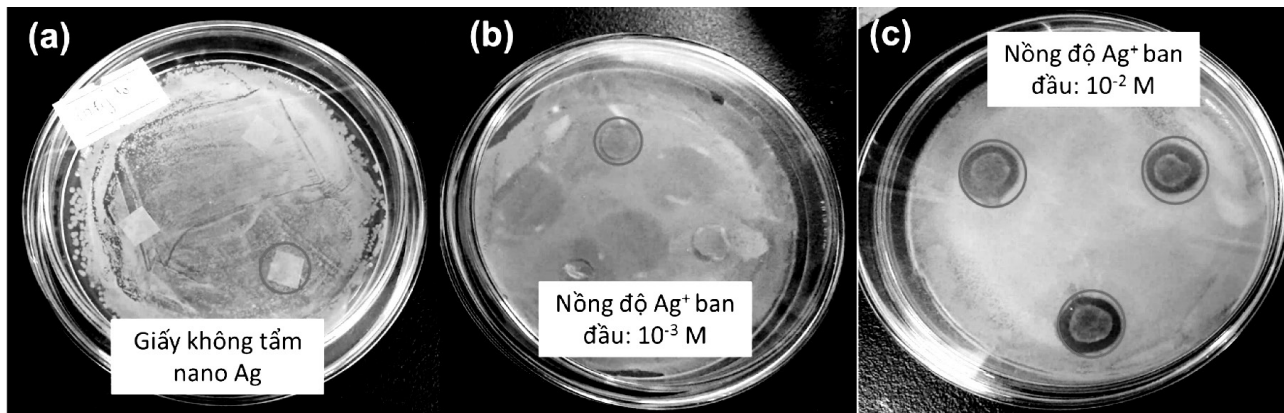
Hình 3. Hạt nano Ag bám trên mặt giấy Dó quan sát với máy SEM: (a) x5000, (b) x10000 và (c) x35000 tương ứng với độ phóng đại tăng dần.

Trong trường hợp giấy Dó thì hoàn toàn khác, thành phần của giấy Dó rất phức tạp do quy trình sản xuất thủ công. Theo quy trình này, giấy Dó chỉ trải qua quá trình rửa, giã trong nước vôi ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), và rửa qua nước thông thường sẽ không làm sạch các thành phần chính khác trong vỏ cây như hemicellulose, lignin, pectin và các carbohydrate, protein có mặt trong tế bào thân cây [44]. Đó là chưa tính đến thành phần hóa học của nhựa cây (Mò, Bìm bịp) cũng góp phần làm cho các nhóm chức hóa học trong giấy Dó trở nên đa dạng hơn. Do đó, chúng tôi dự đoán rằng thành phần của giấy Dó thương mại có nhiều chất khác bên cạnh cellulose. Vì vậy các nhóm chức như $-\text{COOH}$, $-\text{NH}_2$ từ protein [47] cũng có mặt bên cạnh các nhóm hydroxyl, ether của cellulose. Ngoài ra hemicellulose cũng mang nhóm $-\text{COOH}$ [48]. Và các nguyên tử oxy trên các nhóm chức này giàu electrons tự do và có thể tạo liên kết ion với Ag^+ trên bề mặt hạt nano Ag. Nghiên cứu đã chứng minh trên mặt hạt nano Ag có các ion Ag^+ [36]. Theo Lagutschenkov và cộng sự cho thấy nhóm $-\text{OH}$ trên phenol có thể liên kết với ion Ag^+ qua liên kết xích ma với cặp electron tự do trên nhóm $-\text{OH}$ hay liên kết π với vòng thơm [49]. Lignin cũng chứa các vòng thơm [50] và liên kết π nên hệ electron π này có thể tạo liên kết với ion Ag^+ . Chen và đồng nghiệp sử dụng alkali lignin để liên kết ion Ag^+ lên sợi cellulose nhờ các nhóm

chức phenolic hydroxyl trên lignin [51]. Hơn nữa, dung dịch nano Ag tổng hợp trong nghiên cứu này sử dụng SDBS làm chất ổn định và chất này có thể đã bám lên bề mặt của nano Ag làm cho nano Ag tích điện âm. SDBS có vòng thơm, và có các nguyên tử oxy mang nhiều cặp electron tự do dễ dàng tham gia tạo liên kết hydrogen (H-liên kết) với các nhóm hydroxyl trên giấy dó, nhóm $-\text{NH}_2$, nhóm $-\text{COOH}$. Vì vậy, hạt nano Ag bám lên bề mặt giấy Dó có thể là do cả lực hấp phụ vật lý, liên kết hydro, liên kết π và liên kết ion.

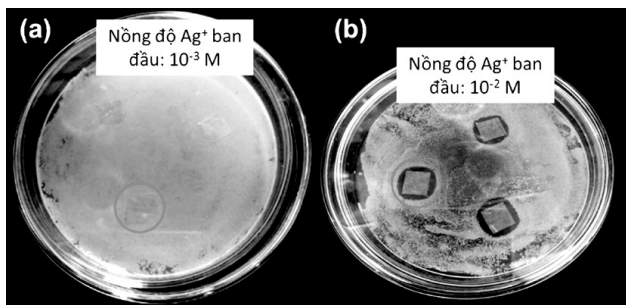
Tính kháng khuẩn của giấy Dó tẩm nano Ag

Khả năng kháng khuẩn của giấy Dó thương mại và giấy Dó mạ nano Ag được thể hiện ở Hình 4. Kết quả cho thấy giấy Dó thương mại không có tính kháng khuẩn (Hình 4 (a)) trong khi giấy tẩm nano Ag có tính kháng khuẩn (Hình 4 (a, b)). Tính kháng khuẩn trên giấy dó là do tác dụng của nano Ag và ion Ag^+ khuếch tán ra từ hạt nano [48]. Các ions Ag^+ tạo ra một khu vực xung quanh mảnh giấy, mà ở đó nồng độ Ag^+ đủ lớn để diệt hay hạn chế sự phát triển của vi khuẩn trong khu vực này [36]. Kết quả này cho thấy tính kháng khuẩn của giấy Dó mạ nano Ag là rất tiềm năng cho ứng dụng diệt khuẩn. Khi nồng độ dung dịch AgNO_3 ban đầu tăng lên, thì tính kháng khuẩn của giấy dó tẩm Ag cũng tăng lên. Điều này là do lượng nano Ag đã bám lên giấy Dó tăng lên.



Hình 4. Vòng ức chế (vòng tròn đỏ) thể hiện tính kháng khuẩn của giấy: (a) giấy dó thương mại không tẩm nano Ag, (b) giấy ngâm trong dung dịch nano Ag có nồng độ AgNO_3 ban đầu là 10^{-3} M, và (c) giấy ngâm trong dung dịch nano Ag có nồng độ AgNO_3 ban đầu là 10^{-2} M.

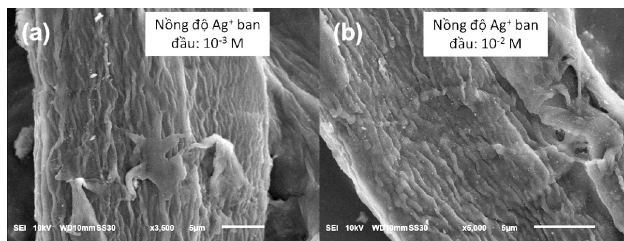
Độ bền tính kháng khuẩn của giấy Dó tẩm nano Ag được thể hiện ở Hình 5. Sau khi đánh siêu âm, mẫu giấy Dó tẩm nano Ag ở nồng độ 10^{-2} M vẫn còn hoạt tính quan sát được qua vòng ức chế (Hình 5 (b)), trong khi đó, mẫu ngâm trong dung dịch chứa ít nano Ag hơn (nồng độ ban đầu của AgNO_3 là 10^{-3} M) thì vòng ức chế không còn quan sát được (Hình 5 (a)).



Hình 5. Tính kháng khuẩn của giấy dó tẩm nano Ag sau khi đánh siêu âm 10 phút. Giấy dó ngâm trong dung dịch nano Ag tổng hợp từ nồng độ AgNO_3 ban đầu là 10^{-3} M (a) và 10^{-2} M (b).

Có thể một lượng nano Ag ban đầu trên giấy dó đã bị tách ra khỏi giấy trong quá trình đánh siêu âm. Với nồng độ ban đầu của AgNO_3 thấp nên lượng nano Ag tạo ra cũng thấp, và sau khi đánh siêu âm lượng nano Ag mất đi nhiều vì vậy giấy ngâm trong dung dịch có nồng độ bạc thấp không còn nhiều hoạt tính. Kết quả quan sát trên máy SEM cũng cho thấy lượng nano Ag giảm đi so với ban đầu (Hình 6). Điều này chứng tỏ một phần hạt nano Ag đã bị tách ra khỏi sợi giấy dó dưới tác dụng của sóng siêu âm và đó cũng là

nguyên nhân dẫn đến sự giảm khả năng kháng khuẩn của giấy.



Hình 6. Giấy Dó tẩm nano Ag sau khi đánh siêu âm: giấy Dó ngâm trong dung dịch nano Ag tổng hợp từ nồng độ AgNO_3 ban đầu là 10^{-2} M (a) và 10^{-3} M (b).

4. Kết luận

Nghiên cứu này đã chế tạo thành công giấy kháng khuẩn dựa trên giấy Dó truyền thống của Việt Nam và nano Ag. Phương pháp tiến hành tẩm nano Ag lên giấy được tiến hành đơn giản, nano Ag phân bố khá đều lên bề mặt giấy. Và độ bám dính của nano Ag là bền đủ cho các ứng dụng trong điều kiện thông thường như làm giấy trang trí dán tường, các đồ bao bì bọc thực phẩm, và có thể dùng lọc nước. Giấy có tính kháng khuẩn tốt với vi khuẩn gram dương *Bacillus subtilis*. Kết quả sơ bộ của nghiên cứu này đã mở ra tiềm năng ứng dụng mới cho loại giấy Dó truyền thống lâu đời của người Việt. Tuy nhiên tính kháng khuẩn của giấy cần được kiểm tra đối với vi khuẩn gram âm *Escherichia coli* để kiểm tra khả năng áp dụng của loại giấy này vì hai loại vi khuẩn này khác nhau về cấu trúc màng tế bào nên có thể tương tác khác nhau với nano Ag [26].

Ngoài ra, cơ chế bám dính của hạt nano Ag lên giấy Dó, tối ưu hàm lượng nano Ag trên giấy, sự khuếch tán của nano Ag trong môi trường giấy tiếp xúc, và đặc biệt là nghiên cứu hướng đến xử lý vi khuẩn trong không khí, lọc nước là hướng nghiên cứu tiếp theo của đề tài này.

Tài liệu tham khảo

- [1] Deng W, Chai Y, Lin H, So WWM, Ho KWK, Tsui AKY, et al. Distribution of bacteria in inhalable particles and its implications for health risks in kindergarten children in Hong Kong. *Atmos Environ* 2016;128:268–75. doi:10.1016/j.atmosenv.2016.01.017.
- [2] H.E. Burroughs, Hansen SJ. *Managing Indoor Air Quality*. 5th ed. Lilburn: The Fairmont Press, Inc; 2011.
- [3] Smets W, Moretti S, Denys S, Lebeer S. Airborne bacteria in the atmosphere: Presence, purpose, and potential. *Atmos Environ* 2016;139:214–21. doi:10.1016/j.atmosenv.2016.05.038.
- [4] Le TS, Dao TH, Nguyen DC, Nguyen HC, Balikhin IL. Air purification equipment combining a filter coated by silver nanoparticles with a nano-TiO₂ photocatalyst for use in hospitals. *Adv Nat Sci Nanosci Nanotechnol* 2015;6. doi:10.1088/2043-6262/6/1/015016.
- [5] Brągoszewska E, Mainka A, Pastuszka JS. Bacterial aerosols in an urban nursery school in Gliwice, Poland: a case study. *Aerobiologia (Bologna)* 2016;32:469–80. doi:10.1007/s10453-015-9419-x.
- [6] Brągoszewska E, Mainka A, Pastuszka JS, Lizończyk K, Desta YG. Assessment of bacterial aerosol in a preschool, primary school and high school in Poland. *Atmosphere (Basel)* 2018;9:1–15. doi:10.3390/atmos9030087.
- [7] Kadaifciler DG. Bioaerosol assessment in the library of Istanbul University and fungal flora associated with paper deterioration. *Aerobiologia (Bologna)* 2017;33:151–66. doi:10.1007/s10453-016-9457-z.
- [8] Zemouri C, De Soet H, Crielaard W, Laheij A. A scoping review on bio-Aerosols in healthcare & the dental environment. *PLoS One* 2017;12:1–25. doi:10.1371/journal.pone.0178007.
- [9] Joe YH, Ju W, Park JH, Yoon YH, Hwang J. Correlation between the antibacterial ability of silver nanoparticle coated air filters and the dust loading. *Aerosol Air Qual Res* 2013;13:1009–18. doi:10.4209/aaqr.2012.07.0191.
- [10] Sondi I, Salopek-Sondi B. Silver nanoparticles as antimicrobial agent: A case study on *E. coli* as a model for Gram-negative bacteria. *J Colloid Interface Sci* 2004;275:177–82. doi:10.1016/j.jcis.2004.02.012.
- [11] Rai M, Yadav A, Gade A. Silver nanoparticles as a new generation of antimicrobials. *Biotechnol Adv* 2009;27:76–83. doi:10.1016/j.biotechadv.2008.09.002.
- [12] Franci G, Falanga A, Galdiero S, Palomba L, Rai M, Morelli G, et al. Silver nanoparticles as potential antibacterial agents. *Molecules* 2015;20:8856–74. doi:10.3390/molecules20058856.
- [13] Suryawanshi AD, Sanap VB, Padampalle AS, Suryawanshi DD. Silver nanoparticles as a new generation of antimicrobials. *Int Res J Sci Eng* 2009;27:76–83. doi:10.1016/j.biotechadv.2008.09.002.
- [14] Lem KW, Choudhury A, Lakhani AA, Kuyate P, Haw JR, Lee DS, et al. Use of Nanosilver in Consumer Products Products Delivery Systems Hierarchy Formulation/Compounding Clusters/Structures Molecules Features Identify the Unmet Needs from Materials to/from Applications. *Bentham Sci Publ* 2012;6:60–72.
- [15] Maneerung T, Tokura S, Rujiravanit R. Impregnation of silver nanoparticles into bacterial cellulose for antimicrobial wound dressing. *Carbohydr Polym* 2008;72:43–51. doi:10.1016/j.carbpol.2007.07.025.
- [16] Schoen DT, Schoen AP, Hu L, Kim HS, Heilshorn SC, Cui Y. High speed water sterilization using one-dimensional nanostructures. *Nano Lett* 2010;10:3628–32. doi:10.1021/nl101944e.
- [17] Joe YH, Park DH, Hwang J. Evaluation of Ag nanoparticle coated air filter against aerosolized virus: Anti-viral efficiency with dust loading. *J Hazard Mater* 2016;301:547–53. doi:10.1016/j.jhazmat.2015.09.017.
- [18] Durán N, Durán M, de Jesus MB, Seabra AB, Fávaro WJ, Nakazato G. Silver nanoparticles: A new view on mechanistic aspects on antimicrobial activity. *Nanomedicine Nanotechnology, Biol Med* 2016;12:789–99. doi:10.1016/j.nano.2015.11.016.
- [19] Jung JH, Hwang GB, Lee JE, Bae GN. Preparation of airborne Ag/CNT hybrid nanoparticles using an aerosol process and their application to antimicrobial air filtration. *Langmuir* 2011;27:10256–64. doi:10.1021/la201851r.
- [20] Joe YH, Woo K, Hwang J. Fabrication of an anti-viral air filter with SiO₂-Ag nanoparticles and performance evaluation in a continuous airflow condition. *J Hazard Mater* 2014;280:356–63. doi:10.1016/j.jhazmat.2014.08.013.
- [21] Kumar A, Vemula PK, Ajayan PM, John G. Silver-nanoparticle-embedded antimicrobial paints based on

- vegetable oil. *Nat Mater* 2008;7:236–41. doi:10.1038/nmat2099.
- [22] Smiechowicz E, Kulpinski P, Niekraszewicz B, Bacciarelli A. Cellulose fibers modified with silver nanoparticles. *Cellulose* 2011;18:975–85. doi:10.1007/s10570-011-9544-9.
- [23] Smiechowicz E, Niekraszewicz B, Kulpinski P, Dzitko K. Antibacterial composite cellulose fibers modified with silver nanoparticles and nanosilica. *Cellulose* 2018;25:3499–517. doi:10.1007/s10570-018-1796-1.
- [24] Praveena SM, Han LS, Than LTL, Aris AZ. Preparation and characterisation of silver nanoparticle coated on cellulose paper: evaluation of their potential as antibacterial water filter. *J Exp Nanosci* 2016;11:1307–19. doi:10.1080/17458080.2016.1209790.
- [25] Praveena SM, Karupppiah K, Than LTL. Potential of cellulose paper coated with silver nanoparticles: a benign option for emergency drinking water filter. *Cellulose* 2018;25:2647–58. doi:10.1007/s10570-018-1747-x.
- [26] Ghali A El, Chaabane A, Baouab MH V. Novel in-situ synthesis of cellulose agnps characterization and antibacterial properties. *J Text Eng Fash Technol* 2018;4:2–5. doi:10.15406/jteft.2018.04.00117.
- [27] Martins NCT, Freire CSR, Pinto RJB, Fernandes SCM, Neto CP, Silvestre AJD, et al. Electrostatic assembly of Ag nanoparticles onto nanofibrillated cellulose for antibacterial paper products. *Cellulose* 2012;19:1425–36. doi:10.1007/s10570-012-9713-5.
- [28] Barud HS, Regiani T, Marques RFC, Lustrri WR, Messaddeq Y, Ribeiro SJL. Antimicrobial bacterial cellulose-silver nanoparticles composite membranes. *J Nanomater* 2011;2011. doi:10.1155/2011/721631.
- [29] Gottesman R, Shukla S, Perkas N, Solovyov LA, Nitzan Y, Gedanken A. Sonochemical coating of paper by microbiocidal silver nanoparticles. *Langmuir* 2011;27:720–6. doi:10.1021/la103401z.
- [30] Dankovich TA. Bacterial paper containing silver nanoparticles for water treatment. McGill Univeristy, 2012.
- [31] Ling Y, Luo Y, Luo J, Wang X, Sun R. Novel antibacterial paper based on quaternized carboxymethyl chitosan/organic montmorillonite/Ag NP nanocomposites. *Ind Crops Prod* 2013;51:470–9. doi:10.1016/j.indcrop.2013.09.040.
- [32] Chen Q, Liu G, Chen G, Chen T, Mi T. Green synthesis of silver nanoparticles with corn straw for the Preparation of Antibacterial Paper. *Bioresource* 2017;12:9063–74.
- [33] Carpenter BL, Scholle F, Sadeghifar H, Francis AJ, Boltersdorf J, Weare WW, et al. Synthesis, Characterization, and Antimicrobial Efficacy of Photomicrobicidal Cellulose Paper. *Biomacromolecules* 2015;16:2482–92. doi:10.1021/acs.biomac.5b00758.
- [34] Mao BH, Tsai JC, Chen CW, Yan SJ, Wang YJ. Mechanisms of silver nanoparticle-induced toxicity and important role of autophagy. *Nanotoxicology* 2016;10:1021–40. doi:10.1080/17435390.2016.1189614.
- [35] Trần L. Loại giấy truyền thống “trăm năm không mục nát.” *Báo Pháp Luật Online* 2017.
- [36] Hsueh YH, Lin KS, Ke WJ, Hsieh C Te, Chiang CL, Tzou DY, et al. The antimicrobial properties of silver nanoparticles in bacillus subtilis are mediated by released Ag⁺ ions. *PLoS One* 2015;10:1–17. doi:10.1371/journal.pone.0144306.
- [37] A. L. Gonzaler, Cecilia N, J B, Barnard AS. Size, Shape, Stability, and Color of Plasmonic Silver Nanoparticles. *J Phys Chem C* 2014;118. doi:dx.doi.org/10.1021/jp5018168.
- [38] Jin R, Cao Y charles, Hao E, Metraux GS, Schatz GC, Mirkin CA. Controlling anisotropic nanoparticle growth through plasmon excitation. *Nature* 2003;425:1–10. doi:10.1038/nature02014.1.
- [39] Amendola V, Bakr OM, Stellacci F. A study of the surface plasmon resonance of silver nanoparticles by the discrete dipole approximation method: Effect of shape, size, structure, and assembly. *Plasmonics* 2010;5:85–97. doi:10.1007/s11468-009-9120-4.
- [40] Mogensen KB, Kneipp K. Size-dependent shifts of plasmon resonance in silver nanoparticle films using controlled dissolution: Monitoring the onset of surface screening effects. *J Phys Chem C* 2014;118:28075–83. doi:10.1021/jp505632n.
- [41] Peng S, McMahon JM, Schatz GC, Gray SK, Sun Y. Reversing the size-dependence of surface plasmon resonances. *Proc Natl Acad Sci* 2010;107:14530–4. doi:10.1073/pnas.1007524107.
- [42] Agnihotri S, Mukherji S, Mukherji S. Size-controlled silver nanoparticles synthesized over the range 5-100 nm using the same protocol and their antibacterial efficacy. *RSC Adv* 2014;4:3974–83. doi:10.1039/c3ra44507k.
- [43] Rinaldi R, Schüth F. Acid hydrolysis of cellulose as the entry point into biorefinery schemes. *ChemSusChem* 2009;2:1096–107. doi:10.1002/cssc.200900188.
- [44] Chen H. Chemical composition and structure of natural lignocellulose. *Biotechnol. Lignocellul. Theory Pract.*, Beijing: Chemical Industry Press; 2014, p. 25–69.
- [45] Fedorova AF, Rogovin ZA. A study of the relative

- reactivity of the hydroxyl groups of cellulose in esterification in an acidic medium. *Polym Sci USSR* 1963;4:1189–94. doi:10.1016/0032-3950(63)90350-2.
- [46] Rodrigues Filho G, Monteiro DS, Meireles C da S, de Assunção RMN, Cerqueira DA, Barud HS, et al. Synthesis and characterization of cellulose acetate produced from recycled newspaper. *Carbohydr Polym* 2008;73:74–82. doi:10.1016/j.carbpol.2007.11.010.
- [47] Cassab GI. Plant Cell Wall Proteins. *Annu Rev Plant Physiol Plant Mol Biol* 1998;49:281–309. doi:10.1146/annurev.arplant.49.1.281.
- [48] Díez I, Eronen P, Österberg M, Linder MB, Ikkala O, Ras RHA. Functionalization of Nanofibrillated Cellulose with Silver Nanoclusters: Fluorescence and Antibacterial Activity. *Macromol Biosci* 2011;11:1185–91. doi:10.1002/mabi.201100099.
- [49] Lagutschenkov A, Sinha RK, Maitre P, Dopfer O. Structure and infrared spectrum of the Ag⁺-phenol ionic complex. *J Phys Chem A* 2010;114:11053–9. doi:10.1021/jp100853m.
- [50] McCarthy JL, Islam A. Lignin chemistry, Technology, and utilization: a brief history. *Lignin Hist. Biol. Mater. Perspect.*, Washington, DC: American Chemical Society; 1999, p. 4–7.
- [51] Hu S, Hsieh Y Lo. Synthesis of surface bound silver nanoparticles on cellulose fibers using lignin as multi-functional agent. *Carbohydr Polym* 2015;131:134–41. doi:10.1016/j.carbpol.2015.05.060.