

NGHIÊN CỨU TỔNG HỢP VẬT LIỆU QUANG XÚC TÁC ĐA OXIT CHỨA $\text{CeO}_2/\text{La}_2\text{O}_3$ TỪ QUẶNG ĐẤT HIẾM VIỆT NAM VÀ HOẠT TÍNH XỬ LÝ VI KHUẨN *VIBRIO PARAHAEMOLYTICUS*, *STAPHYLOCOCCUS AUREUS* TRONG MÔI TRƯỜNG NƯỚC NUÔI TRỒNG THỦY SẢN VÀ CANH TÁC NÔNG NGHIỆP

PREPARATION OF SOLAR PHOTOCATALYST BASED ON MULTI OXIDES CONTAINING $\text{CeO}_2/\text{La}_2\text{O}_3$ FROM VIETNAM RARE EARTH ORES AND THEIR ANTIBACTERIAL ACTIVITIES FOR *VIBRIO PARAHAEMOLYTICUS*, *STAPHYLOCOCCUS AUREUS* IN AQUATIC/AGRICULTURE ENVIRONMENT

Hà Phương Long¹, Nguyễn Thị Nhân¹, Nguyễn Thị Thu An¹, Cao Đình Thanh², Nguyễn Huy Cường², Nguyễn Đức Hải³, Vũ Minh Tân³, Trần Đức Đại⁴, Nguyễn Thị Tuyết⁴, Trần Thị Mỹ Duyên⁵, Hoàng Tùng Dương⁵, Nguyễn Đình Tuyển^{1*}

TÓM TẮT

Vật liệu quang xúc tác mới composite đa oxit $\text{MgO}/\text{ZnO}/\text{TiO}_2/\text{CeO}_2/\text{La}_2\text{O}_3$ chứa oxit $\text{CeO}_2/\text{La}_2\text{O}_3$ từ quặng đất hiếm nhẹ Việt Nam tại Đông Pao, Lào Cai được tổng hợp bằng thủy nhiệt áp suất thường. Cấu trúc vật liệu composite được đặc trưng bằng phương pháp XRD, SEM, UVvis, FTIR, EDX, XRF. Hoạt tính quang xúc tác và hiệu suất ức chế các vi khuẩn *Vibrio Parahaemolyticus* (VP), *Staphylococcus Aureus* (XSA) dưới ánh sáng mặt trời mô phỏng khi sử dụng riêng biệt cũng như khi kết hợp với thuốc sát khuẩn Chlorpyrifos Ethyl đã được đánh giá. Các kết quả cho thấy vật liệu quang xúc tác composite đa oxit $\text{MgO}/\text{ZnO}/\text{TiO}_2/\text{CeO}_2/\text{La}_2\text{O}_3$ có hiệu suất ức chế vi khuẩn rất cao 95% với liều lượng 1g/l trong thời gian xử lý 24 giờ với cường độ ánh sáng $880\mu\text{W}/\text{cm}^2$. Kết quả cho thấy vật liệu quang xúc tác đa năng này có triển vọng thay thế việc sử dụng các thuốc kháng sinh, thuốc sát khuẩn, thuốc bảo vệ thực vật trong việc kiểm soát bệnh dịch, bệnh hại trong nuôi trồng thủy sản và canh tác cây trồng.

Từ khóa: Quặng đất hiếm Việt Nam, *vibrio parahaemolyticus*, *staphylococcus aureus*, đa oxit.

ABSTRACT

Solar photocatalysts based on multi oxides composite $\text{MgO}/\text{ZnO}/\text{TiO}_2/\text{CeO}_2/\text{La}_2\text{O}_3$ was hydrothermal synthesis using Vietnam rare earth ores from Dong Pao, Lao Cai. Photocatalysts samples with nanomet structures were hydrothermal synthesized in strong alkali medium and characterized by XRD, TEM, SEM, FTIR, EDX, XRF. Their inhibited solar photocatalytic activity for *Vibrio Parahaemolyticus* (VP), *Staphylococcus Aureus* (XSA) in separated also in combinations together Chlorpyrifos Ethyl pesticides were estimated under solar light irradiation. It was demonstrated an excellent inhibited bacterial efficiency about 95%, material dose 1g/l for 24 hour irradiation, light intensity $880\mu\text{W}/\text{cm}^2$. The results showed bacterial photocatalytic inhibition by photocatalysis method and these photocatalytic materials have potential applications as alternative way to use for control bacterial diseases in aquatic/agriculture cultivation.

Keywords: Vietnam rare earth ores, antibacterial multicomponent oxides photocatalysts, *vibrio parahaemolyticus*, *staphylococcus aureus*, aquatic cultivation environment.

¹Viện Hóa học, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

²Viện Công nghệ Xạ hiếm

³Trường Đại học Công nghiệp Hà Nội

⁴Trường Đại học Tân Trào

⁵Trường Trung học phổ thông chuyên Tuyên Quang

*Email: tuyenndvast@gmail.com

Ngày nhận bài: 22/10/2020

Ngày nhận bài sửa sau phản biện: 12/12/2020

Ngày chấp nhận đăng: 23/12/2020

1. MỞ ĐẦU

Vật liệu quang xúc tác đã và đang được phát triển mạnh không chỉ ứng dụng trong xử lý các ô nhiễm môi trường do các chất hóa học, thuốc bảo vệ thực vật mà còn ứng dụng trong xử lý vi khuẩn, nấm bệnh trong canh tác cây trồng nông nghiệp [1,2]. Trong môi trường nước nuôi trồng thủy hải sản và ngành nuôi biển nói chung các bệnh dịch do vi khuẩn, nấm gây nên tác hại vô cùng lớn tới năng suất và chất lượng sản phẩm đặc biệt các vi khuẩn *Vibrio Parahaemolyticus* (VP), *Staphylococcus Aureus* (XSA) [3-5]. Một phương pháp khử trùng mới thân thiện môi trường, phù hợp với thủy sinh để thay thế các thuốc kháng sinh, các chất sát khuẩn, thuốc bảo vệ thực vật là áp dụng vật liệu quang xúc tác để xử lý các mầm bệnh sinh học trong nuôi thủy hải sản và cây trồng nông nghiệp [6]. Cơ chế quang xúc tác và ức chế các tế bào vi khuẩn, nấm trong môi trường nước gồm hai con đường: một là hình thành các gốc tự do OH hydroxyl/ anion O_2^- superoxide [6] và quá trình peroxy hóa lipid, biến đổi protein hoặc tổn thương DNA [7, 8]; hai là sự tiếp xúc trực tiếp giữa các tế bào vi sinh vật và các hạt quang xúc tác cũng gây nên các tương tác dẫn đến sự bất hoạt và gây chết của tế bào [9]. Cả hai cách hoạt động của quang xúc tác dẫn đến triển vọng ứng dụng cao trong nông nghiệp và ngành nuôi biển. Trong nghiên cứu này chúng tôi trình bày một số kết quả nghiên cứu chế tạo vật liệu quang xúc tác mới trên cơ sở composit đa oxit MgO/ZnO/TiO₂ chứa oxit CeO₂/La₂O₃ từ quặng đất hiếm nhẹ Việt Nam tại Đông Pao, Lào Cai để xử lý vi khuẩn *Vibrio Parahaemolyticus* (VP), *Staphylococcus Aureus* (XSA) trong môi trường nước nuôi thủy sản và canh tác cây trồng [10-15]. Vật liệu quang xúc tác kiểu composit đa oxit MgO/ZnO/TiO₂/CeO₂/La₂O₃ có hoạt tính ánh sáng mặt trời, không gây độc cho tôm cá và cây trồng [10,16-20] tận dụng nguồn năng lượng ánh sáng mặt trời nhiệt đới phù hợp với điều kiện canh tác ngành nuôi biển và nông nghiệp Việt Nam.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Hóa chất

Các hóa chất thương mại được sử dụng trong thực nghiệm mà không cần xử lý gồm: Titanium dioxide (KA100, 98%, Korea), Natri hydroxit (NaOH, 98% China), Magie dioxide (MgO₂, 98%, China), Kẽm dioxide (ZnO₂, 95%, Việt Nam), Chlorpyrifos Ethyl (Aldrich -Sigma), Quặng đất hiếm Việt Nam tại Đông Pao, Lào Cai chứa 25% TREO (Viện Công nghệ Xạ hiếm, Viện Năng lượng Nguyên tử Việt Nam), Cerium dioxide (CeO₂, Việt Nam), Lanthanum oxide (La₂O₃, Việt Nam).

2.2. Tổng hợp vật liệu

Tổng hợp vật liệu HH (TiO₂/MgO/ZnO)

HH được tổng hợp theo phương pháp hồi lưu thủy nhiệt như sau: cân 292g NaOH cho vào 730ml nước cất, khuấy đều 30 phút thu được hỗn hợp trong suốt. Sau đó cho thêm 29,7g hỗn hợp rắn gồm TiO₂, MgO, ZnO rồi đem siêu âm hỗn hợp trên trong vòng 1 giờ. Tiếp theo cho hỗn hợp vào bình cầu cổ nhám và lắp sinh hàn, để hỗn hợp ổn định nhiệt trong 24 giờ. Hỗn hợp sau phản ứng đem lọc,

rửa nhiều lần bằng nước cất đến pH = 7 trước khi đem sấy ở nhiệt độ 150°C trong 3 giờ, sau đó nung ở 450°C trong 6 giờ. Sản phẩm dạng bột trắng thu được ký hiệu là HH.

Tổng hợp vật liệu HHQDH (TiO₂/MgO/ZnO/La₂O₃/CeO₂)

HHQDH được tổng hợp theo phương pháp hồi lưu thủy nhiệt như sau: cân 292g NaOH cho vào 730ml nước cất, khuấy đều 30 phút thu được hỗn hợp trong suốt. Sau đó cho thêm 29,7g hỗn hợp rắn gồm TiO₂, MgO, ZnO và 5% quặng đất hiếm Đông Pao (25% TREO: La₂O₃, CeO₂), siêu âm hỗn hợp trên trong vòng 1 giờ. Tiếp theo cho hỗn hợp vào bình cầu cổ nhám và lắp sinh hàn, để hỗn hợp ổn định nhiệt trong 24 giờ. Hỗn hợp sau phản ứng đem lọc, rửa nhiều lần bằng nước cất đến pH = 7 trước khi đem sấy ở nhiệt độ 150°C trong 3 giờ, sau đó nung ở 450°C trong 6 giờ. Sản phẩm dạng bột trắng thu được ký hiệu là HHQDH.

2.3. Các phương pháp đặc trưng vật liệu

Các mẫu vật liệu được đặc trưng bằng các kỹ thuật phổ hồng ngoại (FTIR) trên máy Impact-410 (Đức). Phương pháp đẳng nhiệt hấp phụ - giải hấp phụ N₂ (BET) đo tại Viện Hóa học, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam. Phổ tán xạ năng lượng tia X (EDX) được đo trên máy Jeol-JMS 6490. Ảnh hiển vi điện tử truyền qua phân giải cao (HRTEM) được đo bằng máy H-7500 (HITACHI, Nhật Bản tại Viện Khoa học Vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam). Phổ hấp thụ electron UV-Vis của mẫu được đo trên máy GBC Instrument-2885 trong vùng bước sóng từ 200 - 800nm (Phòng Hóa lý bề mặt, Viện Hóa học, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam). Phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD), phổ được đo trên máy Shimadzu XRD-6100 với tia phát xạ CuK α có bước sóng $\lambda = 1,5417\text{\AA}$ tại Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội, Phân tích xác định thành phần mẫu quặng đất hiếm trên thiết bị quang phổ phát xạ XRF tại Liên đoàn Địa chất Xạ hiếm và Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

2.4. Phương pháp đánh giá khả năng xử lý vi khuẩn (VP và XSA) dùng riêng biệt vật liệu quang xúc tác HH, HHQDH

Đánh giá khả năng diệt khuẩn trong điều kiện không chiếu sáng: Cân chính xác lần lượt 100mg vật liệu HH, HHQDH cho vào trong cốc có chứa 100ml dung dịch nhiễm khuẩn XSA/VP, khuấy với tốc độ 500 vòng phút trong thời gian khuấy 15 phút để phân tán đều vật liệu huyền phù sau đó để yên không khuấy trộn trong 24 giờ. Các mẫu lỏng được xác định mật độ bào tử tại thời điểm ban đầu và thời điểm sau xử lý bằng vật liệu sau 24 giờ.

Đánh giá khả năng diệt khuẩn khi chiếu sáng ánh sáng mặt trời mô phỏng: Tiến hành tương tự như trên nhưng có chiếu đèn Kosmetec Brauner Typ-826 cường độ 880 μ W/cm².

Xác định mật độ vi khuẩn trước và sau xử lý, hiệu suất ức chế theo phương pháp của Nissui (trình bày ở phần dưới).

2.5. Phương pháp đánh giá hiệu ứng tương hỗ của hệ thống vật liệu quang xúc tác kết hợp thuốc bảo vệ thực vật Chlorpyrifos-ethyl xử lý vi khuẩn

Chuẩn bị dung dịch Chlorpyrifos-ethyl và dung dịch nhiễm khuẩn XSA/VP: Cân chính xác 10mg Chlorpyrifos-

ethyl hòa tan với 1000ml dung dịch nhiễm khuẩn XSA/VP lấy từ nước nuôi tôm thực tế.

Đánh giá khả năng diệt khuẩn trong bóng tối: Cân chính xác lần lượt 100mg vật liệu HH, HHQDH cho vào trong cốc có chứa 100ml dung dịch Chlorpyrifos-ethyl 10ppm, khuấy với tốc độ 500 vòng/phút trong thời gian khuấy 15 phút để phân tán đều vật liệu huyền phù sau đó để yên không khuấy trộn trong 24 giờ. Các mẫu lỏng được xác định mật độ bào tử tại thời điểm ban đầu và thời điểm sau xử lý bằng vật liệu sau 24 giờ.

Đánh giá khả năng diệt khuẩn khi chiếu sáng bằng ánh sáng mặt trời mô phỏng: Tiến hành tương tự như trên nhưng có chiếu đèn Kosmetic Brauner Typ-826 cường độ 880μW/cm².

Xác định mật độ vi khuẩn trước và sau xử lý, hiệu suất ức chế theo phương pháp của Nissui (trình bày ở phần dưới).

2.6. Phương pháp xác định mật độ vi khuẩn và hiệu suất ức chế bằng sử dụng đĩa thạch khô của NISSUI (Japan)

Lấy 1ml dung dịch từ các cốc thí nghiệm chứa vi khuẩn cho lên các đĩa NISSUI (XSA), NISSUI (VP) đặt các đĩa trong tủ ấm nhiệt độ 35°C trong 24 giờ. Xác định mật độ bào tử trên các đĩa và đếm số lượng bào tử qua kính hiển vi, tính toán hiệu suất ức chế vi khuẩn (%) theo công thức:

$$\text{Hiệu suất ức chế vi khuẩn } X = (C_0 - C_t) / C_0, (\%)$$

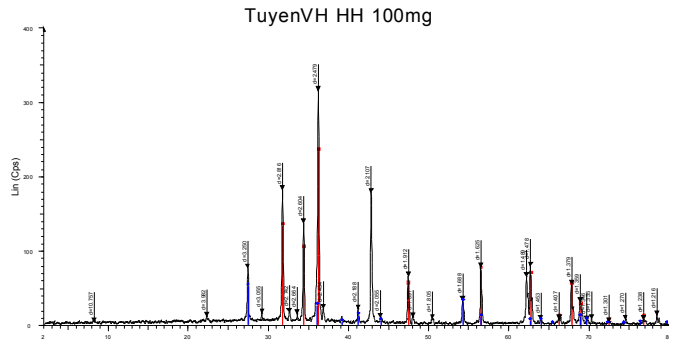
Trong đó: C₀ là số lượng bào tử vi khuẩn ban đầu hiển thị trên đĩa, C_t là số lượng bào tử vi khuẩn sau thời gian (t) của thí nghiệm hiển thị trên đĩa. Khi giá trị X càng cao thì khả năng ức chế vi sinh của vật liệu càng tốt.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

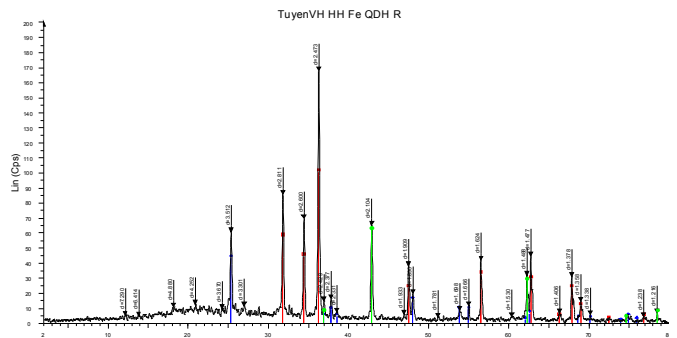
3.1. Các đặc trưng của vật liệu quang xúc tác HH và HHQDH

Các đặc trưng phổ XRD (hình 1) cho thấy các mẫu vật liệu composit HH và HHQDH có các thành phần pha tinh thể của các dạng oxit tại góc 2θ ZnO (31,5^o - 34,3^o - 36,2^o - 46,5^o và 48,2^o); MgO (36,0^o - 44,2^o), TiO₂ anatase/rutile (25,2^o - 31,5^o - 48,2^o). Tuy nhiên trên phổ không phát hiện các pic đặc trưng cho tinh thể CeO₂, La₂O₃ có thể do hàm lượng các oxit đất hiếm trong mẫu rất nhỏ [11, 12, 19]. Các đặc trưng phổ FTIR (hình 3) thể hiện cấu trúc các nhóm chức bề mặt của mẫu HH và HHQDH (có và không có CeO₂ và La₂O₃) hầu như không thay đổi, tuy nhiên tại mẫu HHQDH xuất hiện đám phổ cường độ thấp ở vùng sóng 1352cm⁻¹, 2150cm⁻¹ - 2450cm⁻¹ và sự dịch chuyển các đám phổ tại 1037cm⁻¹ - 1447cm⁻¹ có thể do tồn tại các dạng liên kết Ce-O, La-O làm tăng tính kỵ nước bề mặt của vật liệu chứa oxit CeO₂/La₂O₃ [9, 10, 12].

Thành phần nguyên tố các mẫu HH được phân tích bằng phương pháp EDX (hình 2) và mẫu HHQDH do có các nguyên tố đất hiếm hàm lượng thấp nên cần dùng phương pháp XRF (hình 3). Tỷ lệ thành phần nguyên tố của mẫu vật liệu được tổng hợp qua quá trình thủy nhiệt là tương ứng với tỷ lệ thành phần hỗn hợp ban đầu chứng tỏ các hạt composit ZnO/MgO/TiO₂/CeO₂/La₂O₃ được hình thành đều đặn. Điều đó cũng được nhận thấy rõ trên ảnh SEM của các mẫu (hình 5).

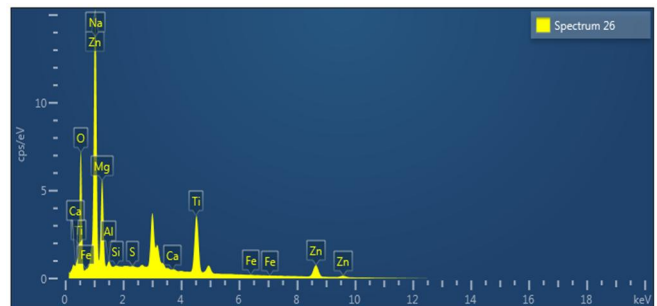


A)



B)

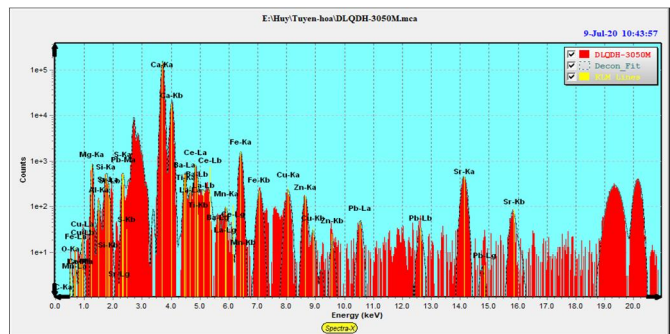
Hình 1. XRD của vật liệu A-HH, B-HHQDH



Hình 2. EDX của vật liệu HH

Bảng 1. Thành phần hóa học mẫu HH

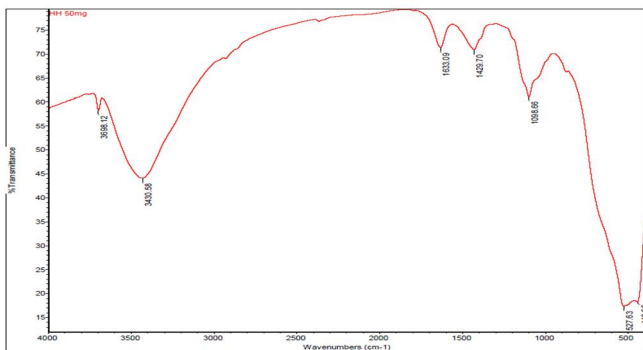
Components	O	Mg	Ti	Zn
% Weight	28,88	9,57	16,66	39,45
% Atomic	52,34	11,41	10,09	17,50



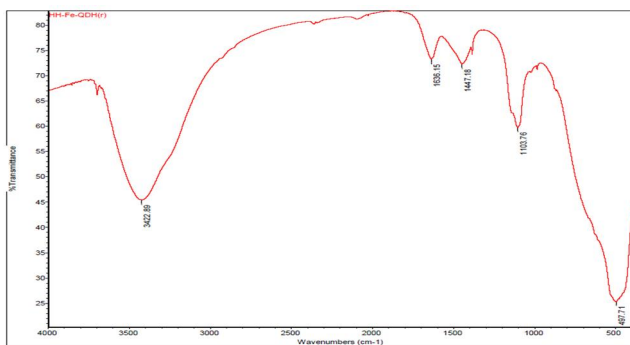
Hình 3. Phổ XRF của vật liệu HHQDH

Bảng 2. Thành phần hóa học mẫu HHQDH

Components	O	Mg	Ti	Zn	Ce	La
% Weight	32,10	8,76	14,36	35,04	0,36	0,19
% Atomic	53,36	9,58	7,97	14,26	0,10	0,07

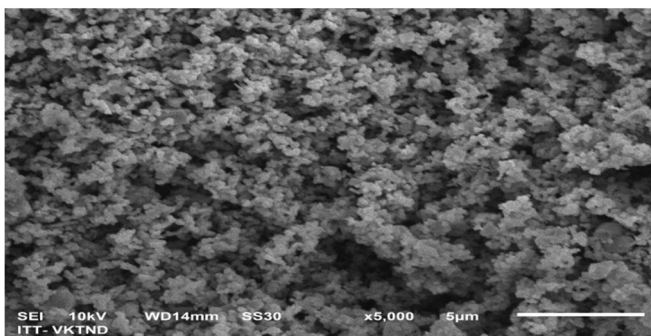


A)

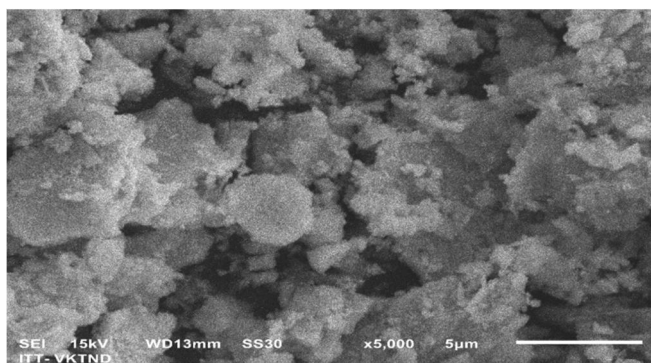


B)

Hình 4. FTIR của vật liệu HH (A), HHQDH (B)



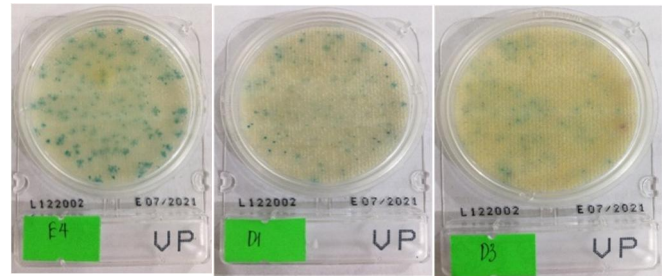
A)



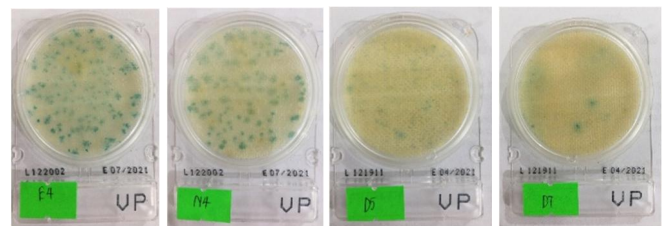
B)

Hình 5. SEM của vật liệu HH (A), HHQDH (B)

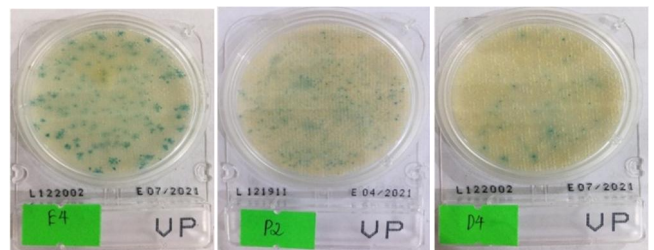
3.2. Kết quả đánh giá hoạt tính diệt khuẩn *vibrio parahaemolyticus*, *staphylococcus aureus* trên vật liệu quang xúc tác HH, HHQDH dưới ánh sáng mặt trời sau 24 giờ



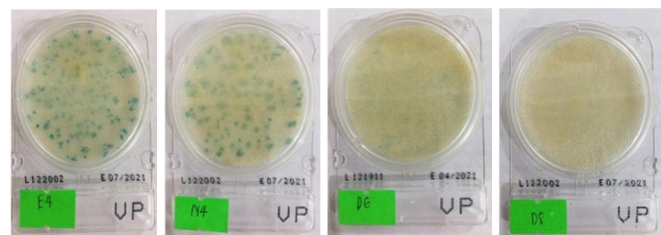
Hình 6. Mật độ của vi khuẩn VP được xử lý bằng vật liệu HH: Mật độ vi khuẩn trong các mẫu: Mẫu ban đầu dung dịch nhiễm khuẩn (E4), 100mg vật liệu HH/100ml nước nhiễm khuẩn - Không chiếu sáng (D1), 100mg vật liệu HH/100ml nước nhiễm khuẩn - Chiếu sáng (D3). Cường độ sáng 888µW/cm²



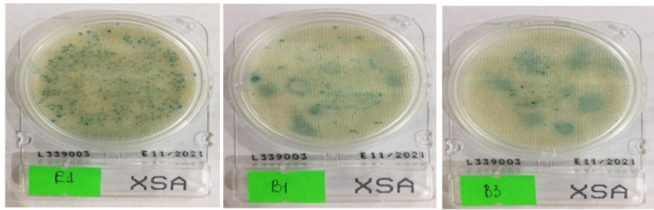
Hình 7. Mật độ của vi khuẩn VP sau khi được xử lý bằng vật liệu HH kết hợp với TBVT: Mật độ vi khuẩn VP trong các mẫu: Mẫu ban đầu trong dung dịch nhiễm khuẩn (E4), Chlorpyrifos-ethyl nồng độ 10ppm (N4), có vật liệu HH - Không chiếu sáng 1g/l + Chlorpyrifos-ethyl 10ppm (D5), có vật liệu HH - Có chiếu sáng 1g/l + Chlorpyrifos-ethyl 10ppm (D7). Sau 24 giờ xử lý với cường độ sáng 888µW/cm²



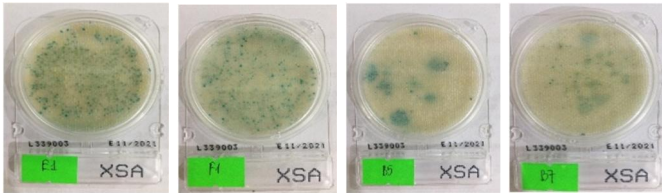
Hình 8. Mật độ của vi khuẩn VP khi được xử lý bằng vật liệu HHQDH: Mật độ vi khuẩn VP ban đầu dung dịch nhiễm khuẩn (E4), với 100mg vật liệu HHQDH/100ml nước nhiễm khuẩn -Không chiếu sáng (P2), 100mg vật liệu HHQDH/100ml nước nhiễm khuẩn - Chiếu sáng (D4). Cường độ sáng 888µW/cm²



Hình 9. Mật độ của vi khuẩn VP sau khi được xử lý bằng vật liệu HH QDH kết hợp với TBVT: Mật độ vi khuẩn VP trong các mẫu: Mẫu ban đầu trong dung dịch nhiễm khuẩn (E4), Chlorpyrifos-ethyl nồng độ 10ppm (N4), có vật liệu HHQDH - Không chiếu sáng 1g/l + Chlorpyrifos-ethyl 10ppm (D6), có vật liệu HHQDH - Có chiếu sáng 1g/l + Chlorpyrifos-ethyl 10ppm (D8). Sau 24 giờ xử lý với cường độ sáng 888µW/cm²

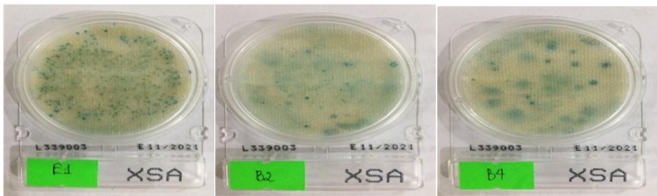


Hình 10. Mật độ của vi khuẩn XSA khi được xử lý bằng vật liệu HH: Mật độ vi khuẩn XSA ban đầu trong dung dịch nhiễm khuẩn (E1), 100mg vật liệu HH/100ml nước nhiễm khuẩn -Không chiếu sáng (B1), 100mg vật liệu HH/100ml nước nhiễm khuẩn - Chiếu sáng (B3). Cường độ sáng 888 μ W/cm²

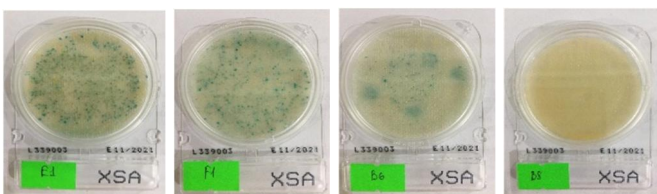


Hình 11. Mật độ của vi khuẩn XSA sau khi được xử lý bằng vật liệu HH kết hợp với TBVTV

Mật độ vi khuẩn XSA trong các mẫu: Mẫu ban đầu trong dung dịch nhiễm khuẩn (E1), Chlorpyrifos-ethyl nồng độ 10ppm (F1), có vật liệu HH - Không chiếu sáng 1g/l + Chlorpyrifos-ethyl 10ppm (B5), có vật liệu HH - Có chiếu sáng 1g/l + Chlorpyrifos-ethyl 10 ppm (B7). Sau 24 giờ xử lý. Cường độ sáng 888 μ W/cm²



Hình 12. Mật độ của vi khuẩn XSA khi được xử lý bằng vật liệu HHQDH: Mật độ vi khuẩn XSA ban đầu trong dung dịch nhiễm khuẩn (E1), 100mg vật liệu HHQDH/100ml nước nhiễm khuẩn -Không chiếu sáng (B2), 100mg vật liệu HHQDH/100ml nước nhiễm khuẩn - Chiếu sáng (B4). Cường độ sáng 888 μ W/cm²

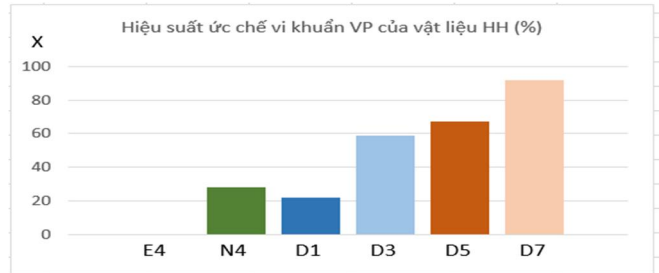


Hình 13. Mật độ vi khuẩn XSA trên vật liệu HH xử lý bằng vật liệu HHQDH kết hợp với TBVTV: Mật độ vi khuẩn XSA trong các mẫu: Mẫu ban đầu trong dung dịch nhiễm khuẩn (E1), Chlorpyrifos-ethyl nồng độ 10ppm (F1), có vật liệu HHQDH - Không chiếu sáng 1g/l + Chlorpyrifos-ethyl 10ppm (B6), có vật liệu HHQDH - Có chiếu sáng 1g/l + Chlorpyrifos-ethyl 10ppm (B8). Sau 24 giờ xử lý. Cường độ sáng 888 μ W/cm²

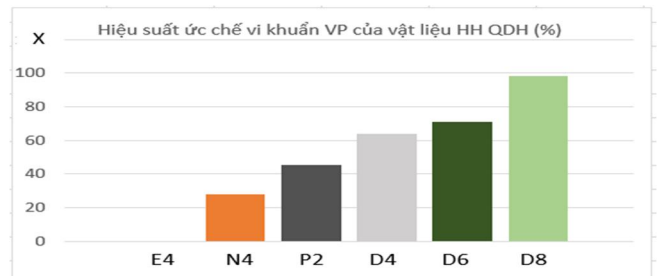
3.3. Hoạt tính diệt khuẩn (XSA) trên vật liệu quang xúc tác HH và HHQDH

Từ các kết quả nghiên cứu đánh giá hiệu suất hoạt hóa vi khuẩn (VP), (XSA) thể hiện trên các hình ảnh và biểu đồ từ hình 6-17 và bảng 3 cho thấy vai trò của các oxit đất hiếm CeO₂ và La₂O₃ của các mẫu quang xúc tác HH, HHQDH và đặc biệt hiệu ứng quang xúc tác trong hoạt hóa và xử lý

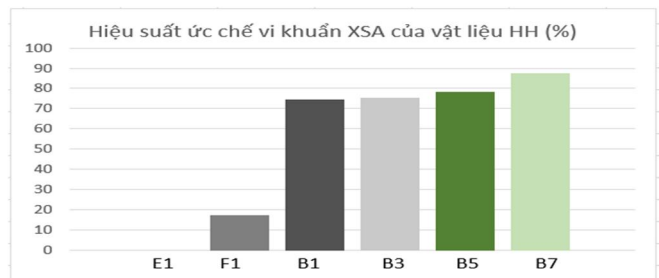
các vi khuẩn gây bệnh rất nguy hại trong môi trường nước nuôi trồng thủy hải sản và canh tác cây trồng nông nghiệp.



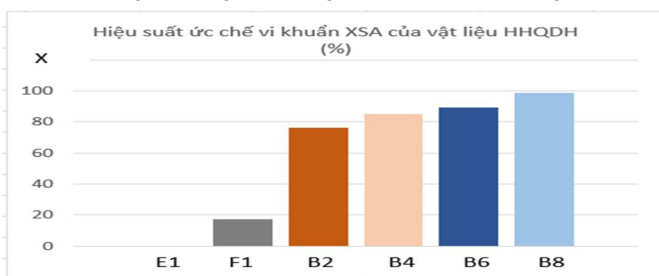
Hình 14. Hoạt tính diệt khuẩn VP trên vật liệu HH: Mật độ vi khuẩn dung dịch trước xử lý (E4); 100ml E4 + Chlorpyrifos-ethyl 10ppm (N4); 100ml E4 + 100mg HH - Không chiếu sáng (D1); 100ml E4 + 100mg HH - Chiếu sáng (D3); 100mg HH + 100ml N4 - Không chiếu sáng (D5); 100mg HH + 100ml N4 - Chiếu sáng (D7)



Hình 15. Hoạt tính diệt khuẩn VP trên vật liệu HHQDH: Mật độ vi khuẩn dung dịch trước xử lý (E4); 100ml E4 + Chlorpyrifos-ethyl 10ppm (N4); 100ml E4 + 100mg HHQDH - Không chiếu sáng (P2); 100ml E4 + 100mg HHQDH - Chiếu sáng (D4); 100mg HHQDH + 100ml N4 - Không chiếu sáng (D6); 100mg HHQDH + 100ml N4 - Chiếu sáng (D8)



Hình 16. Hoạt tính diệt khuẩn XSA trên vật liệu HH: Mật độ vi khuẩn dung dịch trước xử lý (E1); 100ml E1 + Chlorpyrifos-ethyl 10ppm (F1); 100ml E1 + 100mg HH - Không chiếu sáng (B1); 100ml E1 + 100mg HH - Chiếu sáng (B3); 100 mg HH + 100ml F1 - Không chiếu sáng (B5); 100mg HH + 100ml F1 - Chiếu sáng (B7)



Hình 17. Hoạt tính diệt khuẩn XSA trên vật liệu HHQDH: Mật độ vi khuẩn dung dịch trước xử lý (E1); 100ml E1 + Chlorpyrifos-ethyl 10ppm (F1); 100ml E1 + 100mg HHQDH - Không chiếu sáng (B2); 100ml E1 + 100mg HHQDH - Chiếu sáng (B4); 100mg HHQDH + 100ml F1 - Không chiếu sáng (B6); 100mg HHQDH + 100ml F1 - Chiếu sáng (B8)

Bảng 3. So sánh hiệu suất ức chế vi khuẩn của một số vật liệu

Vật liệu	Vi khuẩn	Thực nghiệm	Hiệu suất ức chế vi khuẩn, (%)	Tài liệu liên quan
Nano tube Ag/AgBr/P25	E.Coli	0,05g/l, đèn UV 250W, môi trường nước cất	92%	[21]
Nano tube TiO ₂	E.Coli	0,05g/l đèn UV 250W, môi trường nước cất	42%	[21]
Nano tube ZnO	E.Coli	0,5g/l, đèn UV 250W, môi trường nước cất	85%	[22]
(TiO ₂ /MgO/ZnO)	E.Coli	1g/l, môi trường nước ao nuôi thủy sản (Nam Định), 880μW/cm ²	~100%	Công trình này
(TiO ₂ /MgO/ZnO/La ₂ O ₃ /CeO ₂)	E.Coli	1g/l, môi trường nước ao nuôi thủy sản (Nam Định), 880μW/cm ²	~100%	Công trình này

4. KẾT LUẬN

Đã tổng hợp thành công vật liệu quang xúc tác dạng nano composite đa oxit HHQDH và vật liệu HH sử dụng trực tiếp nguồn quặng oxit đất hiếm ở Đông Pao, Lào Cai, Việt Nam bằng phương pháp thủy nhiệt dưới áp suất thường thay thế nguồn Cerium và Lanthan tinh khiết đắt tiền. Vật liệu quang xúc tác dạng nano composite đa oxit HHQDH và vật liệu HH có hoạt tính khử khuẩn cao đối với vi khuẩn *Vibrio Parahaemolyticus* (VP), *Staphylococcus Aureus* (XSA), hiệu suất ức chế vi khuẩn của mẫu HH QDH cao hơn rõ rệt 12% so với mẫu HH chứng minh vai trò của các oxit đất hiếm CeO₂ và La₂O₃ trong ức chế các tế bào vi khuẩn. Đặc biệt dưới ánh sáng mặt trời với hiệu ứng quang xúc tác thì khả năng ức chế vi khuẩn tăng tới 25% - 30% so với không chiếu sáng. Hiệu ứng tương hỗ (synergistic effect) khi kết hợp vật liệu quang xúc tác và thuốc bảo vệ thực vật (Chlorpyrifos-ethyl) thể hiện rõ rệt trong xử lý vi khuẩn VP, XSA trong khi đồng thời nồng độ thuốc bảo vệ thực vật cũng giảm rõ rệt do tác dụng của quá trình quang xúc tác (trình bày tiếp ở công trình khác). Các kết quả trên đã mở ra một phương pháp rất mới trong xử lý vi khuẩn gây bệnh và dư lượng thuốc bảo vệ thực vật trong nước nuôi trồng thủy sản cũng như canh tác cây trồng trên cơ sở vật liệu quang xúc tác thế hệ mới chứa CeO₂ và La₂O₃ từ quặng đất hiếm Việt Nam.

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu này được ủng hộ bởi Chương trình hỗ trợ hoạt động nghiên cứu khoa học cho nghiên cứu viên cao cấp, mã số NCVCC 06.06/20-20, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1]. Vicente Rodríguez-González, Chiaki Terashima, Akira Fujishima, 2019. *Applications of photocatalytic titanium dioxide-based nanomaterials in sustainable agriculture*. Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews 40, 49-67.

[2]. Alia Servin, Wade Elmer, Arnab Mukherjee, Roberto De la Torre-Roche, Helmi Hamdi, Jason C. White, Prem Bindraban, Christian Dimkpa, 2015. *A review of the use of engineered nanomaterials to suppress plant disease and enhance crop yield*. Journal of Nanoparticle Research, February 2015.

[3]. Joanne Gamage McEvoy, Zisheng Zhang, 2014. *Antimicrobial and photocatalytic disinfection mechanisms in silver-modified photocatalysts under dark and light conditions*. Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews 19, 62-75

[4]. Li Zhang, Jian-hui Yan, Min-jie Zhou, Yan-ping Yu, Ye Liu, You-nian Liu, 2014. *Photocatalytic degradation and inactivation of Escherichia coli by ZnO/ZnAl₂O₄ with heteronanostructures*. Trans. Nonferrous Met. Soc. China 24, 743-749.

[5]. John L. Burba, Parker, Tim L. Oriard, Issaquah, 2010. *Apparatus and process for treating an aqueous solution containing biological contaminants*. United States.

[6] Yang Hou, Xinyong Li, Qidong Zhao, Guohua Chen, Colin L. Raston, 2012. *Role of Hydroxyl Radicals and Mechanism of Escherichia coli Inactivation on Ag/AgBr/TiO₂ Nanotube Array Electrode under Visible Light Irradiation*. Environ. Sci. Technol., 46, 4042-4050.

[7]. Baoping Zhang, Bo Li, Shuting Gao, Yiting Li, Rui Cao, Jingyang Cheng, Ruiping Li, Errui Wang, Yumeng Guo, Kailiang Zhang, Jun Liang, Bin Liu, 2020. *Y-doped TiO₂ coating with superior bioactivity and antibacterial property prepared via plasma electrolytic oxidation*. Materials & Design.

[8]. Luping Yang, Xining Wang, Hongqian Nie, Lijun Shao, Guoling Wang, Yongjun Liu, 2016. *Residual levels of rare earth elements in freshwater and marine fish and their health risk assessment from Shandong, China*. Marine Pollution Bulletin 107, 393-397.

[9]. Lorenzo Rossi, Weilan Zhang, Leonardo Lombardini, Xingmao Ma, 2016. *The impact of cerium oxide nanoparticles on the salt stress responses of Brassica napus L.**. Environmental Pollution 219, 28e36.

[10]. S. Parvathy, B. R. Venkatraman, 2017. *Synthesis and Characterization of Various Metal Ions Doped CeO₂ Nanoparticles Derived from the Azadirachta Indica Leaf Extracts*. Chemical Science Transactions, 6(4), 513-522.

[11]. Franz Goecke, Vilem Zachleder, Milada Vitova, 2015. *Rare Earth Elements and Algae: Physiological Effects, Bioremediation and Recycling*. Springer International Publishing Switzerland, 339-363.

[11]. Hamaad R. Ahmad, Muhammad Zia-ur-Rehman, Muhammad I. Sohail, Muhammad Anwar ul Haq, Hinnan Khalid, Muhammad A. Ayub, Gohar Ishaq, 2018. *Effects of Rare Earth Oxide Nanoparticles on Plants*. Nanomaterials in Plants, Algae and Microorganisms, 2018.

[12]. Su Zhao, Yingyu Zhao, Shuang, 2012. *The Antibacterial Property of La³⁺/ZnO Rare Earth Compound Antibacterial Imitation Porcelain Paint*. Advanced Materials Research Vols, 512-515.

[13]. S. Parvathy, B. R. Venkatraman, 2017. *Synthesis and Characterization of Various Metal Ions Doped CeO₂ Nanoparticles Derived from the Azadirachta Indica Leaf Extracts*. Chemical Science Transactions 6(4), 513-522.

[14]. Taegyung Kang, Young Geon Kim, Dokyoon Kim, Taeghwan Hyeon, 2019. *Inorganic nanoparticles with enzyme-mimetic activities for biomedical applications*. Coordination Chemistry Reviews, 2019.

[15]. Niu Chunji, Wang Zhong, Niu Yingjun 2006. *Fish bait additive of complexes of rare earth and lactic acid, as well as preparation method*. CN1600148A.

[16]. Shulin Ji, Guodong Liu, Liangliang Yin, Lide Zhang and Changhui Ye, 2009. *Synthesis of rare-earth ions doped ZnO nanostructures with efficient host-guest energy transfer*. Chinese Academy of Sciences 113, 37, 16439-16444

[17]. Wenbing Yuan, Jackie O'Connor, Stuart L. James, 2010. *Mechanochemical synthesis of homo- and hetero-rare-earth(III) metal-organic frameworks by ball milling*. CrystEngComm, 3515-3517.

[18]. Yasushi Takai, Fukui-ken, Toshihiko Tsukatani, Fukui-ken, 2004. *Rare earth hydroxide and method for the preparation thereof*. United States Patent.

[19]. Jianbo Liang, Renzhi Ma, Takayoshi Sasaki, 2014. *Layered rare earth hydroxides (LREHs): synthesis and structure characterization towards multifunctionality*. The Royal Society of Chemistry.

[20]. Ying Xin, Zhongpeng Wang, Yongxin Qi, Zhaoliang Zhang, Shuxiang Zhang, 2010. *Synthesis of rare earth (Pr, Nd, Sm, Eu and Gd) hydroxide and oxide nanorods (nanobundles) by a widely applicable precipitation route*. Journal of Alloys and Compounds 507, 105-111.

[21]. Xiaoping Wang, Yuxin Tang, Zhong Chenb, Teik-Thye Lim, 2012. *Highly stable heterostructured Ag-AgBr/TiO₂ composite: a bifunctional visible-light active photocatalyst for destruction of ibuprofen and bacteria*. J. Mater. Chem., 22, 23149

[22]. Kezhen Qi, Xiaohan Xing, Amir Zada, Mengyu Li, Qing Wang, Shu-yuan Liu, Huaxiang Lin, Guangzhao Wang, 2020. *Transition metal doped ZnO nanoparticles with enhanced photocatalytic and antibacterial performances: Experimental and DFT studies*. Ceramics International Volume 46, Issue 2, 1494-1502.

AUTHORS INFORMATION

**Ha Phuong Long¹, Nguyen Thi Nhan¹, Nguyen Thi Thu An¹,
Cao Dinh Thanh², Nguyen Huy Cuong², Nguyen Duc Hai³,
Vu Minh Tan³, Tran Duc Dai⁴, Nguyen Thi Tuyet⁴,
Tran Thi My Duyen⁵, Hoang Tung Duong⁵, Nguyen Dinh Tuyen¹**

¹Institute of Chemistry, VAST

²Institute for Technology of Radioactive and Rare Elements

³Hanoi University of Industry

⁴Tan Trao University

⁵Tuyen Quang High School for the Gifted