

# NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO SƠN KHÁNG KHUẨN TỪ VẬT LIỆU NANOCOMPOSITE ZnO/PORPHYRIN DỰA TRÊN PHẢN ỨNG QUANG XÚC TÁC

RESEARCH ON MANUFACTURING ANTIBACTERIAL PAINT  
FROM NANOCOMPOSITE ZnO/ PORPHYRIN MATERIALS BASED ON PHOTOCATALYST REACTION

Nguyễn Khánh Chi<sup>1</sup>,  
Đỗ Hà Linh<sup>1</sup>, Phạm Minh Kiên<sup>2\*</sup>

DOI: <http://doi.org/10.57001/huiv5804.2024.392>

## TÓM TẮT

Hiện nay, các loại sơn kháng khuẩn có giá rất cao do sử dụng vật liệu nano bạc, hoặc hiệu quả thấp do sử dụng nano TiO<sub>2</sub> chỉ có thể sử dụng tia UV (chiếm 5% lượng ánh sáng khả kiến). Các loại sơn sử dụng hoạt chất kháng khuẩn từ nguồn nguyên liệu thiên nhiên (polyphenol, isoprenoid, tinh dầu, các kháng sinh tự nhiên) lại có thời gian sử dụng quá ngắn, không phù hợp để ứng dụng trong sơn (thời gian sử dụng của sơn thường tối thiểu 5 năm). Do đó, nhóm nghiên cứu chế tạo vật liệu nanocomposite ZnO/porphyrin có hoạt tính kháng khuẩn cao, giá thành thấp, thời gian sử dụng dài và ứng dụng trong sơn kháng khuẩn.

**Từ khóa:** ZnO/porphyrin nanocomposite, sơn kháng khuẩn, nano TiO<sub>2</sub>.

## ABSTRACT

Currently, antibacterial paints have very high prices due to the use of expensive nano silver materials, or are low effective due to the use of nano TiO<sub>2</sub> which can only use UV rays (accounting for 5% of visible light). Paints that use antibacterial active ingredients from natural raw materials (polyphenols, isoprenoids, essential oils, natural antibiotics) have too short a shelf life and are not suitable for application in paint (use time). Use of wall paint for at least 5 years). Therefore, the group proposed to research and manufacture ZnO/porphyrin nanocomposite materials with high antibacterial activity, low price, long usage time and application in antibacterial paint.

**Keywords:** ZnO/porphyrin nanocomposite, antibacterial paint, nano TiO<sub>2</sub>.

<sup>1</sup>Lớp 10A3, Trường Trung học Vinschool Imperia, Hải Phòng

<sup>2</sup>Trường Trung học Vinschool Imperia, Hải Phòng

\*Email: v.kienpm1@vinschool.edu.vn

Ngày nhận bài: 13/5/2024

Ngày nhận bài sửa sau phản biện: 07/9/2024

Ngày chấp nhận đăng: 28/11/2024

## 1. MỞ ĐẦU

Chất lượng môi trường không khí tại Việt Nam nói chung đang rơi vào tình trạng đáng báo động. Theo như thống kê của Tổ chức Y tế thế giới (WHO), trong mỗi năm có tới 7 triệu ca tử vong sớm do phơi nhiễm với sự ô nhiễm không khí. Trong đó bụi mịn PM2.5 chính là nguyên nhân chủ yếu với loại bụi siêu mịn này có thể đi sâu vào trong cơ thể người. Theo ước tính của Viện nghiên cứu ảnh hưởng sức khỏe, thì cứ 10 người có 9 người hít thở không khí có chứa bụi PM2.5 với nồng độ cao hơn 10µg/m<sup>3</sup>. Hiện nay, tại nhiều tỉnh, thành phố có lượng bụi PM2.5 đều vượt mức cho phép theo QCVN 05:2021/BTNMT

Virus, vi khuẩn xuất hiện ngày càng nhiều cộng thêm nhu cầu chăm sóc sức khỏe ngày càng tăng cao, sơn kháng khuẩn là loại sơn đang được quan tâm, nghiên cứu trong việc ứng dụng vào thực tiễn. Với dòng sơn này, ta có thể áp dụng trong các cơ sở chăm sóc y tế và cả nhà dân.

Hiện nay, các loại sơn kháng khuẩn có giá rất cao do sử dụng vật liệu nano bạc đắt đỏ, hoặc hiệu quả thấp do sử dụng nano TiO<sub>2</sub> chỉ có thể sử dụng tia UV (chiếm 5% lượng ánh sáng khả kiến). Các loại sơn sử dụng hoạt chất kháng khuẩn từ nguồn nguyên liệu thiên nhiên (polyphenol, isoprenoid, tinh dầu, các kháng sinh tự nhiên) lại có thời gian sử dụng quá ngắn, không phù hợp để ứng dụng trong sơn (thời gian sử dụng của sơn tường tối thiểu 5 năm).

Do đó, nhóm nghiên cứu tiến hành chế tạo vật liệu nanocomposite ZnO/porphyrin có hoạt tính kháng khuẩn

cao, giá thành thấp, thời gian sử dụng dài và ứng dụng trong sơn kháng khuẩn.

Hoạt chất kháng khuẩn dựa trên cơ chế tiêu diệt vi khuẩn trực tiếp thường có giá thành cao, tuổi thọ ngắn do các hoạt chất được khuếch tán dần lên bề mặt lớp sơn để tiêu diệt vi khuẩn và mất dần theo thời gian.

Hoạt chất kháng khuẩn dựa trên cơ chế phản ứng quang xúc tác thường sử dụng các xúc tác quang phổ biến như  $\text{TiO}_2$ . Cơ chế này tận dụng năng lượng ánh sáng để kích hoạt các electron trong vật liệu xúc tác, chuyển từ vùng hóa trị lên vùng dẫn. Vì vậy, ở vùng hóa trị sẽ tồn tại các lỗ trống (hole) mang điện tích dương ( $h^+$ ) và ở vùng dẫn sẽ tồn tại các electron tự do mang điện tích âm ( $e^-$ ). Cặp electron-lỗ trống này sẽ tham gia vào các phản ứng oxy hóa khử, hình thành nên các gốc tự do hoạt động mạnh mẽ, đóng vai trò tiêu diệt vi khuẩn. Nhược điểm của hoạt chất  $\text{TiO}_2$  là năng lượng vùng cấm (năng lượng cần thiết để kích hoạt các electron) lớn, do đó vật liệu chỉ sử dụng được ánh sáng UV (chiếm 5% trong ánh sáng mặt trời). Vì vậy, hiệu quả sử dụng của vật liệu  $\text{TiO}_2$  thấp và ít được ứng dụng cho sơn kháng khuẩn. Tuy nhiên, ưu điểm của cơ chế này là tuổi thọ của sơn kháng khuẩn rất cao vì xúc tác gần như không bị mất đi trong quá trình hoạt động.

Nano ZnO được biết đến như một hoạt chất kháng khuẩn theo cơ chế tiêu diệt vi khuẩn trực tiếp (mặc dù hiệu quả không cao như nano bạc nhưng có giá thành rẻ hơn nhiều), và đồng thời đóng vai trò làm xúc tác quang tương tự như  $\text{TiO}_2$ . Phần lớn các loài động vật và thực vật tồn tại trên trái đất là kết quả của một họ hợp chất gọi là porphyrin, thường được sử dụng trong các quá trình như hấp thụ ánh sáng, vận chuyển khí, và xúc tác. Lấy cảm hứng từ đó, rất nhiều công nghệ sử dụng clorin và porphyrin tổng hợp để mô phỏng quá trình quang hợp, đòi hỏi các phân tử với các tính chất quang và oxy hóa khử đa dạng. Ngoài ra, vật liệu trên cơ sở porphyrin, do dễ dàng tổng hợp với nhiều chức năng đa dạng của hệ porphyrin oxy hóa, cũng như có các tính chất lý hóa đặc trưng đã được sử dụng rộng rãi cho mục đích này.

Kết hợp hai yếu tố này, nhóm tác giả đặt vấn đề nghiên cứu chế tạo vật liệu lai nanocomposite ZnO/porphyrin làm hoạt chất kháng khuẩn trên cơ chế xúc tác quang cho sơn kháng khuẩn thân thiện môi trường, có giá thành thấp và hiệu quả sử dụng cao.

## 2. THỰC NGHIỆM

### 2.1. Hóa chất và vật liệu sử dụng trong nghiên cứu

- Loại porphyrin được sử dụng trong dự án này là Tetrakis(4-carboxyphenyl) porphyrin (TCPP) được mua từ hãng Shanghai Macklin Biochemical Company.

- Dung dịch amoniac, Zn-  $(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (99%), hexamethylene tetramine ( $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ , 99%), hydrochloric acid (HCl, 99%), sodium hydroxide (NaOH, 99%), ethanol (99%), and NaClO (99%) đều sử dụng của hãng Xilong Chemicals (Trung Quốc).

### 2.2. Chế tạo vật liệu và sơn

#### 2.2.1. Tổng hợp vật liệu nano ZnO

Quy trình tổng hợp nano ZnO được áp dụng từ một nghiên cứu trước đây. Chi tiết như sau: 2,19g kẽm axetat (0,012mol) và 0,7g hexametylen tetramin (0,005mol) được hòa tan trong 100mL nước cất hai lần bằng máy khuấy từ. Độ pH của dung dịch được điều chỉnh về 8 bằng cách sử dụng dung dịch amoniac. Dung dịch thu được được đổ vào nồi hấp và trải qua quá trình thủy nhiệt trong 24 giờ ở nhiệt độ  $150^\circ\text{C}$ . Kết tủa được lọc chân không, sau đó rửa kỹ bằng nước và làm khô qua đêm trong tủ sấy. Các hạt nano ZnO thu được bằng cách nung bột khô ở  $400^\circ\text{C}$  trong 3 giờ trong khí  $\text{N}_2$ .

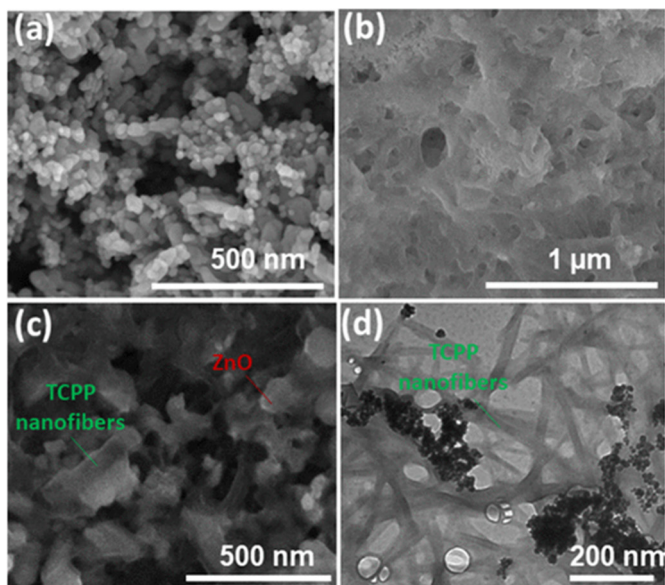
#### 2.2.2. Tổng hợp vật liệu nanocomposite ZnO/porphyrin (ZnO/TCPP)

Composite sợi nano ZnO/TCPP được tổng hợp bằng phương pháp tự lắp ráp tái kết tủa (self-assembly). Dung dịch porphyrin thu được bằng cách hòa tan 8mg tiền chất TCPP trong 2mL NaOH 0,2M. Nano ZnO được thêm vào dung dịch TCPP với tỷ lệ TCPP/ZnO là 1:15. Các dung dịch hỗn hợp được phân tán trong bể rửa siêu âm trong 20 phút để thu được hỗn hợp ZnO / TCPP đồng nhất. Sau đó, 0,1M HCl đã được thêm từng giọt và khuấy liên tục để thu được dung dịch có pH = 7. Kết tủa được thu nhận bằng cách ly tâm, rửa bằng nước cất, và sau đó được làm khô hoàn toàn.

### 2.3. Các phương pháp nghiên cứu đặc trưng vật liệu

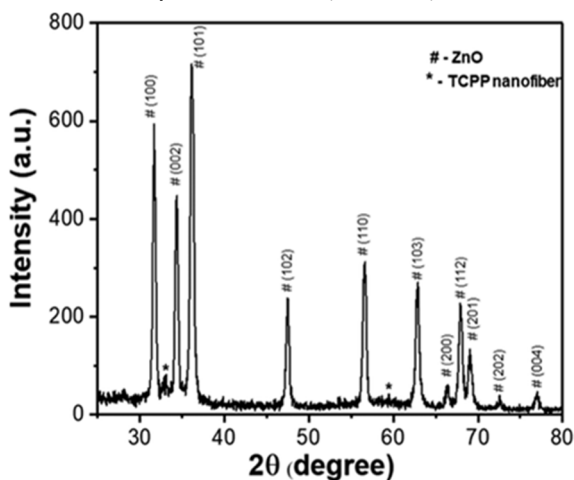
Hình thái vật liệu được nghiên cứu qua ảnh kính hiển vi điện tử quét (SEM) trên máy Hitachi S-4600, Nhật Bản. Kết quả chụp được thể hiện ở hình 1.

Hình thái của các hạt nano ZnO, sợi nano TCPP tồn tại tự do và sợi nano ZnO / TCPP đã được quan sát bằng cách sử dụng SEM, và các hình ảnh được thể hiện trong hình 1. ZnO có dạng hạt đều đặn với đường kính trung bình xấp xỉ  $35 \pm 5\text{nm}$  như quan sát trong hình 1a. TCPP tự do có cấu trúc một chiều với đường kính khoảng 40nm và chiều dài vài micromet (hình 1b). Khi các sợi nano TCPP đơn phân được lắp ráp trên bề mặt của ZnO, hình thái của chúng được duy trì và được tích hợp tốt với các hạt nano ZnO trong hỗn hợp (hình 1c). Hình ảnh hiển vi điện tử truyền qua (TEM) (hình 1d) khẳng định thêm sự hình thành của composite sợi nano ZnO/TCPP.



Hình 1. Ảnh SEM của (a) hạt nano ZnO, (b) sợi nano TCPP được lắp ráp tự do, (c) ảnh SEM, và (d) ảnh TEM của hỗn hợp sợi ZnO / TCPP

Cấu trúc vật liệu tổng hợp được nghiên cứu qua phổ nhiễu xạ tia X (XRD), được đo trên máy X'Pert PRO PANalytical (Malvern, Hà Lan) có nguồn bức xạ Cu Kα 0,15405nm. Kết quả đo XRD được thể hiện ở hình 2.



Hình 2. Phổ nhiễu xạ tia X của vật liệu nano ZnO/TCPP

Độ kết tinh của các vật liệu trong vật liệu tổng hợp sợi nano ZnO/TCPP được khảo sát bằng cách sử dụng phổ nhiễu xạ tia X (XRD), và dạng nhiễu xạ được trình bày trong hình 2. Mẫu XRD của hỗn hợp cho thấy các đỉnh nhiễu xạ ở góc  $2\theta = 32; 35; 36,7; 48; 56,2; 63; 66,7; 67,8; 69; 72,5$  và  $78,2^\circ$  tương ứng với các mặt phẳng (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112), (201), (004), and (202) của tinh thể ZnO dạng wurtzite (pattern số 00-036-1451). Công thức Debye - Scherrer được sử dụng để tính kích thước trung bình của các hạt nano ZnO dựa trên vị trí và chiều rộng peak. Kích thước trung bình được tính toán của các hạt nano ZnO là khoảng 34

nm, tương quan với kích thước trung bình quan sát được trong ảnh SEM. Ngoài ra, mẫu XRD của hỗn hợp chứa các đỉnh nhiễu xạ cường độ cao ở khoảng  $33$  và  $59^\circ$  (được biểu thị bằng dấu hoa thị), được cho là do các sợi nano TCPP, cho thấy rằng TCPP tổng hợp là tinh thể. Những kết quả này càng chứng minh sự tích hợp hiệu quả của các hạt nano ZnO trong ma trận sợi nano TCPP. Độ kết tinh và kích thước của tổ hợp sợi nano ZnO/TCPP không bị thay đổi sau quá trình tổ hợp.

**2.4. Nghiên cứu hoạt tính kháng khuẩn của vật liệu chế tạo**

Chủng vi khuẩn (*E. coli*) được hoạt hóa trước ở  $37^\circ\text{C}$  trong 24 giờ trong môi trường MHA. Đĩa giấy, tiết trùng đường kính 6mm, 1 mg vật liệu được đặt lên bề mặt thạch chứa sẵn huyền dịch vi khuẩn nồng độ  $10^8\text{CFU/ml}$ . Sau đó đem nuôi ở trong 24 giờ. Một mẫu trong bóng tối và một mẫu được chiếu sáng dưới ánh sáng mặt trời mô phỏng bằng đèn xenon 300W. Kích thước vòng kháng khuẩn (D) chính là khoảng mà vi sinh vật không thể phát triển được. Kích thước vòng kháng khuẩn càng lớn thì khả năng kháng khuẩn của vật liệu càng cao và ngược lại. Hoạt tính ức chế khuẩn được đánh giá bằng cách đo bán kính (BK) vòng ức chế vi sinh vật bằng công thức:

$$BK = D - d \text{ (mm)}$$

Trong đó: D: đường kính vòng vô khuẩn; d: đường kính đĩa giấy tiết trùng.

Kết quả nghiên cứu hoạt tính kháng khuẩn được thể hiện trên bảng 1.

Bảng 1. Kết quả nghiên cứu khả năng kháng khuẩn của nanocomposite ZnO/porphyrin

	Mẫu đối chứng (không có hoạt chất kháng khuẩn)	Mẫu chứa ZnO/porphyrin
Không có ánh sáng		
Chiếu sáng đèn xenon 300W		

Kết quả từ bảng 1 cho thấy, nanocomposite ZnO/porphyrin có hoạt tính kháng khuẩn thấp trong điều kiện không có ánh sáng. Vòng tròn kháng khuẩn có đường kính 1,3cm. Điều này được giải thích do sự có mặt của hoạt chất kháng khuẩn nano ZnO, có khả năng phá vỡ màng tế bào và tiêu diệt vi khuẩn trực tiếp. Khi được chiếu sáng dưới ánh sáng mặt trời mô phỏng, vòng tròn kháng khuẩn được gia tăng đáng kể, đường kính vòng tròn kháng khuẩn tăng lên 3,5cm. Kết quả này cho thấy cơ chế quang xúc tác của vật liệu nanocomposite ZnO/porphyrin được kích hoạt khi có điều kiện ánh sáng từ đèn xenon.

### 2.5. Chế tạo sơn kháng khuẩn

Quy trình chế tạo sơn kháng khuẩn được thực hiện theo quy trình sau:

**Bước 1:** Chuẩn bị và cân các nguyên liệu để làm sơn kháng khuẩn: nhựa, bột đá, phá bột, chất bảo quản, phụ gia chống thối, chất tạo màng, nanocomposite Zn/porphyrin (được pha ở các tỷ lệ 1, 2, 3, 4 và 5%).

**Bước 2:** Cho các nguyên liệu vào máy khuấy duy trì tốc độ máy khuấy 1800 vòng/phút đến khi cho hết nguyên liệu vào và duy trì trong thời gian 30 phút.



Hình 3. Khuấy các nguyên liệu

**Bước 3:** Tiến hành đo đạc các thông số



Hình 4. Tiến hành đo các thông số

Đánh giá chất lượng sơn kháng khuẩn

- Xác định tỷ trọng (ASTM D 1475-08)
- Xác định độ nhớt KU bằng máy đo (JIS K 5600-1999(STM2A))
- Xác định độ mịn (ASTM D 1210-10)
- Xác định độ bóng (ASTM D 523-08)
- Xác định độ bám dính nền (TCVN 9349:2012)

Bảng 2. Kết quả chất lượng sơn của các mẫu thử nghiệm

Thông số	Mẫu đối chứng	Mẫu 1%	Mẫu 2%	Mẫu 3%	Mẫu 4%	Mẫu 5%
Độ mịn (µm)	5	5	5	5	5	5
Tỷ trọng (g/cm <sup>3</sup> )	1,16	1,15	1,16	1,17	1,16	1,17
Độ bóng (GU)	82,5	80,3	79,9	79,7	79,3	79,3
Độ bám dính (MPA)	4,5	4,6	4,5	4,6	4,5	4,6
Độ nhớt (KU)	110,3	111	109,7	109,9	110	110,2

Kết quả đánh giá các chỉ tiêu chất lượng của các mẫu sơn thí nghiệm được thể hiện trên bảng 2. Bảng chỉ tiêu đánh giá 5 mẫu sơn thử nghiệm khi pha thêm nanocomposite ZnO/porphyrin với các tỷ lệ từ 1 - 5% khối lượng cho thấy khi pha thêm vật liệu nói trên, các chỉ tiêu chất lượng của sơn không thay đổi nhiều. Duy nhất có chỉ tiêu độ bóng của sơn có xu hướng giảm, tuy nhiên sự suy giảm độ bóng là không đáng kể và không ảnh hưởng đến chất lượng sơn siêu bóng (độ bóng > 60).



Hình 5. Mẫu sơn chế tạo được

### 3. KẾT LUẬN

Qua quá trình nghiên cứu, nhóm tác giả đã tổng hợp thành công vật liệu nanocomposite ZnO/porphyrin có kích thước cỡ 35nm. Vật liệu tổng hợp được có hoạt tính kháng khuẩn cao, đặc biệt trong điều kiện được chiếu sáng. Điều này khẳng định được khả năng kháng khuẩn bằng cơ chế xúc tác quang. Chế tạo thử nghiệm mẫu sơn kháng khuẩn dựa trên công thức sản xuất sơn nội thất siêu bóng của Công ty Cổ phần Sobek. Các mẫu sơn thử nghiệm được nghiên cứu đánh giá chất lượng. Kết quả cho thấy mẫu sơn kháng khuẩn vẫn giữ nguyên được các chỉ tiêu chất lượng của mẫu sơn nguyên bản.

---

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Nguyen Van Dzung, Pham Thi Thuy Loan, Dao Van Luong, Cao The Ha, "Preparation of photocatalyst TiO<sub>2</sub> from ilmenite ore. Part III: Photocatalytic activity for the decomposition of acid orange 10," *Science & Technology Development*, 9, 1, 25-31, 2006. (in Vietnamese)
- [2]. Nguyen Duc Nghia, *Hoa hoc nano - Cong nghe nen va vat lieu nguon*. Publishing House for Science and Technology, Hanoi, 2007
- [3]. Pham Van Tuong, *Vat lieu vo co*. Vietnam National University Press, Hanoi, 2007.
- [4]. A. Adler, F. Longo, J. Finarelli, J. A. Goldmacher, J. Assour, Leonard Korsakoff, "A simplified synthesis for meso-tetraphenylporphine," *J. Org. Chem.*, 32, 476, 1967.
- [5]. Aljabri MD, La DD, Jadhav RW, Jones LA, Nguyen DD, Chang SW, et al., "Supramolecular nanomaterials with photocatalytic activity obtained via self-assembly of a fluorinated porphyrin derivative," *Fuel*, 254:115639, 2019.
- [6]. Asahi R., Morikawa T., Ohwaki T., Aoki K., Taga Y., "Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides," *Science*, 293 (5528), 269–271, 2001
- [7]. Blake D., 2001. *Bibliography of work on the heterogeneous photocatalytic removal of hazardous compounds from water and air - Update Number 4 to October 2001*. Technical Report National Renewable Energy Laboratory
- [8]. Bussi J., Ohanian M., Vázquez M., Dalchiele E.A., "Photocatalytic removal of Hg from solid wastes of chlor-alkali plant," *Journal of Environmental Engineering*, 128 (8), 733-739, 2002.

---

#### AUTHORS INFORMATION

**Nguyen Khanh Chi<sup>1</sup>, Do Ha Linh<sup>1</sup>, Pham Minh Kien<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>10A3 Class, Vinschool Imperia High School, Hai Phong, Vietnam

<sup>2</sup>Vinschool Imperia High School, Hai Phong, Vietnam