ĐÁNH GIÁ VỀ CHẤT XÚC TÁC QUANG TRÊN NỀN TiO_2 TRONG ỨNG DỤNG ĐÓNG GÓI THỰC PHẨM: LOẠI BỎ KHÍ ETHYLENE VÀ KHÁNG KHUẨN

REVIEW ON TiO_2-BASED PHOTOCATALYST FOR FOOD PACKAGING APPLICATION: REMOVAL OF ETHYLENE AND ANTIBACTERIAL

Phạm Thị Thu Hoài[1], Phạm Thị Thu[2]

(1) Hội đồng trường, Trường Đại học Kinh tế - Kỹ thuật Công nghiệp

(2) Khoa Công nghệ thực phẩm, Trường Đại học Kinh tế - Kỹ thuật Công nghiệp

Đến Tòa soạn ngày 05/02/2023, chấp nhận đăng ngày 16/02/2023

Tóm tắt: Các chất xúc tác quang dựa trên TiO_2 đã được ứng dụng rộng rãi trong nhiều lĩnh vực khác nhau như khủng hoảng năng lượng, xử lý môi trường, y tế, xây dựng... Gần đây, các ứng dụng của chất xúc tác quang dựa trên TiO_2 đã phát triển cho ngành công nghiệp thực phẩm như là vật liệu thông minh để bảo quản thực phẩm và tăng hạn sử dụng của thực phẩm.

Trong bài đánh giá này, chúng tôi đánh giá ứng dụng gần đây của chất xúc tác quang TiO_2 trong việc phân hủy khí ethylene để ức chế quá trình chín của trái cây và loại bỏ vi khuẩn. Hiệu suất quang xúc tác trong các điều kiện khác nhau để loại bỏ ethylene và khử khuẩn đã được thảo luận. Cơ chế quang xúc tác trong quá trình phân hủy ethylene, loại bỏ vi khuẩn cũng như tiềm năng ứng dụng của vật liệu trong ngành đóng gói thực phẩm cũng được đề xuất.

Từ khóa: TiO_2, quang xúc tác, khử ethylene, kháng khuẩn, bao bì thực phẩm.

Abstract: TiO_2-based photocatalysts have been widely applied in various fields such as the energy crisis, environment remediation, medical, building, and so on. Recently the applications of TiO_2- based photocatalysts have developed for the food industry as smart materials to store foods and increase the shelf line of foods. In this review, we evaluate the recent application of TiO_2-based photocatalyst for the decomposition of ethylene gas to inhibit fruit ripening as well as antibacterial. The photocatalytic performances under varying conditions for the removal of ethylene and antibacterial were discussed. The mechanism for ethylene degradation, antibacterial, and potential application of TiO_2-based photocatalyst in food packaging have been suggested.

Keywords: Oil film pressure, hydrodynamic bearing, lubrication.

1. GIỚI THIỆU

Với sự phát triển của nền kinh tế từ đầu thế kỉ 21, ngành công nghiệp đóng gói thực phẩm vươn lên trở thành một trong những ngành quan trọng gắn liền với sự phát triển kinh tế - xã hội tại nhiều quốc gia. Việc sử dụng công nghệ bao gói truyền thống như màng PE, màng PVC để bảo quản thực phẩm với đặc tính khó phân hủy đã dẫn đến việc tạo ra một lượng lớn rác thải làm cho vấn đề nhiễm môi trường ngày càng trở nên nghiêm trọng. Bên cạnh đó công nghệ truyền thống còn nhiều mặt hạn chế như thời gian lưu giữ thực phẩm ngắn, một số loại vi khuẩn và chất hữu cơ độc

hại được tạo ra làm cho thực phẩm nhanh chóng bị hư hỏng cũng như mang tới mầm bệnh ảnh hưởng tới sức khỏe người tiêu dùng [5]. Sử dụng màng bọc thực phẩm có hoạt tính xúc tác quang được xem như vật liệu bao gói thông minh trong bảo quản thực phẩm là một hướng nghiên cứu mới đang được quan tâm ở các quốc gia phát triển trên thế giới [4].

Năm 2020, nhóm tác giả Wei, Seidi, Zhang, Jin, & Xiao đã chứng minh rằng việc sử dụng màng chứa xúc tác quang TiO_2 có thể phân hủy ethylene [6]. Điều này đã thu hút sự quan tâm trong các ứng dụng bảo quản trái cây tươi để kéo dài thời hạn sử dụng sau khi thu hoạch. Kaewklin và cộng sự (2018) đã phát triển một màng bọc thực phẩm dựa trên chitosan kết hợp với TiO_2 và sử dụng nó để bao gói cà chua sau thu hoạch [13]. Quả cà chua được bao gói bằng màng chitosan bổ sung 1% TiO_2 cho thấy chất lượng tốt hơn việc sử dụng các loại màng bao gói thông thường khác. Năm 2022, nhóm nghiên cứu của Wanli Zhang đã thành công đưa các tinh thể nano TiO_2 lên trên màng bọc thực phẩm và giúp cho màng bọc có đặc tính kháng khuẩn cũng như khả năng loại bỏ ethylene giúp tăng cường việc bảo quản thực phẩm [23].

Nhóm nghiên cứu của Piyumi Kodithuwakku cũng đã nghiên cứu biến tính TiO_2 phủ lên trên bề mặt của màng bọc thực phẩm nhằm tăng cường hoạt tính xúc tác quang và khả năng bảo quản thực phẩm [14]. Titanium dioxie (TiO_2) được biết đến là chất xúc tác quang phổ biến nhất với các đặc tính như giá thành thấp, hiệu xuất xúc tác cao, không độc hại. Tuy nhiên, năng lượng vùng cấm lớn hơn của TiO_2 (3,2 eV) khiến nó chủ yếu hoạt động trong vùng UV, do đó làm giảm đáng kể hiệu xuất xúc tác quang [20-25]. Để cải thiện hiệu suất quang xúc và mở rộng việc ứng dụng của TiO_2, một số phương pháp như pha tạp với kim loại, phi kim loại, đồng pha tạp với kim loại, đồng pha tạp với kim loại và phi kim loại đã được sử dụng. Trong số đó, pha tạp với kim loại chuyển tiếp và kim loại quý được áp dụng rộng rãi, vì chúng có thể tối đa hóa hiệu suất chuyển điện tử và giảm đáng kể tốc độ tái hợp của lỗ điện tử. TiO_2 pha tạp Cu, Ni, Ag, Pt và Au đã được nghiên cứu để tăng cường hoạt tính quang xúc tác và ứng dụng trong xử lý môi trường, năng lượng tái tạo cũng như một số ứng dụng khác trong ngành công nghiệp thực phẩm, công nghệ hóa mỹ phẩm và dược phẩm [1, 3, 7, 9, 11, 16, 19, 20]. Hình 1 mô tả ứng dụng của TiO_2 trong các lĩnh vực khác nhau bao gồm: năng lượng tái tạo, chuyển đổi hóa học, tác nước tạo ra khí hydro, khử khí CO_2. Bên cạnh đó TiO_2 cũng được sử dụng trong xử lý môi trường, đặc biêt trong quá trình xử lý nước thải và khí thải. Những năm gần đây vật liệu xúc tác quang TiO_2 được phát triển và mở rộng cho các ngành khác nhau như mỹ phẩm (ngăn chặn tia UV), chế tạo vật liệu tự làm sạch, vật liệu diệt nấm mốc và đặc biệt được ứng dụng trong bảo quản thực phẩm.

Các ứng dụng của TiO_2 cũng đã được hiện thực hóa và trở thành sản phẩm thương mại trong một số ngành cụ thể. Việc sử dụng TiO_2 trong ngành công nghiệp thực phẩm đã được quan tâm những năm gần đây và được đưa vào ứng dụng thực tế.

Trong bài đánh giá này, chúng tôi sẽ tập trung vào những ứng dụng của xúc tác quang dựa trên TiO_2 trong ngàng công nghiệp bảo quản thực phẩm, đặc biệt đối với việc loại bỏ khí ethylene, diệt vi khuẩn và nấm trong quá trình bảo quản hoa quả.

2. PHƯƠNG PHÁP TĂNG CƯỜNG HOẠT TÍNH XÚC TÁC QUANG CỦA VẬT LIỆU TiO_2 DƯỚI ÁNH SÁNG KHẢ KIẾN

Thông thường, tính chất quang học của vật

liệu phụ thuộc vào cấu trúc của vật liệu, cụ thể là liên kết giữa các ion/ nguyên tử, sự sắp xếp nguyên tử và kích thước vật lý của vật liệu. Do đó, việc điều chỉnh khả năng hấp phụ ánh sáng khả kiến hay tính chất quang học của vật liệu có thể được thực hiện thông qua phương pháp pha tạp (doping). Cấu trúc của vật liệu xúc tác quang TiO_2 bao gồm nguyên tố kim loại Ti và nguyên tố phi kim O, do đó việc thay thế hai nguyên tố này bằng các nguyên tố kim loại hoặc phi kim phù hợp khác có thể làm tăng cường tính chất quang học của vật liệu (hình 2). Quá trình pha tạp không chỉ tang cường hoạt tính xúc tác quang mà còn có tác dụng giảm thiểu sự tái tổ hợp của electron và lỗ trống được hình thành trong phản ứng quang hóa. Hai phương pháp pha tạp phổ biến được sử dụng là pha tạp với kim loại và phi kim, do đó trong phần thảo luận này sẽ tập chung vào đánh giá hai phương pháp trên.

2.1. Pha tạp với kim loại

Các kim loại thường được sử dụng để tăng hoạt tính xúc tác quang của TiO_2 bao gồm: kim loại chuyển tiếp (Cd, Ni, V); kim loại quý (Ag, Au, Pt); kim loại đất hiếm (La, Ce).

Đối với nhóm kim loại chuyển tiếp, việc thay thế các ions kim loại cho ion Ti^{4+} trong mạng lưới tinh thể của TiO_2 dẫn đến làm giảm khoảng cách và mức năng lượng vùng cấm. Các ions kim loại chuyển tiếp cũng giúp ngăn chặn sự tái tổ hợp của điện tử (e^-) và lỗ trống (h^+) vì chúng đóng vai trò là chất nhận e^- hoặc nhận h^+.

Việc pha tạp TiO_2 với kim loại quý thông qua cơ chế truyền điện tích bề mặt, các ion kim loại quý sau khi được pha tạp vào mạng tinh thể TiO_2 sẽ đóng vai trò như các bẫy điện tử thu e^-, qua đó làm giảm sự tái tổ hợp của điện tử và lỗ trống, giúp tang cường hoạt tính xúc tác quang. Kim loại quý còn có tính chất quang học và quang điện đặc biệt được tạo ra do hiệu ứng cộng hưởng plasmon bề mặt. Do đó sẽ làm tăng tính xúc tác quang và tăng tính cộng hưởng plasmon bề mặt cục bộ của TiO_2. Hiệu ứng này sẽ làm tăng cường sự hấp thụ ánh sáng trong vùng khả kiến cũng như vùng hồng ngoại. Do đó việc pha tạp với kim loại quý sẽ mang đến nhiều ưu điểm cho việc tăng cường hoạt tính xúc tác quang của vật liệu TiO_2 [1,2].

Cuối cùng, việc sử dụng các kim loại đất hiếm để tăng cường hoạt tính xúc tác quang của TiO_2 đã được nghiên cứu. La và Ce được sử dụng khá phổ biến để pha tạp vào mạng tinh thể TiO_2. Do đặc điểm các nguyên tố kim loại này có obitan 4f và 5d, chúng sẽ tạo ra các mức năng lượng mới giữa vùng conduction band và vùng valence band. Mức năng lượng này sẽ thu giữ điện tử electron và dịch chuyển năng lượng vùng cấm làm tăng cường hoạt tính xúc tác quang của TiO_2 [11].

2.2. Pha tạp với phi kim

Sự pha tạp TiO_2 với các nguyên tố phi kim mang lại một số lợi ích như giảm giá thành vật liệu, tăng tính ổn định nhiệt cũng như các vấn đề môi trường khác.

Các phi kim phổ biến được sử dụng để cường hoạt tính xúc tác quang của TiO_2 gồm: N, F, C, P [3,9,16]. Trong đó N là nguyên tố phi kim phù hợp nhất để thay thế cho nguyên tử O trong mạng lưới tinh thể TiO_2. Do N có kích thước nguyên tử nhỏ hơn, cùng với độ ổn định cao có thể dễ dàng thay thế cho nguyên tử O trong mạng tinh thể TiO_2. Quá trình này sẽ dẫn đến các obitan 2p của N được lai hóa với obitain 2p của O, đóng vai trò như bậc thang để chuyển các điện tử e lên vùng dẫn. Do đó việc pha tạp N làm tăng cường khả năng hấp thụ ánh sáng trong vùng khả kiến bằng cách thu hẹp khoảng cách vùng cấm đồng thời làm giảm đáng kể việc tái tổ hợp của điện tử và lỗ

trống, dẫn đến tăng cường hiệu quả xúc tác quang [9].

Pha tạp với nguyên tố F cũng được xem xét do độ âm điện của F cao nên việc thêm F vào mạng tinh thể TiO_2 đã làm thay đổi tính axit bề mặt của vật liệu và chuyển đổi Ti^{4+} thành Ti^{3+}. Quá trình này diễn ra để bù lại sự thiếu hụt về điện tích giữa Ti^{4+} và F^-, đồng thời việc hình thành Ti^{3+} sẽ ngăn chặn sự tái tổ hợp của điện tử và lỗ trống và làm tăng hoạt tính xúc tác quang.

Ngoài ra các nguyên tố C, P và S cũng là những phi kim tiềm năng được sử dụng để biến tính TiO_2 nhằm mở rộng khả năng hấp thụ ánh sáng trong vùng khả kiến và tang hoạt tính xúc tác quang của vật liệu TiO_2.

Một số ví dụ về việc pha tạp TiO_2 với kim loại và phi kim nhằm tăng hoạt tính xúc tác quang được liệt kê trong bảng 1.

3. ỨNG DỤNG VẬT LIỆU XÚC TÁC QUANG TRONG CÔNG NGHIỆP ĐÓNG GÓI THỰC PHẨM

3.1. Ứng dụng của vật liệu xúc tác quang trên nền TiO_2 để loại bỏ khí ethylene và tính khử khuẩn

Hình 2 liệt kê một số vật liệu xúc tác quang TiO_2 -based được ứng dụng trong ngành công nghiệp thực phẩm. Với chức năng chính là loại bỏ khí ethylene, loại bỏ vi khuẩn và nấm, các vật liệu xúc tác quang này đã cho thấy tiềm năng ứng dụng rộng rãi trong việc bảo quản các loại hoa quả khác nhau như chuối, cà chua, cherry. Vật liệu xúc tác quang TiO_2 -based có khả năng loại bỏ hoàn toàn vi khuẩn, ngăn chặn sự phát triển của nấm, qua đó tăng thời hạn sử dụng và độ tươi của các loại quả. Việc sử dụng vật liệu TiO_2 pha tạp với các kim loại như Ag, Au, Cu, Co để sử dụng trong bảo quản thực phẩm chiếm ưu thế hơn và được sử dụng nhiều hơn so với các phi kim (N, F). Điều này có thể do việc pha tạp với kim loại sẽ làm cho vật liệu dễ dàng hấp thụ ánh sáng trong vùng khả kiến, từ đó kích hoạt tính xúc tác quang của vật liệu ngay trong điều kiện thường thông qua việc sử dụng ánh sáng mặt trời mà không cần tới nguồn sáng khác. Đây là một trong những tiềm năng quan trọng để giảm thiểu chi phí bảo quản thực phẩm, tiết kiệm năng lượng từ đó có thể giảm giá thành của thực phẩm.

3.2. Cơ chế phân hủy khí ethylene bởi vật liệu xúc tác quang trên nền TiO_2

Cơ chế phân hủy khí ethylene dựa trên phản ứng của các gốc tự do $HO^{\bullet}$, $\bullet O_2^-$ với phân tử khí ethylene và oxy hóa các phân tử khí ethylen dể tạo ra CO_2 và H_2O (được mô tả trong hình 3).

Dưới sự chiếu xạ của ánh sáng, các e^- sẽ bị kích thích và di chuyển từ vùng dải hóa trị (VB) lên vùng dẫn (CB). Sự di chuyển của e^- sẽ dẫn đến việc hình thành các lỗ trống hole (h^+) tại vùng VB. Thông thường e^- và h^+sẽ dễ dàng tái tổ hợp để trung hòa điện tích. Vì vậy để tăng cường hoạt tính xúc tác quang, các biện pháp nhằm giảm thiểu sự tái tổ hợp của e^- và h^+ cần được thực hiện. Như đã thảo luận ở trên, việc pha tạp TiO_2 với các kim loại, oxit kim loại và phi kim sẽ giúp giải quyết vấn đề này. Việc tăng cường hiệu suất tách điện tử sẽ giúp e^- nhanh chóng di chuyển lên bề mặt chất xúc tác. Tại đây electron sẽ phản ứng với phân tử khí O_2 để tạo ra gốc tự do $^{\bullet}O_2^-$. Cùng thời điểm đó, tại VB, các lỗ trống sẽ kết hợp với phân tử nước để tạo ra gốc tự do $HO^{\bullet}$ [12,14, 16,17,18,20,21,22].

Sự hình thành các gốc tự do với đặc tính oxi hóa mạnh sẽ phân hủy khí ethylene để tạo thành khí CO_2 và nước như được mô tả bởi các phương trình phản ứng dưới đây:

$$O_2+e^- \rightarrow \bullet O_2^- \quad (1)$$

$h^+ + H_2O \rightarrow$ $\bullet OH + H^+$ (2)

$\bullet OH, \bullet O_2^-, h^+ + \text{ethylene} \rightarrow CO_2 + H_2O$ (3)

3.3. Cơ chế loại bỏ vi khuẩn và nấm bởi vật liệu xúc tác quang trên nền TiO_2

Sự phân hủy của vi sinh vật bao gồm vi khuẩn và nấm xảy ra do các phản ứng oxy hóa được hình thành từ sự tương tác của e^- và h^+. Chúng có thể phản ứng trực tiếp với các tế bào vi sinh vật bằng cách phá vỡ màng tế bào, oxy hóa các thành phần của tế bào hoặc làm gián đoạn quá trình chuyển điện tử giữa các màng như trong hình 4.

Sau gốc tự do (ROS) bao gồm $HO^\bullet$, $\bullet O_2^-$ được hình thành. Nó sẽ phá hủy các phân tử sinh học như lipid, protein, axit nucleic (DNA, RNA). Chủ yếu, ROS sẽ tấn công phospholipid trên màng tế bào và cấu trúc tế bào dẫn đến rò rỉ thành phần bên trong, peroxy hóa lipid hoặc làm gián đoạn quá trình chuyển điện tử giữa các màng gây ra cái chết của vi sinh vật, thông qua đó ngăn chặn được sự phát triển của vi khuẩn và nấm [7, 10, 12, 15, 18].

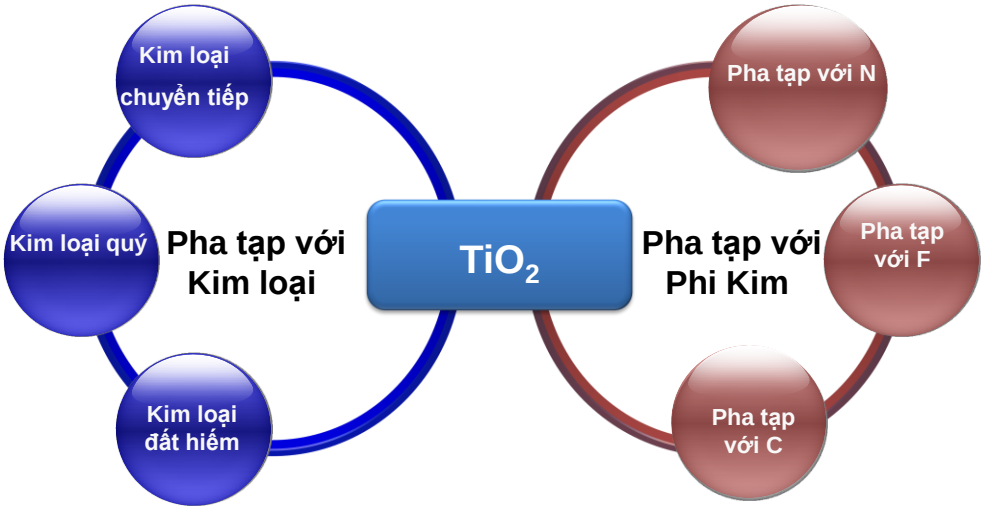


Hình 1. Ứng dụng của xúc tác TiO_2 trong các lĩnh vực khác nhau

Bảng 1. Pha tạp kim loại và phi kim để tang hoạt tính xúc tác quang của TiO_2

Vật liệu	Ưu điểm	Ứng dụng	Tài liệu tham khảo
Cu/TiO_2	- Có thể hoạt động trong vùng khả kiến. - Giảm năng lượng vùng cấm từ 3.2 xuống 2.8 eV.	Tăng hiệu suất loại bỏ vi khuẩn (99.9 % trong vòng 30 phút)	[16]
Ni/TiO_2	- Có thể hoạt động trong vùng khả kiến. - Giảm năng lượng vùng cấm từ 3.1 xuống 2.8 eV.	Tăng khả năng loại bỏ chất kháng sinh cefalexin và tetracycline trong nước (93.6 % cefalexin và 82.5 % tetracycline đã được loại bỏ)	[20]
V/TiO_2	- Có thể hoạt động trong vùng khả kiến. - Giảm năng lượng vùng cấm từ 3.1 xuống 2.3 eV.	Tăng hiệu suất phân hủy khí toluene (80% khí toluene được loại bỏ)	[19]
Au/TiO_2	- Có thể hoạt động trong vùng khả kiến. - Giảm năng lượng vùng cấm từ 3.2 xuống 2.38 eV.	Nâng cao hoạt tính xúc tác quang để loại bỏ vi khuẩn (99.8% vi khuẩn được loại bỏ)	[25]

Vật liệu	Ưu điểm	Ứng dụng	Tài liệu tham khảo
Ag /TiO_2	- Có thể hoạt động trong vùng khả kiến. - Giảm năng lượng vùng cấm từ 3.2 xuống 2.6 eV.	Nâng cao hiệu quả loại bỏ vi khuẩn.	[1]
La/TiO_2	- Có thể hoạt động trong vùng khả kiến. - Giảm năng lượng vùng cấm từ 3.1 xuống 2.64 eV	Nâng cao hiệu quả phân hủy chất ô nhiễm phenol trong nước (93.4% phenol được loại bỏ).	[11]
N/TiO_2	- Có thể hoạt động trong vùng khả kiến. - Giảm năng lượng vùng cấm từ 3.2 xuống 2.39 eV.	Nâng cao khả năng khử khuẩn (81% vi khuẩn được loại bỏ)	[9]
S/TiO_2	Giảm năng lượng vùng cấm từ 3.2 xuống 3.05 eV	Nâng cao hiệu quả loại bỏ vi khuẩn (100% vi khuẩn được loại bỏ sau 90 phút)	[16]
F/TiO_2	Giảm năng lượng vùng cấm từ 3.2 xuống 3.10 eV	Nâng cao hiệu quả loại bỏ chất ô nhiễm hữu cơ rhodamine B trong nước (85% rhodamine B đã được loai bỏ)	[3]

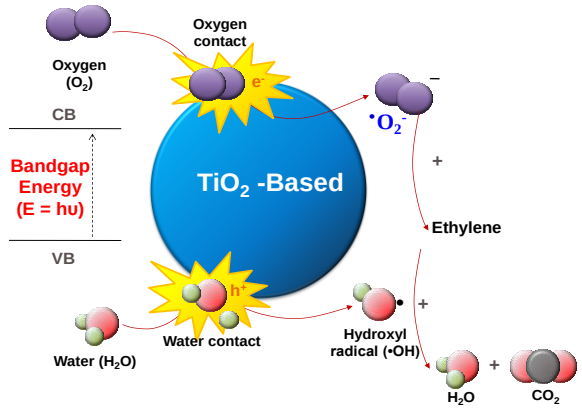


Hình 2. Tăng cường hoạt tính xúc tác quang của vật liệu TiO2 bằng cách pha tạp với kim loại và phi kim

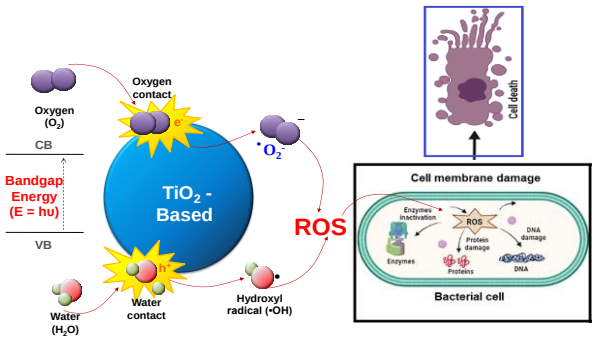
Bảng 2. Tóm tắt một số vật liệu xúc tác quang được sử dụng trong việc đóng gói và bảo quản thực phẩm

Vật liệu	Ứng dụng	Tài liệu tham khảo
TiO_2/ RGO	Loại bỏ vi khuẩn E.coli, P. aeruginosa, S.aureus	[7]
Ag/TiO_2/ GP	Loại bỏ vi khuẩn C.jejuni	[26]

Vật liệu	Ứng dụng	Tài liệu tham khảo
Bi_2WO_6-TiO_2	Phân hủy khí ethylene	[15]
Poly (butylene adipate-coterephthalate)/TiO_2/Ag	Phân hủy khí ethylne, loại bỏ vi khuẩn. Ứng dụng trong việc đóng gói và bảo quản cherry, cà chua dưới ánh sáng khả kiến	[2]
Au-TiO_2/sodium alginate	Loại bỏ vi khuẩn dưới ánh sáng khả kiến. Tiềm năng trong công nghệ bảo quản thực phẩm	[18]
Co-TiO_2/ GO	Loại bỏ vi khuẩn gram. Ứng dụng trong công nghiệp đóng gói thự phẩm	[10]
CuO-TiO_2	Loại bỏ khí ethylene và vi khuẩn. Ứng dụng trong bảo quản chuối. Tiềm năng trong ngành công nghệ đóng gói va fbaor quản thực phẩm	[12]
N- F co-doped TiO_2	Loại bỏ nấm, ức chế sự phát triển của nấm Fusarium dưới ánh sáng khả kiến. Ứng dụng trong bảo quả cà chua	[8]



Hình 3. Cơ chế phân hủy ethylene bởi xúc tác quang trên nền TiO_2



Hình 4. Cơ chế loại bỏ vi khuẩn và nấm bởi xúc tác quang trên nền TiO_2

4. TRIỂN VỌNG ỨNG DỤNG VÀ MẶT HẠN CHẾ CẦN KHẮC PHỤC CỦA VẬT LIỆU QUANG XÚC TÁC TRÊN NỀN TiO_2 TRONG CÔNG NGHỆ THỰC PHẨM

4.1. Triển vọng ứng dụng của vật liệu

Vấn đề an ninh lương thực đã trở nên cấp thiết trên toàn cầu, đặc biệt là việc lãng phí thực phẩm đã làm tổn thất lớn đến nền kinh tế của các quốc gia. Thông thường thực phẩm gồm các loại rau củ quả rất dễ bị hư hại do sự xuất hiện của các vi sinh vật, nấm hoặc khí ethylene. Do đó việc tìm ra phương pháp để loại bỏ các tác nhân này là cần thiết và cấp bách. Công nghệ xử dụng xúc tác quang đã được chứng minh là giải pháp thay thế tiết kiệm năng lượng và tiết kiệm chi phí so với các phương pháp thông thường. Vật liệu xúc tác qunag TiO_2 là một trong những phương pháp mới nổi gần đây, đã được chứng minh có khả năng loại bỏ khí ethylene, khử khuẩn và

loại bỏ nấm một cách hiệu quả.

Quang xúc tác trên nền TiO_2 dưới tác dụng của tia cực tím đã được nghiên cứu như vật liệu tiềm năng để ứng dụng trong bảo quản thực phẩm do giá thành thấp và khả năng oxy hóa cao. Hơn nữa, Cục Quản lý thực phẩm và Dược phẩm Hoa Kỳ đã phê duyệt việc sử dụng titania làm chất phụ gia trong thực phẩm, mỹ phẩm, thuốc và vật liệu tiếp xúc với thực phẩm của con người, điều này chứng minh vật liệu xúc tác quang trên nền TiO_2 không độc hại đối với sức khỏe con người.

Vì vậy tiềm năng của việc sử dụng xúc tác quang dựa trên TiO_2 là rất lớn không chỉ mang lại lợi ích cho ngành công nghệ thực phẩm, giảm thiểu lãng phí thức ăn mà nó còn mang lại lợi ích về kinh tế, môi trường, giảm thiểu nguồn phát thải thực phẩm.

4.2. Những mặt hạn chế cần khắc phục

Là một vật liệu xúc tác quang được sử dụng phổ biến, TiO_2 đã nhận được sự quan tâm nghiên cứu đáng kể. Tuy nhiên, tốc độ tái hợp cao và hoạt tính quang xúc tác thấp dưới ánh sáng khả kiến là những hạn chế lớn làm giảm khả năng ứng dụng thực tế của nó. Do đó, việc tăng cường hoạt tính quang xúc tác của vật liệu này dưới ánh sáng khả kiến cần được quan tâm hơn.

Pha tạp TiO_2 với các kim loại và phi kim đã được nghiên cứu để khắc phục những hạn chế này và đã mang lại hiệu quả cao trong việc hấp thụ ánh sáng cũng như làm tăng cường hoạt tính xúc tác quang trong vùng khả kiến.

Mặc dù có những tiến bộ đáng kể trong nghiên cứu về TiO_2 biến tính, nhưng việc sử dụng các vật liệu nano này trong các ứng dụng liên quan đến thực phẩm vẫn là một thách thức lớn.

Một vấn đề không thể tránh khỏi khác với chất xúc tác quang TiO_2 cải tiến này là khó khăn trong việc tách chất xúc tác ra khỏi hệ thống bao gói sau khi sử dụng và tái sử dụng chất xúc tác quang.

Bên cạnh đó cần phải tăng cường việc tạo ra các gốc tự do (ROS) để vô hiệu hóa các vi sinh vật cũng như phân hủy các chất hữu cơ. Do đó, trong tương lai cần nên tập trung phát triển vật liệu nano TiO_2-basaed kết hợp màng nhựa, lớp phủ… để bảo quản thực phẩm dưới ánh sáng khả kiến với hiệu suất tối ưu mà không có bất kỳ tác dụng độc hại nào.

5. KẾT LUẬN

Đánh giá này cung cấp một cái nhìn tổng quan của những nghiên cứu gần đây về ứng dụng vật liệu xúc tác quang trên nền TiO_2 trong bảo quản thực phẩm do hoạt tính khử ethylene và tính kháng khuẩn của nó. Các vật liệu xúc tác quang dựa trên TiO_2 hoạt động như một tác nhân khử ethylene và kháng khuẩn dưới ánh sáng khả kiến có thể được ứng dụng trong việc bảo quản các loại thực phẩm như rau quả. Tuy nhiên, hầu hết các ứng dụng của vật liệu xúc tác quang trên nền TiO_2 vẫn còn nhiều hạn chế, cần được nghiên cứu mở rộng trong việc bảo quản các loại thực phẩm khác như thịt động vật, hải sản. Việc nghiên cứu phát triển các sản phẩm mới và ứng dụng vật liệu nano TiO_2 pha tạp trong bảo quản thực phẩm cần được phát triển hơn nữa do nó có tiềm năng trong ngành côn nghệ thực phẩm đặc biệt trong việc giảm thiểu lãng phí thực phẩm, góp phần bảo vệ môi trường và giảm thiểu thiệt hại về kinh tế. Để thâm nhập sâu hơn vào lĩnh vực này, sự hợp tác liên ngành giữa các chuyên gia trong các lĩnh vực khoa học vật liệu, kỹ thuật hóa học, hóa học và công nghệ nano là cần thiệt để có những nghiên cứu chuyên sâu về tăng cường ứng dụng hoạt tính quang xúc tác của TiO_2 biến tính trong bảo

quản thực phẩm.

Chúng tôi hy vọng rằng đánh giá ngắn gọn này góp phần thúc đẩy sự nhiệt tình trong việc phát triển các chất xúc tác quang hiệu quả để giải quyết vấn đề liên quan đến an ninh lương thực tại Việt Nam nói riêng và trên thế giới nói chung.

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu này được thực hiện trong nội dung của nhóm nghiên cứu trọng điểm "Nghiên cứu chế tạo vật liệu bao gói thông minh ứng dụng trong bảo quản thực phẩm" theo QĐ số 873/QĐ-ĐHKTKTCN ngày 11/11/2022 của Trường Đại học Kinh tế - Kỹ thuật Công nghiệp.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1] A. Hajjaji, M. Elabidi, K. Trabelsi, A. Assadi, B. Bessais, S. Rtimi, "Bacterial adhesion and inactivation on ag decorated TiO_2-nanotubes under visible light: effect of the nanotubes geometry on the photocatalytic activity". Colloids Surf B Biointerfaces, 170 (2018), 92-98,

[2] C. Cao, Y. Wang, S. Zheng, J. Zhang, W. Li, B. Li, R. Guo, J. Yu, "Poly (butylene adipate-co- terephthalate) /titanium dioxide/silver composite biofilms for food packaging application. LWT (Lebensm-Wiss & Technol)", 109874132 (2020).

[3] C. Li, Z. Sun, R. Ma, Y. Xue, S. Zheng, "Fluorine doped anatase TiO_2 with exposed reactive (001) facets supported on porous diatomite for enhanced visible-light photocatalytic activity", Microporous Mesoporous Mater, 243 (2017), 281-290.

[4] F.D.A., "Points to Consider for the use of Recycled Plastics: Food Packaging, Chemistry Considerations"; FDA Div. of Food Chemistry and Technology Publicat. HP410, Washinghton, DC, May (1992).

[5] G. Haesen, A. Schwarze, "Migration Phenomena in Food Packaging", Commission of EC, (1978).

[6] H. Wei, F. Seidi, T. Zhang, Y. Jin, H. Xiao. "Ethylene scavengers for the preservation of fruits and vegetables: A review". Food Chemistry, 337 (2020), Article 127750.

[7] I.C. Nica, M.S. Stan, M. Popa, M.C. Chifiriuc, G.G. Pircalabioru, V. Lazar, I. Dumitrescu, L. Diamandescu, M. Feder, M. Baibarac. "Development and biocompatibility evaluation of photocatalytic TiO_2/reduced graphene oxide-based nanoparticles designed for self-cleaning purposes", Nanomaterials, 7 (9) (2017), 279.

[8] K. Mukherjee, K. Acharya, A. Biswas, N.R. Jana, " TiO_2nanoparticles co-doped with nitrogen and fluorine as visible-light-activated antifungal agents". ACS Appl Nano Mater, 3 (2) (2020), 2016-2025.

[9] L. Zheng, Q. Shi, X.-Y. Liu. "Induced antibacterial capability of TiO_2 coatings in visible light via nitrogen ion implantation". Trans Nonferrous Metals Soc China, 30 (1) (2020), 171-180.

[10] M. Dhanasekar, V. Jenefer, R.B. Nambiar, S.G. Babu, S.P. Selvam, B. Neppolian, S.V. Bhat. "Ambient light antimicrobial activity of reduced graphene oxide supported metal doped tio2 nanoparticles and their pva based polymer nanocomposite films". Mater Res Bull, 97 (2018), 238-243.

[11] N.M.Viet, N.T.M.Huong, P.T.T.Hoai. "Enhanced photocatalytic decomposition of phenol in wastewater by using La–TiO_2 nanocomposite". Chemosphere. 313(2023), 137605.

[12] P. Ezati, Z. Riahi, J.-W. Rhim, "Carrageenan-based functional films integrated with cuo-doped titanium nanotubes for active food-packaging applications", ACS Sustainable Chem Eng, 9 (28) (2021), 9300-9307.

[13] P. Kaewklin, U. Siripatrawan, A. Suwanagul, Y.S. Lee, "Active packaging from chitosan-titanium dioxide nanocomposite film for prolonging storage life of tomato fruit" International Journal of Biological Macromolecules, 112 (2018), 523-529.

[14] Piyumi Kodithuwakku, Dilushan R. Jayasundara, Imalka Munaweera, Randika Jayasinghe, Tharanga Thoradeniya, Manjula Weerasekera, Pulickel M. Ajayan, Nilwala Kottegoda, "A review on recent developments in structural modification of TiO_2 for food packaging applications", Progress in Solid State Chemistry, Volume 67, September (2022), 100369.

[15] R. Wang, M. Xu, J. Xie, S. Ye, X. Song, "A spherical TiO_2-Bi_2WO_6 composite photocatalyst for visible-light photocatalytic degradation of ethylene", Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp., 602 (2020), ~~Article~~ 125048.

[16] S. Mathew, P. Ganguly, S. Rhatigan, V. Kumaravel, C. Byrne, S.J. Hinder, J. Bartlett, M. Nolan, S.C. "Pillai. Cu-doped TiO_2: visible light assisted photocatalytic antimicrobial activity". Appl Sci, 8 (11) (2018), 2067.

[17] S. Mathew, P. Ganguly, V. Kumaravel, J. Harrison, S.J. Hinder, J. Bartlett, S.C. Pillai, "Effect of chalcogens (S, Se, Te) on the anatase phase stability and photocatalytic antimicrobial activity of TiO_2". Mater Today Proc, 33 (2020), 2458-2464.

[18] S. Tang, Z. Wang, P. Li, W. Li, C. Li, Y. Wang, P.K. Chu, "Degradable and photocatalytic antibacterial au-tio2/sodium alginate nanocomposite films for active food packaging". Nanomaterials, 8 (11) (2018), p. 930.

[19] T.D.Pham, B.K.Lee, "Novel adsorption and photocatalytic oxidation for removal of gaseous toluene by V-doped TiO_2/PU under visible light", J.H.Mater. 300 (2015), 493-503.

[20] T.L. Nguyen, T.H. Pham, N.M.Viet, P.Q. Thang, "R.Rajagopal, R.Sathya, S.H. Jung, T. Kim. Improved photodegradation of antibiotics pollutants in wastewaters by advanced oxidation process based on Ni-doped TiO_2.", Chemosphere, 302 (2022),134837.

[21] V. Siracusa, P. Rocculi, S. Romani, M.D. Rosa, "Biodegradable polymers for food packaging: a review. Trends in Food Science &amp", Technology, 19 (2008), pp. 634-643.

[22] W. Zhang, H. Jiang, J.-W. Rhim, J. Cao, W. Jiang, "Effective strategies of sustained release and retention enhancement of essential oils in active food packaging films/coatings". Food Chemistry, 367 (2022), 130671.

[23] Wanli Zhang, Jong-Whan Rhim, "Titanium dioxide (TiO_2) for the manufacture of multifunctional active food packaging films", Food Packaging and Shelf Life, 31, March (2022), 100806.

[24] World food and agriculture-statistical yearbook 2020. Rome. https://doi.org/10.4060/cb1329en (2020).

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

[26] Z. Noreen, N. Khalid, R. Abbasi, S. Javed, I. Ahmad, H. Bokhari, "Visible light sensitive ag/tio2/graphene composite as a potential coating material for control of campylobacter jejuni". Mater Sci Eng C, 98 (2019), 125-133.

Thông tin liên hệ: **Phạm Thị Thu Hoài**

Điện thoại: 0947485555; E-mail: ptthoai@uneti.edu.vn

Hội đồng trường, Trường Đại học Kinh tế - Kỹ thuật Công nghiệp.