NGHIÊN CỨU NÂNG CAO HIỆU SUẤT KHÁNG KHUẨN BẰNG VẬT LIỆU XÚC TÁC QUANG TỔNG HỢP Ag-TiO_2 Ở VÙNG ÁNH SÁNG KHẢ KIẾN

RESEARCH ON IMPROVING THE EFFICIENCY ANTIBACTERIAL BY MATERIAL SYNTHESIZED Ag - TiO_2 PHOTOCATALYST UNDER VISIBLE LIGHT IRRADIATION

Nguyễn Thị Mai Hương[1*], Phạm Thị Thu Hoài[2]

[1]Khoa Công nghệ thực phẩm, Trường Đại học Kinh tế - Kỹ thuật Công nghiệp

[2]Hội đồng trường, Trường Đại học Kinh tế - Kỹ thuật Công nghiệp

Đến Tòa soạn ngày 11/9/2024, chấp nhận đăng ngày 22/10/2024

Tóm tắt: Trong nghiên cứu này, vật liệu có cấu trúc nano Ag-TiO_2 đã chế tạo có hình thái, cấu trúc được xác định bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM), nhiễu xạ tia X (XRD), khả năng hấp thụ ánh sáng UV và đánh giá khả năng phân tách điện tử - lỗ trống PL. Kết quả việc pha tạp Ag có thể cải thiện tính chất quang học và khả năng hấp thụ ánh sáng của chất xúc tác quang Ag-TiO_2. Bằng phương pháp đếm khuẩn lạc cho thấy khả năng kháng khuẩn của vật liệu này với vi khuẩn *Escherichia coli* ở cả 2 điều kiện tối, sáng và lên đến 81.3% sau 60 phút ở điều kiện ánh sáng khả kiến. Kết quả này cung cấp một phương pháp tiềm năng để phát triển các chất kháng khuẩn từ vật liệu xúc tác quang ứng dụng trong chế biến và bảo quản thực phẩm.

Từ khóa: Ag-TiO_2, kháng khuẩn, chất xúc tác quang, ánh sáng khả kiến.

Abstract: In this study, materials nanostructured Ag-TiO_2 synthesized were fabricated with structural,morphological determined by scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), UV light absorption and PL electron – hole separation evaluation ability. It found that the doping of Ag could improve the optical property and light adsorption ability of Ag-TiO_2 photocatalyst. By colony counting method showed that the antibacterial ability of this material against *Escherichia coli* bacteria in both dark, light conditions and up to 81.3% after 60 minutes under visible light conditions. This results provide a potential method to developing antibacterial agents from photocatalysts materials for application in food processing and preservation.

Keywords: Ag-TiO_2, antibacterial, photocatalysis, visible light.

1. PHẦN MỞ ĐẦU

Nhiễm khuẩn là một thách thức nghiêm trọng trong ngành công nghiệp thực phẩm, và có thể xảy ra trong toàn bộ chuỗi thực phẩm. Chính vì vậy, các nhà nghiên cứu đã không ngừng quan tâm đến việc phát triển các vật liệu kháng khuẩn. Trong đó có, titanium dioxie (TiO_2) được biết đến là một trong những chất xúc tác quang hiệu quả do khả năng oxy hóa mạnh, chi phí thấp và đã được Cơ quan Quản lý thực phẩm và dược phẩm Hoa Kỳ (FDA) phê duyệt để sử dụng trong thực phẩm cho con người và các vật liệu tiếp xúc với thực phẩm [2]. Tuy nhiên, TiO_2 là vật liệu bán dẫn bandgap rộng chỉ bị kích thích bởi tia UV. Loại bức xạ điện từ này chiếm 5% ánh sáng mặt trời trong khi ánh sáng khả kiến chiếm tới khoảng 45% [3]. Ngoài ra, hoạt động quang xúc tác của TiO_2 tương đối kém, do tốc độ tái tổ hợp cao (năng lượng vùng cấm của TiO_2 ~3,2 eV) làm giảm đáng kể hiệu suất xúc tác quang [9]. Do đó, để cải thiện hiệu suất xúc

tác quang và mở rộng việc ứng dụng của TiO_2, một số phương pháp như pha tạp với kim loại hoặc phi kim [9]. Trong đó, TiO_2 pha tạp Ag đã được nghiên cứu nhiều do việc pha tạp với kim loại này có khả năng bẫy electron, ngăn sự tái kết hợp của cặp e^--h^+, đồng thời tăng khả năng hấp thụ ánh sáng nhìn thấy nhờ hiệu ứng cộng hưởng plasmon bề mặt, từ đó tăng cường hoạt tính quang xúc tác mà không cần tới nguồn sáng khác [7]. Ngoài ra, kim loại bạc và dung dịch bạc đã được biết đến như là chất chống vi trùng hiệu quả trong nhiều thế kỷ, nhờ có hoạt tính kháng khuẩn rộng cũng như ít độc tính đối với tế bào [1, 4]. Khả năng kháng khuẩn của Ag-TiO_2 đối với vi sinh vật có thể thay đổi tùy thuộc vào các yếu tố như kích thước, hình dạng của nano Ag-TiO_2, nồng độ, điều kiện ánh sáng và chủng vi sinh vật [5].

Ngày nay, vật liệu TiO_2 đã được ứng dụng nhiều để lọc không khí, nước, khử trùng bề mặt vật liệu và tự làm sạch. Tuy nhiên, các nghiên cứu chủ yếu tập trung vào đánh giá hiệu quả để xử lý môi trường và chuyển đổi quang năng nhưng có rất ít đánh giá mô tả các ứng dụng trong lĩnh vực thực phẩm [10]. Vì vậy, trong bài báo sự kết hợp giữa bạc và titanium dioxide giúp mở rộng khả năng xúc tác quang của TiO_2 sang vùng ánh sáng khả kiến, tăng cường khả năng kháng khuẩn và ứng dụng trong nhiều lĩnh vực khác nhau trong đó có ngành công nghiệp thực phẩm.

2. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Chế tạo vật liệu Ag-TiO_2

Vật liệu Ag-TiO_2 được tổng hợp: hoà tan 0,3 g TiO_2 trong 50 ml etanol, sau đó siêu âm trong 60 phút. Đồng thời cho vào 80 mg $AgNO_3$ và khuấy đều để thu được hỗn hợp đồng nhất. Sau đó, lọc và rửa bằng nước thu được chất rắn. Tiếp theo sấy khô ở 100^{o}C trong 5 giờ và nung ở 500^{o}C trong 2 giờ, thu được Ag-TiO_2.

2.2. Xác định đặc tính của vật liệu

Hình thái bề mặt của vật liệu được xác định bằng phương pháp hiển vi điện tử quét (Scanning Electron Microscope, SEM) thực hiện trên máy Hitachi S4800.

Phương pháp nhiễu xạ tia X (X-ray diffraction, viết tắt XRD) để xác định cấu trúc của vật liệu được tiến hành trên máy Brucker D8 Advance.

Phân tích đặc tính quang học của vật liệu: Khả năng hấp thụ ánh sáng của vật liệu trong vùng sáng 200-800 nm được khảo sát bằng phương pháp quang phổ phản xạ khuếch tán UV (UV-Vis, UV-2100, Shimadzu), đánh giá khả năng phân tách điện tử - lỗ trống (Photoluminescence - HORIBA Fluoromax-4).

Công thức tính năng lượng vùng cấm EgE_gEg của vật liệu xúc tác quang dựa trên bước sóng λ (tính bằng nanomet) là:

$E= hc/ \lambda$

h: Hằng số Planck, 6.626×10^{-34} J.s;

c: Vận tốc ánh sáng trong chân không 3×10^8 m/s;

λ: Bước sóng ánh sáng đo được ở 460 nm, đối chiếu với PL peak;

E = 2.6 eV

Phổ UV chứng minh có khả năng hoạt động trong vùng khả kiến.

2.3. Nghiên cứu nâng cao khả năng kháng khuẩn của vật liệu TiO_2, Ag-TiO_2

Hoạt tính kháng khuẩn của TiO_2, Ag-TiO_2 được nghiên cứu bằng cách sử dụng vi khuẩn Gr(-): *Escherichia coli (ATCC 25922)* bằng phương pháp đếm khuẩn lạc [6]. *E.coli* được nuôi cấy trong 100 mL môi trường Luria Bertani (LB) và ủ ở 37°C, 24 giờ. Dùng pipet, hút 100 µL dung dịch mật độ

E.Coli 10^7 CFU/mL, pH=7, tỉ lệ hàm lượng TiO_2 và Ag-TiO_2 bổ sung là 0,01 g cho vào đĩa thạch LB đã được thanh trùng để nguội ở 40-45^oC, trộn đều bằng cách xoay xuôi, xoay ngược cho vi khuẩn trộn đều vào môi trường. Tiến hành nuôi ở 37°C sau 24 giờ. Quan sát và tính tổng số khuẩn lạc trên các đĩa bằng phương pháp đếm khuẩn lạc (CFU/mL). Thí nghiệm được tiến hành 3 lần lặp [4].

- Số lượng tế bào trong mẫu được tính theo số đơn vị hình thành khuẩn lạc (colony forming unit – CFU) trên ml hoặc g (CFU/ml hoặc CFU/g) theo công thức sau:.

$$N = \frac{\sum C}{(a+0{,}1b).f1.V}$$

∑C: Tổng số khuẩn lạc đếm được trên các đĩa;

a: Số đĩa đếm được ở nồng độ pha loãng thứ nhất;

b: Số đĩa đếm được ở nồng độ pha loãng thứ hai;

f1: Hệ số pha loãng của độ pha loãng thứ nhất;

V: Thể tích dung dịch pha loãng cấy vào đĩa (mL).

Hiệu suất kháng khuẩn được đánh giá theo thời gian (0-60 phút) trong điều kiện sáng/tối và quan sát.

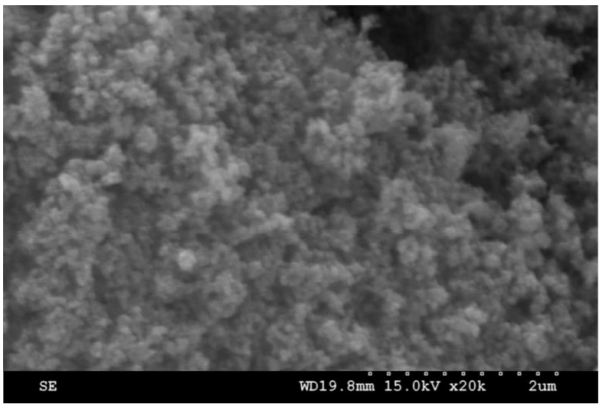
Hiệu suất kháng khuẩn = (A/B) × 100%.

(Giá trị A, B là nồng độ vi khuẩn CFU/m: trước và sau).

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

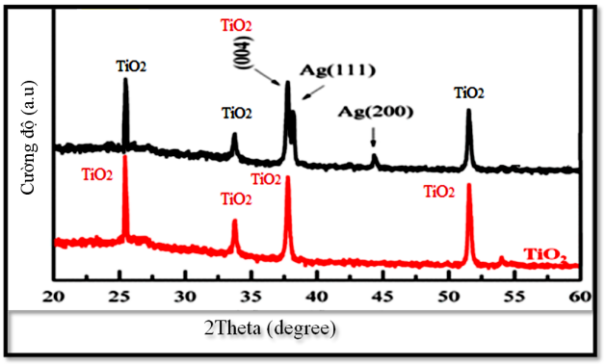
3.1. Phân tích đặc tính của vật liệu Ag-TiO_2

Quan sát cấu trúc bề mặt của vật liệu Ag-TiO_2 ở hình 1 thông qua hình ảnh quét điện tử (SEM) cho thấy vật liệu xuất hiện hai loại hình cầu khác nhau. Các hạt có kích thước lớn hơn được xác định là TiO_2, trong khi các hạt có kích thước nhỏ hơn được cho là các hạt nano Ag xuất hiện ngẫu nhiên kết hợp với TiO_2. Điều này thể hiện sự đa dạng trong cấu trúc và kích thước của bề mặt của vật liệu Ag-TiO_2.



Hình 1. Ảnh SEM của Ag-TiO_2 được chế tạo

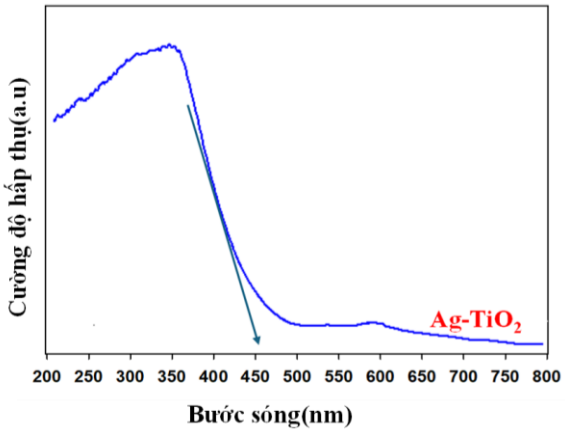
Phân tích XRD của Ag- TiO_2 được thể hiện trong hình 2.



Hình 2. Kết quả XRD của TiO_2 và Ag- TiO_2.

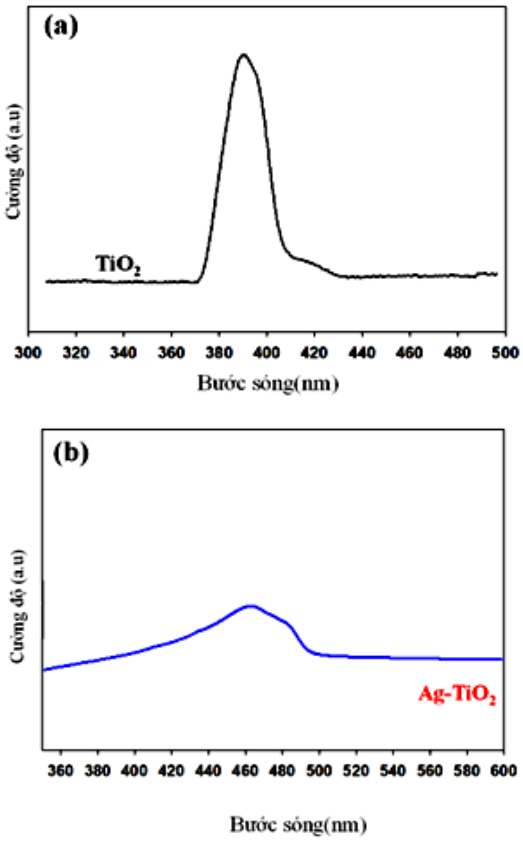
Qua việc quan sát, có thể dễ dàng nhận thấy sự tương đồng trong cấu trúc và tinh thể của cả hai chất xúc tác quang TiO_2 và Ag-TiO_2. Điều này được thể hiện qua các đỉnh ở các góc 2θ là 25.1, 33.2, 37.5 và 52.3°, tương ứng với các pha rutile và anatase trong TiO_2. Ngoài ra, đỉnh của Ag cũng được xác định trong tinh thể của TiO_2, xuất hiện ở vị trí 2θ = 37.6 và 43.2°. Điều này chứng tỏ rằng Ag đã được tích hợp thành công vào cấu trúc của TiO_2, mở ra các triển vọng về hoạt tính và khả năng tương tác trong các ứng dụng quang hóa.

Phổ phản xạ phân tán UV-Vis được sử dụng để xác định độ hấp thụ quang học của Ag-TiO_2. Kết quả thu được trên hình 3.



Hình 3. Phân tích UV-Vis của Ag-TiO_2

Ag-TiO_2 thể hiện một dải hấp thụ ánh sáng rộng hơn trong khoảng bước sóng 350-550 nm. Sự mở rộng này của dải hấp thụ ánh sáng cho thấy rằng Ag-TiO_2 không chỉ giữ lại khả năng hấp thụ ánh sáng UV của TiO_2 mà còn mở rộng khả năng hấp thụ vào vùng khả kiến. Điều này làm nổi bật hoạt tính quang xúc tác của Ag-TiO_2 và tạo ra tiềm năng sử dụng trong các ứng dụng quang hóa.

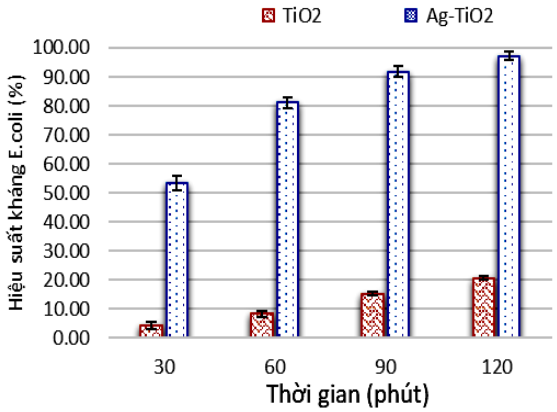


Hình 4. Phân tích PL của TiO_2 và Ag-TiO_2

Nhằm khẳng định hiệu suất phân tách các hạt điện tử của vật liệu đã được đánh giá bằng phương pháp phổ phát quang (PL). Kết quả đo phổ PL được biểu diễn trên hình 4.

Kết quả cho thấy chất xúc tác Ag-TiO_2 thể hiện cường độ PL thấp hơn so với mẫu TiO_2. Điều này rõ ràng chứng tỏ rằng tốc độ tách điện của các hạt mang điện trong hệ Ag-TiO_2 đã được cải thiện đáng kể. Do đó, có thể kết luận rằng sự hiện diện của Ag trong chất xúc tác quang Ag-TiO_2 có thể tăng cường hiệu suất xúc tác quang của vật liệu.

3.2. Nghiên cứu nâng cao khả năng kháng khuẩn của vật liệu Ag-TiO_2

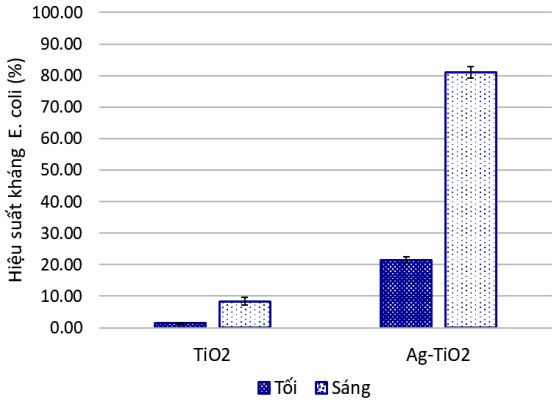


Hình 5. Đánh giá khả năng kháng khuẩn của TiO_2 và Ag-TiO_2 với *E. coli*

Kết quả hình 5 cho thấy sau 120 phút, Ag-TiO_2 có tỷ lệ kháng khuẩn cao hơn 90% đối với mật độ *E. coli*. 10^7 CFU/mL, trong khi TiO_2 thể hiện hiệu suất kháng khuẩn là 20% điều này cho thấy rằng các ion Ag được đưa vào đã cải thiện đáng kể tác dụng kháng khuẩn của TiO_2.

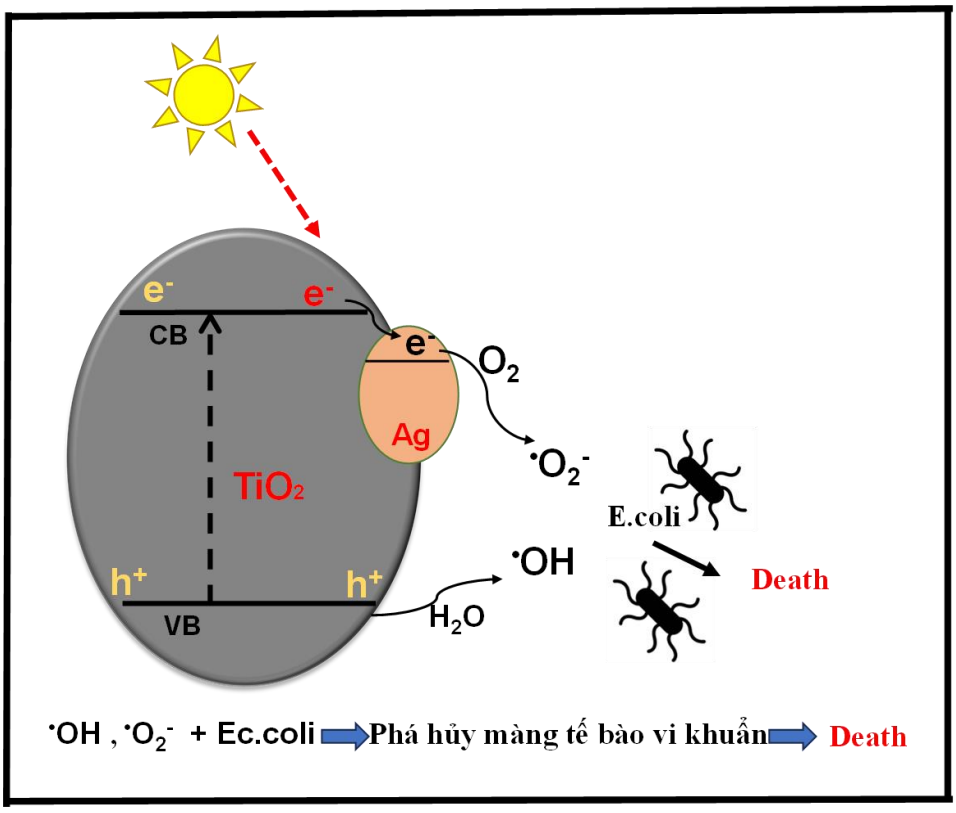
Ngoài ra, chúng tôi còn tiến hành đánh giá hiệu suất xử lý *E. coli* bằng TiO_2 và Ag-TiO_2 trong 60 phút ở điều kiện tối và sáng. Đối với việc xử lý bằng vật liệu TiO_2, trong điều kiện không có ánh sáng, TiO_2 gần như không có khả năng loại bỏ *E.coli* nhưng khi được chiếu sáng, TiO_2 có thể loại bỏ một phần *E.coli* hiệu

suất khoảng 8 %. Với vật liệu Ag-TiO_2 có thể loại bỏ được *E. coli* trong cả 2 điều kiện sáng và tối. Tuy nhiên, hiệu suất xử lý *E. coli* trong điều kiện tối là 20,6% trong khi nó tăng lên 81,3% trong điều kiện sáng (hình 6).



Hình 6: Đánh giá khả năng kháng khuẩn của TiO_2 và Ag-TiO_2 với *E. coli* ở 60 phút trong điều kiện sáng và tối

Theo Sondi và cộng sự đã báo cáo về hoạt động diệt khuẩn của các hạt nano bạc, sự tương tác giữa các hạt nano bạc và các thành phần của màng vi khuẩn gây ra những thay đổi cấu trúc và tổn thương màng, cuối cùng dẫn đến chết tế bào [8]. Tuy nhiên, cơ chế hoạt động diệt khuẩn của các hạt nano bạc vẫn chưa được hiểu rõ. Từ đó, Pal và cộng sự đã đề xuất rằng hoạt động của các hạt nano bạc tương tự như hoạt động của ion bạc. Khi tế bào vi khuẩn tiếp xúc với các hạt nano bạc hấp thụ các ion bạc, ức chế các enzyme hô hấp, tạo điều kiện cho các phản ứng oxy hóa được hình thành từ sự tương tác của e^- và h, do đó ức chế sự phát triển của tế bào như hình 7 [5].



Hình 7. Cơ chế khử khuẩn *E.coli* khi xử lý bởi vật liệu Ag-TiO_2

4. KẾT LUẬN

Kết quả nghiên cứu này cho thấy việc pha tạp Ag đã cải thiện đáng kể hiệu suất quang xúc tác và khả năng kháng khuẩn của vật liệu Ag-TiO_2. Trong điều kiện tối, Ag-TiO_2 thể hiện khả năng kháng *E.coli* khoảng 8% nhưng tỉ lệ này tăng lên hơn 81,3% dưới ánh sáng khả kiến.

Bài báo này sẽ là cơ sở khoa học cho việc phát triển vật liệu xúc tác quang Ag-TiO_2 như một chất kháng khuẩn trong ngành công nghệ thực phẩm.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1] Berger T J, Spadaro J A, Chapin S E and Becker R O, Antimicrob. Agents Chemother. 9 357–8, (2017).

[2] Chamorn Chawengkijwanich, Yasuyoshi Hayata, Development of TiO2 powder-coated food packaging film and its ability to inactivate Escherichia coli in vitro and in actual tests, Int J Food Microbiol, Apr 30; 123(3):288-92, (2008).

[3] Duan Z, Huang Y, Zhang D, Chen S, Electrospinning fabricating Au/ TiO_2 network-like nanofibers as visible light activated photocatalyst. Sci Rep 9:1–8, (2019).

[4] M. Harikishore, M. Sandhyarani, K. Venkateswarlu, Effect of Ag doping on antibacterial and photocatalytic activity of nanocrystalline TiO22 Procedia Mater. Sci,. 6, 557-566, (2014).

[5] Pal S, Tak YK, Song JM. Does the antibacterial activity of silver nanoparticles depend on the shape of the nanoparticles? Studies on gram-negative bacteria Escherichia coli. Applied and Environmental Microbiology;73:1712-1720, (2007).

[6] Sandhyarani, M., Rameshbabu, N., Venkateswarlu, K., Ravisankar, K.V., Ashok, M., Anandan, S., Photocatalytic and Antibacterial Activity of Titanium, Fluorine and Silver Co-substituted Hydroxyapatite. International Journal of Modern Physics: Conference Series 22, 268-277, (2013).

[7] Seery, M.K., George, R., Floris, P., Pillai, S.C., Silver Doped Titanium Dioxide Nanomaterials for Enhanced Visible Light Photocatalysis. Journal of Photochemistry and Photobilogy A: Chemistry 189, 258-263 (2007).

[8] Sondi, I., and B. Salopek-Sondi, Silver nanoparticles as antimicrobial agent: a case study on E. coli as a model for Gram-negative bacteria. J. Colloid Interface Sci. 275:177-182, (2004).

[9] Tang Y., Sun H., Shang Y., Zeng Z., Qin Z., Yin S., Li J., Liang S., G. Lu, Z. Liu, Spiky nanohybrids of titanium dioxide/gold nanoparticles for enhanced photocatalytic degradation and anti-bacterial property, J Colloid Interface Sci, 535, pp. 516-523, (2019).

[10] Zhiwei Zhu, Huanhuan Cai, Da-Wen Sun, Titanium dioxide (TiO2) photocatalysis technology for nonthermal inactivation of microorganism in food, Trends in Food Science & Technology, volume 75, page 23-35, (2018).

Thông tin liên hệ: **Nguyễn Thị Mai Hương**

Điện thoại: 0989.633086 - Email: ntmhuong@uneti.edu.vn

Khoa Công nghệ thực phẩm, Trường Đại học Kinh tế - Kỹ thuật Công nghiệp.

-
-