

ỨNG DỤNG NANO ZnO TRONG MỰC IN OFFSET THẠCH BẢN KHÁNG KHUẨN

Ngày nay, in offset thạch bản là kỹ thuật chủ lực trong ngành in, cho phép in thành phẩm với số lượng lớn mà vẫn đảm bảo chất lượng. Tuy nhiên, vấn đề nhiễm khuẩn trong quá trình in khiến cho kỹ thuật này vẫn còn những hạn chế, đặc biệt trong việc ứng dụng vào các sản phẩm bao bì thực phẩm và dược phẩm. Gần đây, các nhà nghiên cứu đến từ Khoa Công nghệ in thuộc Viện Nghiên cứu công nghệ và khoa học về màu sắc (Iran) đã thành công trong việc tạo ra một loại mực in có khả năng kháng khuẩn cao, dựa trên việc kết hợp mực in offset truyền thống với các hạt nano ZnO, hứa hẹn có thể giải quyết vấn đề nhiễm khuẩn của quá trình in một cách hiệu quả hơn.

Kỹ thuật in offset thạch bản

In offset thạch bản là một trong những phương pháp chủ lực của ngành in, dựa trên nguyên lý đơn giản: pha dầu chứa mực in và pha nước không dính vào nhau. Trong kỹ thuật này, khuôn in có hình vẽ bằng nhũ tương được cuốn lên một trụ trong máy in, sau đó nước và mực in lần lượt được lăn trên khuôn. Nước chỉ dính vào những chỗ trống của khuôn, không dính vào khu vực có nhũ tương của hình vẽ, ngược lại mực in chỉ dính vào phần hình vẽ, không dính vào khu vực đã dính nước. Tiếp đó, trụ in này được lăn trên một trụ đối diện bằng cao su để hình vẽ thấm mực dính vào trụ cao su (offset), đồng thời nước được ép chảy ra ngoài. Cuối cùng giấy được lăn trên trụ cao su để in hình. Mực in của phương pháp in offset thạch bản thường là một hỗn hợp nhão phức tạp, trong đó bột màu hữu cơ được phân tán vào hỗn hợp dung môi pha dầu và nhựa alkylid [1]. Khi mực in được phủ lên trên giấy, một quá trình tách pha đặc trưng sẽ diễn ra: các phân tử nhựa tự trùng hợp để liên kết với nhau, tách ra khỏi pha dung môi, từ đó giúp kết dính các hạt bột màu. Nhờ những đặc điểm này, in thạch bản offset thể hiện ưu điểm vượt trội so với các kỹ thuật in truyền thống khác như tiết kiệm về kinh phí, phù hợp với nhu cầu in thành phẩm số lượng lớn.

Hiện nay, kỹ thuật in offset được áp dụng đối với rất nhiều đối tượng in ấn khác nhau như: báo và tạp chí giấy, tờ rơi, bao bì và sách. Tuy nhiên trong một vài ngành đặc thù như in bao bì đóng gói thực phẩm và dược phẩm, vấn đề nhiễm khuẩn trong quá trình in quy

mô lớn luôn là trở ngại đáng kể đối với chất lượng sản phẩm. Chính vì vậy, nghiên cứu các tác nhân kháng khuẩn, cụ thể là các lớp phủ cấu trúc nano với tính chất kháng khuẩn đang trở thành một hướng mới thu hút rất nhiều sự quan tâm của cộng đồng khoa học [2,3].

Tính chất kháng khuẩn của ZnO

Kẽm oxit (ZnO) từ lâu đã được biết đến như một vật liệu thân thiện môi trường, độc tính thấp và đặc biệt có hoạt tính kháng khuẩn cao [4]. Ngoài ra, nhiều nghiên cứu gần đây cũng cho thấy, các hạt nano ZnO là tác nhân chống vi khuẩn hiệu quả khi được dùng làm lớp phủ lên bề mặt các vật liệu xây dựng và vải vóc [2]. Hơn nữa, việc đưa ZnO vào cấu trúc mạng vật liệu polymer còn làm tăng độ bền cơ lý của vật liệu composite do hình thành các tương tác mạnh giữa hạt nano vô cơ và các nhóm chức hữu cơ polymer [5].

Nhiều nghiên cứu cho thấy, các hạt nano ZnO với kích thước từ 10 đến 50 nm thể hiện hoạt tính kháng khuẩn cao hơn bột ZnO dạng khối (kích thước hạt khoảng 2 μm). Nano ZnO có thể loại bỏ hiệu quả các vi khuẩn *Staphylococcus aureus* và *Escherichia coli* [6]. Người ta cho rằng, hoạt tính kháng khuẩn của ZnO một phần đến từ tương tác tĩnh điện của oxit với bề mặt tế bào của vi khuẩn, sản sinh ra H_2O_2 [7], phần khác đến từ khả năng hình thành các tiểu phân oxy hoạt động có thể oxy hóa thành tế bào, khiến cho vi khuẩn bị tiêu diệt [8]. Mặc dù là tác nhân độc tính đối với vi khuẩn, ZnO gần như không có ảnh hưởng đối với sức khỏe con người khi tiếp xúc bên ngoài cơ thể. Do đó ZnO

đã được sử dụng trong rất nhiều sản phẩm, từ lớp phủ kháng khuẩn bảo vệ tường đến các mỹ phẩm chăm sóc da như các loại kem thoa da, thuốc mỡ bảo vệ da...

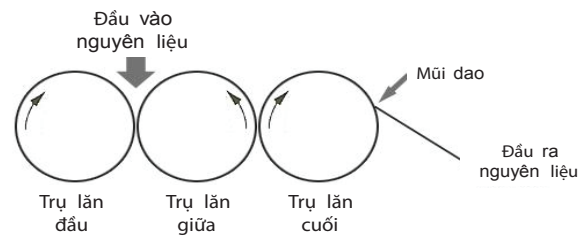
Tuy nhiên, ý tưởng kết hợp ZnO vào mực in offset thạch bản để tạo ra một loại mực mới có khả năng kháng khuẩn vẫn chưa được nghiên cứu. Trước tình hình đó, Maryam Ataefard và cộng sự [9] đến từ Khoa Công nghệ in thuộc Viện Nghiên cứu công nghệ và khoa học về màu sắc (Iran) đã tiến hành tổng hợp mực in thạch bản với thành phần chứa các hạt nano ZnO và khảo sát hoạt tính kháng khuẩn của mực in điều chế lần lượt đối với hai loại vi khuẩn phổ biến là *Staphylococcus aureus* (S. aureus) và *Escherichia coli* (E. coli).

Tổng hợp mực in kháng khuẩn dựa trên ZnO

Mực in trong nghiên cứu này được cung cấp từ công ty Persia Ink (Tehran, Iran) với thành phần được trình bày trong bảng 1. Loại mực này được Maryam Ataefard dùng để tổng hợp mực in kết hợp ZnO kháng khuẩn bằng phương pháp cơ học với máy nghiền ba trục (three roll mill). Thiết bị này là một hệ thống nghiền dựa trên lực cắt được tạo ra từ ba trục hình trụ quay theo chiều ngược nhau và có tốc độ quay khác nhau, được dùng khi pha trộn, nghiền mịn, phân tán hoặc đồng nhất các vật liệu có độ nhớt cao (hình 2). Hàm lượng ZnO cho vào mực in với các giá trị 0, 1, 3 và 5% khối lượng (ký hiệu tương ứng lần lượt là LI0, LI1, LI3 và LI5). Các mẫu mực sau đó sẽ được phủ lên giấy và thủy tinh lần lượt bằng máy in RK Print-Coat và máy phủ K Hand Coater.

Bảng 1: thành phần mực in được sử dụng trong nghiên cứu [1]

Thành phần	Hàm lượng (%)
Bột màu hữu cơ (Phthalocyanines)	18,00
Véc-ni (nhựa thông có độ tan thấp nấu trong dầu hạt lanh)	40,00
Véc-ni bóng (nhựa thông có độ tan thấp kết hợp với dầu alkyd)	15,00
Nhựa thông hòa tan	15,00
Sáp polyethylene	5,00
Phụ gia (chất làm khô)	4,00
Dầu hỏa chung cất ở 280 - 320°C (dung môi)	3,00



Hình 2: mô hình máy nghiền ba trục

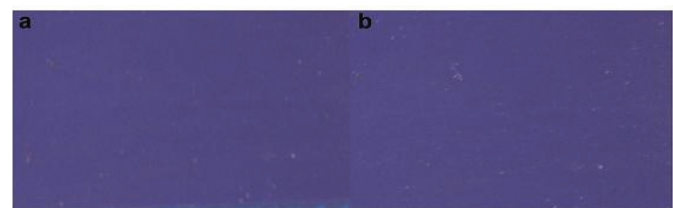
Màu sắc của mực in sau khi kết hợp ZnO

Màu sắc của các mẫu mực in sau khi kết hợp với ZnO được khảo sát dựa trên không gian màu CIE $L^*a^*b^*$ bằng máy so màu Gretag Macbeth ColorEye 7000A với ánh sáng đạt chuẩn D65, trong đó giá trị L^* thể hiện độ sáng của mực, a^* là giá trị màu xanh lá - đỏ, b^* là giá trị màu xanh dương - vàng. Sự khác biệt về màu sắc được đánh giá thông qua giá trị ΔE_{Lab} tính theo công thức $\Delta E_{Lab} = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2}$.

Các kết quả đo màu được thể hiện trong bảng 2 cho thấy một sự gia tăng giá trị a^* và b^* khi ZnO bắt đầu được pha tạp vào mực, tương ứng với sự chuyển màu xanh dương sang xanh dương có sắc đỏ và vàng nhẹ. Tuy nhiên, các giá trị ΔE_{Lab} thể hiện sự chênh lệch màu giữa những mẫu mực in có ZnO và không có ZnO đều chỉ khoảng 3,5, chứng tỏ màu sắc không có sự khác biệt nhiều (hình 3) và có thể được chấp nhận bởi người dùng (mắt người hầu như chỉ có thể nhận biết được sự khác biệt màu sắc của vật liệu khi $\Delta E_{Lab} > 4$).

Bảng 2: thông số không gian màu của các mẫu mực

Mẫu	L	a	b	ΔE_{Lab}
LI0	28,01	2,75	-10,77	
LI1	25,53	4,71	-9,25	3,5
LI3	25,58	4,70	-9,67	3,29
LI5	25,51	4,72	-10,26	3,48



Hình 3: ảnh chụp hai mẫu mực LI0 và LI5

Khảo sát hoạt tính kháng khuẩn của mực in kết hợp ZnO

Các khảo sát hoạt tính kháng khuẩn được thực hiện bằng phương pháp khuếch tán qua giếng thạch, vốn

là kỹ thuật đánh giá bán định lượng quá trình diệt khuẩn theo tiêu chuẩn ISO 22196. Như đã đề cập ở phần trên, hai loại vi khuẩn được sử dụng trong thử nghiệm này lần lượt là *Staphylococcus aureus* (*S. aureus*) và *Escherichia coli* (*E. coli*). Các vi khuẩn này được nuôi cấy qua đêm trong môi trường thạch dưỡng chất, sau đó được chuyển vào trong một bình thủy tinh chứa dung dịch, duy trì nhiệt độ ở khoảng 35°C trong suốt 16-20 giờ để vi khuẩn phát triển. Sau đó, dung dịch nuôi cấy được ly tâm, rửa hai lần với dung dịch muối nhằm tạo ra hệ dung dịch với nồng độ khuẩn lạc hình thành xấp xỉ 4×10^5 CFU/ml (số lượng đơn vị hình thành khuẩn lạc). Đồng thời, mẫu mực in khảo sát được đặt trong một lọ nhỏ chứa dung dịch muối, trong đó, các tế bào vi khuẩn được nhỏ vào lần lượt. Vi khuẩn tiếp tục được phát triển ở 35°C trong 24 giờ. Cuối cùng, mẫu mực được rửa sạch sẽ trong dung dịch NaCl 0,9% vô trùng để loại bỏ những vi khuẩn không bám dính lên mực. Số lượng vi khuẩn còn sống được xác định bằng phương pháp đếm khuẩn lạc.

Kết quả khảo sát được trình bày trong bảng 3. Khi ZnO được đưa vào hệ mực in thạch bản, tất cả các mẫu mực đều cho thấy khả năng kháng khuẩn gia tăng rõ rệt. Cụ thể, đối với mẫu LI5 (chứa 5% khối lượng ZnO), 99,8% vi khuẩn *E. coli* và 90% vi khuẩn *S. aureus* đã bị tiêu diệt sau quá trình xử lý. Kết quả này không chỉ khẳng định khả năng kháng khuẩn rất khả quan của mực in mà còn góp phần củng cố thêm cơ chế xử lý vi khuẩn của ZnO. Nhiều nghiên cứu đã cho rằng, khả năng kháng khuẩn của ZnO thường đến từ các nhóm gốc tự do, chủ yếu là gốc tự do hydroxyl hình thành trên bề mặt của hạt nano [4]. Mặc dù là các tác nhân oxy hóa mạnh mẽ, hoạt tính của các gốc tự do này còn phụ thuộc vào đối tượng xử lý. Vi khuẩn *S. aureus* có chứa một lượng lớn hợp chất carotenoid trong thành phần cấu tạo [10]. Đây là hợp chất có độ bền cao đối với các tác nhân oxy hóa như gốc tự do. Chính vì vậy, mực in thạch bản chứa ZnO thể hiện hoạt tính xử lý *E. coli* tốt hơn so với *S. aureus*.

Bảng 3: số lượng vi khuẩn còn sống và % xử lý vi khuẩn trên các mẫu mực LI0 và LI5

	Số lượng vi khuẩn còn sống		% xử lý	
	<i>E. coli</i>	<i>S. aureus</i>	<i>E. coli</i>	<i>S. aureus</i>
LI0	1×10^5	$0,5 \times 10^5$		
LI5	2×10^2	5×10^3	99,8	90

Như vậy, bằng việc kết hợp đơn giản ZnO vào mực in thạch bản offset, Maryam Ataefard đã tổng hợp thành công mực in có màu sắc gần như không thay đổi so với lúc ban đầu, đồng thời sở hữu khả năng kháng khuẩn hiệu quả, hứa hẹn có thể khắc phục được các vấn đề về nhiễm khuẩn trong các loại bao bì thực phẩm và dược phẩm.

LTK (tổng hợp)

Tài liệu tham khảo

- [1] Leach R.H., Pierce R.J., editors. The printing ink manual. London: Chapman and Hall; 1993.
- [2] Singh G., Joyce E.M., Beddow J., Mason T.J. Evaluation of antibacterial activity of ZnO nanoparticles coated sonochemically onto textile fabrics. *J. Microbiol. Biotechnol. Food Sci.* 2012; 2(1): 106-20.
- [3] Akbarian M., Olya M.E., Ataefard M., Mahdavian M. The influence of nanosilver on thermal and antibacterial properties of a 2 K waterborne polyurethane coating. *Prog. Org. Coat.* 2012; 75: 344-8.
- [4] Applerot G., Perkas N., Amirian G., Girshevit O., Gedanken A. Coating of glass with ZnO via ultrasonic irradiation and a study of its antibacterial properties. *Appl. Surf. Sci.* 2009; 256S: S3-8.
- [5] Fernandes D.M., Winkler., Hechenleitner A.A., Lima S.M., Andradeb LHC, Cairesc ARL, Gmez Pineda EA. Preparation, characterization and photoluminescence study of PVA/ZnO nanocomposite films. *Mater. Chem. Phys.* 2011; 128: 371-6.
- [6] Yamamoto O. Influence of particle size on the antibacterial activity of zinc oxide. *Int. J. Inorg. Mater.* 2001; 3: 642.
- [7] Yamamoto O., Komatsu M., Sawai J., Nakagawa Z.E. Effect of lattice constant of zinc oxide on antibacterial characteristics. *J. Mater. Sci. Mater. Med.* 2004; 15: 847.
- [8] Applerot G., Lipovsky A., Dror R., Perkas N., Nitzan Y., Lubart R., et al. Enhanced antibacterial activity of nanocrystalline ZnO due to increased ROS-mediated cell injury. *Adv Funct Mater* 2009; 19:842.
- [9] Maryam Ataefard, Fereshteh Mirjalili. Using mechanical technique for preparing antibacterial offset lithography ink with ZnO nanoparticles. *Composites: Part B* 2013; 51: 92-97.
- [10] Liu G.Y., Essex A., Buchanan J.T., Datta V., Hoffman H.M., Bastian J.F., et al. *Staphylococcus aureus* golden pigment impairs neutrophil killing and promotes virulence through its antioxidant activity. *J. Exp. Med.* 2005; 202: 209.